

Technische und ökologische Systemanalyse der Substitution von chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen durch CO₂ bei der Reinigung von Textilien

Kenntnisstandbericht

Einleitung

Zur Zeit werden in der Textilreinigung in Deutschland drei Verfahren mit Lösungsmitteln genutzt. Zum einen handelt es sich um die Reinigung mit Wasser als Lösemittel zusammen mit geeigneten Tensiden als Löseverstärker. Zum anderen wird mit Perchlorethylen (PER) gereinigt. Beim dritten Verfahren erfolgt die Reinigung mit Kohlenwasserstoff – Lösemitteln (KWL). Den größten Anteil hat dabei das PER – Verfahren mit über 60 %. Jeweils ca. 15 % betragen die Anteile der anderen Verfahren (CINET, 2000).

In anderen europäischen Ländern ergeben sich für die einzelnen Verfahren ähnliche Anteile. In den USA überwiegt das PER – Verfahren deutlich mit ca. 80 %. In Japan hingegen werden überwiegend Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel eingesetzt (ca. 75 %). Dabei handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffen um das sogenannte „White spirits“ oder Testbenzine, eine Leichtbenzin-Fraktion mit Siedepunkten im Bereich von 130 – 220 °C und Flammpunkten > 21°C (Roempp, 2000).

Die Anteile der einzelnen Reinigungsverfahren in unterschiedlichen Länder zeigt die Abbildung 1 (nach CINET, 2000)

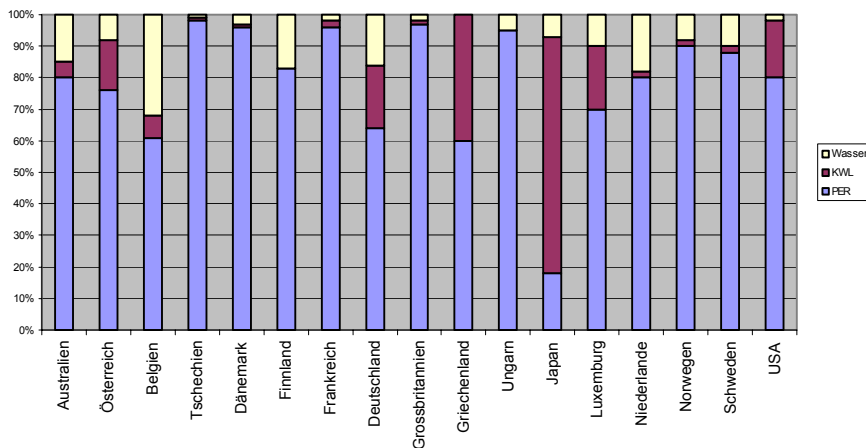


Abbildung 1: Anteile der Reinigungsverfahren in verschiedenen Ländern

Die Kosten für die nichtwässrigen Lösemittel können erheblich variieren. So sind die Preise für Perchlorethylen in der Zeit von August 1999 bis Juni 2000 von ca. 500 DM/t auf ca. 920 DM/t gestiegen (European Chemical News, 2000)

Schon seit einiger Zeit wird für das Perchlorethylen ein Ersatz gesucht. Grund hierfür ist die vermutete Kanzerogenität und die allgemeine Gesundheitsschädlichkeit dieses Lösemittels sowie der mögliche Beitrag von verdunstetem Lösemittel zum Treibhaus - Effekt.

Als neues Lösemittel wird Kohlendioxid propagiert, das unter hohem Druck bis hin zum überkritischen Zustand gute Lösemitteleigenschaften aufweist. Diese guten Löseeigenschaften gelten aber nur für unpolare Substanzen. Für die Auflösung weitgehend polarer Substanzen, die als Bestandteile des Schmutzes an Textilien eine wesentliche Bedeutung haben, müssen zusätzlich geeignete Tenside als Löseverstärker gesucht und entwickelt werden. Für die Möglichkeit der Durchsetzung dieses neuen Lösemittels in der Reinigungspraxis kommt es dabei auch darauf an, dass die offensichtlichen ökologischen Vorteile des CO₂ gegenüber den anderen Lösemitteln nicht dadurch beeinträchtigt werden, dass eher ökologisch bedenkliche Tenside genutzt werden müssen.

Im Entwicklungsprozess für diese Tenside wie auch für die gesamte Technologie ist daher sicher zu stellen, dass die ökologischen Auswirkungen nicht aus dem Blickfeld verschwinden. Hierzu dient unter anderem die ökologische Systemanalyse.

Ein erster Schritt dieser Untersuchungsmethode stellt die Zusammenstellung der bisher bekannten Kenntnisse über die einzelnen Reinigungsverfahren mit ihren unterschiedlichen Lösemitteln dar. Dabei ist das Lösemittel Wasser hier eine Besonderheit. Wasser kann in der Textilreinigung nur für diejenigen Textilien angewendet werden, bei denen keine Beeinträchtigung des zu reinigenden Materials zu befürchten ist. Kann Wasser unbedenklich angewendet werden, so erfolgt die Reinigung heutzutage auch überwiegend mit diesem Lösemittel. Nur wenn Wasser nicht angewendet werden kann, kommen die organischen Lösemittel oder Kohlendioxid in Betracht. Für die angestrebten Untersuchungen kann man sich daher auf den Vergleich der organischen Lösemittel mit Kohlendioxid beschränken.

1. Kohlenwasserstoff – Lösungsmittel (KWL)

In Deutschland werden derzeit überwiegend Isoparaffine eingesetzt. Dabei handelt es sich um Gemische von geradkettigen und verzweigten Aliphaten mit 10 – 14 Kohlenstoff-Atomen pro Molekül. Die Zusammensetzung der beiden wichtigsten Handelsprodukte, die auf dem deutschen Markt Anteile von über 30 % aufweisen, sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Produkt	Hersteller	Zusammensetzung *)	Marktanteil Juni 1996 **)
Shellosol TK	Deutsche Shell-Chemie GmbH, Eschborn	99 % Isoparaffine, n – Paraffine und Cycloaliphaten < 1 %; C-Verteilung ca. 6 % C ₁₀ , 40 % C ₁₁ , 45 % C ₁₂ , 1 % C ₁₃ ; Aromatengehalt 0,0015 %	ca. 36 %
Actrel 3356 D	Deutsch Exxon Chemical GmbH, Köln	95 % Isoparaffine, 5 % Cycloalkane, C-Verteilung : < 1% C ₁₀ , ca. 30 % C ₁₁ , 65 – 70 % C ₁₂ , < 2 % C ₁₃ , ca. 0,2 % C ₁₄ ; Aromatengehalt 0,001 %, n-Alkangehalt < 0,01 %	ca. 44 % zusammen mit Actrel 3363 D und Isopar H

Tabelle 1: Zusammensetzung von KWL – Produkten

*) Forschungsstelle Textilreinigung

**) WFK – Forschungsbericht 1996

Die Flammpunkte der KWL - Verbindungen liegen – zum Teil deutlich – über 55 °C. Sie sind damit weniger problematisch in der Handhabung als das heute noch in Japan überwiegend und in den USA/Canada mit einem Anteil von ca. 15 % genutzte Lösungsmittel „White spirits“, das einen Flammpunkt von 45 °C besitzt. (Mayr et al., 2000)

1.1 Herstellung

Die hier genutzten Isoparaffine werden überwiegend aus der Petrolether – Fraktion (Kohlenstoffatome C₆ – C₁₂) bei der Erdöl-Raffination gewonnen. In mehreren Destillationsschritten werden einzelne Kohlenwasserstoffe abgetrennt und weiter gereinigt.

Die Separierung der verzweigten Isomeren von den n-Alkanen erfolgt mit Hilfe von Molekularsieben oder durch die Bildung von Einschlussverbindungen mit Harnstoff. Als Molekularsieve können in diesem Fall Zeolithe genutzt werden, die

für die n-Alkane durchlässig sind, für die Iso-Verbindungen dagegen eine Sperre darstellen. Bei der Extraktion mit Harnstoff wird die Fähigkeit der Harnstoffmoleküle genutzt, mit den n-Alkanen Einschlußverbindungen zu bilden, während dies für die verzweigten Isomeren nicht der Fall ist.

Die Gewinnung von unterschiedlichen Produkten und Vorprodukten aus der Erdölraffination ist ein Standardprozess, bei dem eine Vielzahl von einzelnen Produkten – auch über weitere Verarbeitungsschritte - erzeugt wird. Eine Zurechnung der mit diesem Prozess verbundenen Umweltbelastungen und Ressourcenverbräuche zu den einzelnen Isoalkanen ist nicht sinnvoll. Zum einen gibt es keine allgemein anerkannte Methode für derartige Zurechnungen zu einzelnen Produkten eines komplexen Produktionsprozesses. Zum anderen ist die Produktmenge der benötigten Isoalkane im Verhältnis zu den anderen Produkten der Erdölraffination hier derart gering, dass ein Anteil der Umweltbelastungen nur sehr gering sein dürfte. Im folgenden wird daher von der Annahme ausgegangen, dass aus der Gewinnung von Alkanen aus Erdöl keine Ressourcenverbräuche und Umweltbelastungen zu berücksichtigen sind.

Anders ist die Gewinnung der benötigten Iso-Verbindungen zu beurteilen. (Noch nicht bekannt!)

1.3 Reinigungsmaschinen

Die in der KWL – Reinigungstechnik eingesetzten Maschinen unterscheiden sich in einigen wesentlichen technischen Merkmalen. Diese Unterschiede resultieren aus den verschiedenen technischen Möglichkeiten, den Forderungen des Umweltschutzes, des Arbeitsschutzes und der Anlagensicherheit zu entsprechen. Man unterscheidet

- nach dem Typ der Maschine

Bei „**dry to dry**“ – Maschinen finden der Reinigungsvorgang und die Trocknung der gereinigten Textilien in der selben Maschine statt.

Bei Umlademaschinen werden die gereinigten Textilien aus der Reinigungsmaschine in eine getrennte Trockeneinrichtung umgeladen.

- nach der Art der Kondensation des Lösungsmittels

Die Kondensation des verdampften Lösungsmittels kann mit Hilfe einer Kältemaschine oder durch Wasserkühlung erfolgen.

- nach der Art der Flottenregeneration

Mit der Schmutzfracht beladene Lösungsmittel können durch fraktionierte Destillation wieder gereinigt werden.

Eine andere Reinigungsmöglichkeit besteht im Einsatz von Filtersystemen. Damit kann eine Verringerung des Energieverbrauchs beim Reinigungsvorgang erreicht werden.

- Nach der Art der Sicherheitstechnik

Bei bestimmten Konzentrationen von KWL in Luft (genauer: KWL – Sauerstoff – Konzentrationen) sind Explosionen möglich. Gefährdete Bereiche sind die Trocknungstrommel und die Destillationseinrichtung. Zur Verhütung können unterschiedliche Maßnahmen ergriffen werden.

Trocknungsbereich: Bei der **Vakuum – Methode** wird die Trockenluft abgesaugt und so die kritische Sauerstoffkonzentration unterschritten. Bei der **Inertisierungsmethode** wird die Trockenluft durch Stickstoff verdrängt, bis der Sauerstoffanteil unterhalb von 6 – 8 % liegt. Eine dritte Möglichkeit besteht in der **Steuerung des KWL - Gehaltes in der Trocknungsluft**. Dies kann durch eine hohe Umwälzgeschwindigkeit der Trockenluft erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, der Trockenluft kontrolliert Wärme zuzuführen und so die Verdampfungsgeschwindigkeit der KWL auf den Textilien zu beeinflussen.

Die Destillation der Lösemittel kann nur im Vakuum erfolgen, da die Siedepunkte der einzelnen KWL – Komponenten über 180 °C liegen. Damit ist schon automatisch eine Explosions- und Brandschutzvorkehrung gegeben.

Die Überwachung der KWL – Sauerstoffkonzentrationen erfolgt heutzutage durch Sensoren, die entsprechende Warnmeldungen abgeben. Bei Überschreiten von zulässigen Werten in der Destillationseinrichtung erfolgt ein Abschalten der Heizelemente.

Nach der Marktübersicht der Forschungsstelle Textilreinigung (Forschungsstelle Textilreinigung, 1997) werden in Deutschland überwiegend dry-to-dry – Maschinen mit Kondensatrückgewinnung durch Kältemaschinen angeboten. Bei der Sicherheitstechnik ist eine leichtes Übergewicht der Vakuumtechnik im Angebot auf dem deutschen Markt festzustellen.

Abmessungen und Gewichte für einige typischen Reinigungsmaschinen können der nachstehenden Tabelle 2 entnommen werden.

Maschinentyp	Beladekapazität [kg]	Höhe [m]	Breite [m]	Tiefe [m]	Gewicht leer [kg]
ECOPRO 915 Firbimatic SpA	15	2,15	1,65	1,5	1450
ECOPRO 925 Firbimatic SpA	25	2,25	2,08	1,752	2110
B-300 Satec GmbH	15	2,28	1,965	1,395	1500
B-700 Satec GmbH	35	2,52	2,27	1,87	2260

Tabelle 2: Abmessungen und Gewichte von Reinigungsmaschinen

1.3 Reinigungsvorgang

Der Reinigungsvorgang und die anschließende Trocknung erfolgen vollautomatisch. Nur bei den Umlademaschinen ist ein manuelles Transportieren des Textiltutes erforderlich.

Für die Reinigung werden elektrische Energie, die Lösemittel und in sehr geringem Maß Hilfsstoffe als Reinigungsverstärker benötigt. Bei diesen Reinigungsverstärkern handelt es sich um Tenside, die die Aufgabe haben, geringe Wassermengen im Lösemittel fein zu verteilen. Je nach Reinigungsverstärker-Typ kann die benötigte Menge zwischen 2 – 5 ml/l Lösemittel betragen.

In geringem Maß fallen Abwässer (im wesentlichen aus dem Feuchtigkeitsgehalt der Textilien sowie der eingesetzten Lösemittel und Hilfsstoffe) und Abfälle (entfernte Schmutzstoffe sowie Flusen und Fasern von den Textilien) an.

Nach dem Trocknen verbleibt auf den Textilien eine geringer Rest des eingesetzten Lösemittels. Ein weiterer geringer Teil des Lösemittels verdunstet während des Reinigungsvorgangs und gelangt in die Umgebungsluft.

Eine Zusammenstellung der eingesetzten Materialien und Energie sowie er Abwässer und Abfälle zeigt die nachstehende Tabelle 3.

Stoffe und Energie	Menge pro Kg Textilien	Einheit
Lösemittel		
Einsatzmenge	22	l
Verbrauch (Differenz zwischen Einsatzmenge und Rückgewinnungsmenge)	14-20	g
Hilfsstoffe		
Einsatzmenge	2 - 5	ml
Elektrische Energie		
ohne Dampfeinsatz	0,5	kWh
mit Dampfeinsatz	0,4	kWh
Dampf (nur bei Maschinen mit Dampf-Beheizung)	0,2	kg
Wasser (Kühlwasser, Dampferzeugung)	4,7	l
Abwasser	0,006	l
Destillationsrückstand	20	ml
Kontaktwasser	50	ml
Abfall (Flusen, Nadelfängerrückstand, Filterrückstand)	15	g

Tabelle 3: Einsatzstoffe, Energieverbrauch und Rückstände bei der Textilreinigung mit KWL (WFK – Forschungsbericht, 1996)

1.4 Entsorgung von verbrauchten Materialien und von Abfällen

Als verbrauchte Materialien kommen im wesentlichen die Rückstände bei der Destillation der Lösemittel in Betracht. Sie werden von den Betrieben in Deutschland, der Schweiz und Österreich zu der Firma Geiss in 89362 Offingen verbracht. Dort werden sie aufgearbeitet. Die Lösemittelreste werden abgetrennt und wieder in den

Wirtschaftskreislauf zurückgeführt. Textilschmutz and -reste werden in einem Drehrohrofen verbrannt. .

Die sehr geringen Mengen an anderen Abfällen werden teilweise dem Hausmüll zugegeben bzw. den Herstellern der Filtereinrichtungen zur Aufarbeitung überlassen.

1.5 Emissionen des Lösemittels

Ein geringer Teil der Lösemittel kann nicht der Wiedergewinnung zugeführt werden, da er zusammen mit anderen Materialien aus der Reinigungsmaschine ausgetragen wird oder beim Öffnen der Reinigungstrommel und bei verschiedenen Tätigkeiten an den Maschinen in die Umgebungsluft entweicht. Insgesamt kann diese Menge 14 – 20 g pro kg gereinigte Textilien betragen (s. Tabelle)

Der überwiegende Anteil des nicht rückführbaren Lösungsmittels wird über den Destillationsrückstand abgegeben. Dabei muss mit einer Menge von ca. 8 g pro kg Textilien gerechnet werden.

Weitere 5 g pro kg Textilien finden sich in verschiedenen Filterrückständen. In die Umgebungsluft werden ca. 4 g abgegeben.

In den gereinigten Textilien befinden sich noch ca. 0,12 g.

Zu vernachlässigen ist der Anteil des Lösungsmittels im Kontaktwasser.

1.6 Lösemittelkonzentrationen in den Räumen der Reinigung und in benachbarten Räumen

Beim Be- und Entladen der Maschinen sowie durch undichte Stellen kann Lösungsmittel in die Umgebungsluft gelangen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der möglichen Belastung von Mitarbeitern der Reinigungsbetriebe in unmittelbarer Nähe der Maschine und den Belastungen von eher unbeteiligten Dritten in benachbarten Räumen und Wohnungen.

1.6.1 Lösemittelkonzentrationen in Reinigungsbetrieben

Messungen haben ergeben, dass die erhöhte Konzentrationen nur während des Entladevorgangs (bzw. Umladevorgangs bei Maschinen mit separatem Trockner) auftreten. Dies gilt aber auch nur für sehr kurze Zeitintervalle von ca. 30-50 Sekunden in unmittelbarer Nähe der Entladeöffnung. Dann können Konzentrationswerte von bis

zu 800 mg/m³ Umgebungsluft auftreten. Deutlich geringere Konzentrationen werden in einer Entfernung von ca. 2 m gemessen. Ungefähr 60 Sekunden nach Öffnung der Maschine wird hier ein Maximum der Konzentration in einer Höhe von 300 mg/m³ während eines Zeitraums von 20 Sekunden gemessen. Danach sinkt die Lösemittelkonzentration drastisch ab. Im zeitlichen Mittel werden in den Reinigungsbetrieben Konzentrationen von deutlich weniger als 10 mg/m³ gemessen.

Messort	Konzentration	Einheit
Zwei Meter neben der Beladetür, bei laufender Maschine	< 20	mg/m ³
Zwei Meter Abstand von der Beladetür, während der Entladung	ca. 30	mg/m ³
Umgebungsluft in der Reinigung bei laufender Maschine	6	mg/m ³
24 Stunden – Mittelwert, Umgebungsluft in der Reinigung	2	mg/m ³
7-Tage – Mittelwert, Umgebungsluft in der Reinigung	1	mg/m ³

Tabelle 4: Lösemittelkonzentrationen in Reinigungsbetrieben (WFK – Forschungsbericht, 1996)

1.6.2 Lösemittelkonzentrationen in benachbarten Räumen und Wohnungen

Messungen von Lösemittelgehalten in der Innenraumluft von Wohnungen unmittelbar neben oder über Chemisch-Reinigungen sind nur selten durchgeführt worden. Aus einer Untersuchung der Senatsverwaltung für Gesundheit und Soziales, Berlin, wurde bekannt (Mayr et al., 2000), dass in Wohnungen der Betreiber von Reinigungen direkt über der Betrieben Gehalte an Lösemittel in einer Konzentration von 2 mg/m³ gemessen wurde. Dieser im Vergleich zur normalen Grundbelastung (< 0,5 mg/m³ entsprechend der Bestimmbarkeitsgrenze von aktiven – d.h. nicht kumulierenden – Messungen) relativ hohe Wert wird auf den häufigen Wechsel zwischen Wohnung und Betrieb durch die Mitglieder der Betreiberfamilie erklärt. Werden die an die Reinigungsbetriebe angrenzenden Wohnungen nicht von Betriebsangehörigen bewohnt, so sind deutlich geringere Konzentrationen zu erwarten.

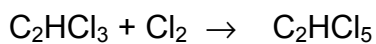
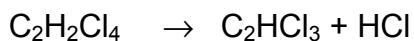
2. Perchlorethylen

2.1 Herstellung

Die industrielle Herstellung von Perchlorethylen kann auf drei Wegen erfolgen

2. 1.1 Aus Acetylen über Trichlorethylen

Das zugehörige Reaktionsschema kann folgendermaßen formuliert werden:



Dieser früher sehr wichtige Prozess hat heute international an Bedeutung verloren. Grund hierfür sind die hohen Gestehungspreise für Acetylen. In Deutschland wird dieser Prozess aber noch häufig angewendet.

2. 1.2 Durch Oxychlorierung von Ethylen oder 1,2-Dichlorethan

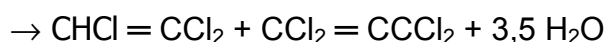
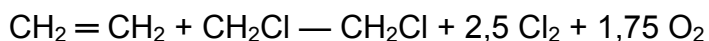
Dieser Prozess hat zwei wesentliche Vorteile.

Zum einen können als Ausgangsmaterialien verschiedene Kohlenwasserstoffe - mehr oder weniger chloriert – genutzt werden. Beispiele sind Ethylen, 1,2 – Dichlorethan oder Chlorethan-, Chlorpropan-Gemische. Damit wird es möglich, Rückstände aus der Produktion anderer Verbindungen – z. B. aus der Vinylchlorid – Produktion – zu nutzen.

Der zweite Vorteil besteht darin, dass im Prozess entstehende Salzsäure praktisch vollständig wieder genutzt wird. Als Reststoff fallen nur geringe Mengen an wässriger Salzsäure an.

Im wesentlichen handelt es sich hier um eine Oxidation der im Prozess eingesetzten Salzsäure zu freiem Chlor und Wasser und anschließender Addition des Chlors an Ethylen.

Summarisch kann die Reaktion folgendermaßen beschrieben werden:



Die Teilreaktionen (Oxidation der Salzsäure und Chlorierung des Ethylen) sind exotherm. Kupferschlorid und Kaliumchlorid auf einer Kieselerde-Oberfläche werden als Katalysator genutzt. Die Reaktion läuft ab bei 420 – 460 °C in einem Wirbelschichtreaktor. Schwerere Nebenprodukte wie Hexachlorethan oder Hexachlorbutadien werden durch Destillation abgetrennt und verbrannt oder deponiert. Leichtere Nebenprodukte (z. B. CCl₄) werden weiterverarbeitet.

Die eingesetzte Menge an Chlor wird zu 90 – 98 % in den entstehenden Produkten Trichlorethylen und Perchlorethylen gebunden.

Verluste des eingesetzten Kohlenstoffs, d.i. die Differenz zwischen eingesetzter Menge an Kohlenstoff und Kohlenstoffmenge in Produkten, betragen zwischen 10 und 15 %. Ein Teil des Kohlenstoffs entweicht als CO₂. Der Rest findet sich in harzähnlichen Rückständen.

2. 1.3 Hochtemperatur-Chlorierung

Auch bei diesem Prozess könne Rückstände aus anderen Produktionsabläufen eingesetzt werden. Im wesentlichen Ethylen und chlorierte C₂-Kohlenwasserstoffe werden als Einsatzmaterialien genutzt.

In Wirbelschicht- oder Festbettreaktoren mit Kieselerde und Aluminiumoxid als Katalysatoren werden die Einsatzmaterialien mit reinem Chlor bei 200 – 500 °C umgesetzt. Nach Abkühlung der Reaktionsprodukte werden die entstandenen Salzsäure und die Nebenprodukte in mehreren Destillationsstufen abgetrennt. Die Chlorierungsreaktionen sind exotherm. Zur Temperaturregelung kann die gleichzeitig stattfindende endotherme Crack-Reaktion des als Nebenprodukt entstehenden Pentachlorethans genutzt werden, indem außerhalb des Prozesses gewonnenes Pentachlorethan zugesetzt wird.

Die eingesetzte Menge an Kohlenstoff wird zu 90 – 92 % in verwertbare Produkte umgewandelt. Für Chlor beträgt diese Relation sogar 95 – 98 %. Verluste entstehen durch die Bildung von höhermolekularen Verbindungen.

2. 1.4 Hoch- und Niederdruck - Chlorolyse

Generell wird unter Chlorolyse die Spaltung von C—H –Bindungen und C—C – Bindungen unter Einwirkung von elementarem Chlor verstanden. Bei den hier genutzten Verfahren werden die Ausgangsstoffe pyrolysiert und gleichzeitig chloriert. Tatsächlich laufen eine Reihe von Crack- und Substitutionsreaktionen ne-

beneinander ab, bis schließlich die thermodynamische stabilsten Verbindungen abgetrennt werden können. Im wesentlichen handelt es sich dabei um Tetrachlorethylen und Tetrachlormethan. Aber auch Hexachlorethan, Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol fallen in einer Menge von zusammen 10 % der Reaktionsprodukte an. Teilweise können diese Nebenprodukte verwertet werden. Höhermolekulare Verbindungen werden in der Regel verbrannt und dienen zur Gewinnung von Salzsäure.

Als Ausgangsstoffe können wiederum reine Substanzen, aber auch vielfältige chlorhaltige Rückstände aus anderen Produktionsschritten der organischen Chemie genutzt werden.

In der **Niederdruck – Chlorolyse**, die heute bevorzugt eingesetzt wird, werden $C_1 - C_3$ – Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterialien genutzt.

Die Reaktionen finden statt in einem Rohr- oder Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen von 600 bis 800 °C und Drücken von 0,2 bis 1 MPa. Sauerstoffhaltige Ausgangsmaterialien müssen vermieden werden, da sonst eine Phosgen – Bildung und des Entstehen von korrosiven Materialien befürchtet werden muss. Bei den Chemischen Werken Hüls ist jedoch ein Prozess entwickelt worden, der auch sauerstoffhaltige Verbindungen zulässt (Ullmann, 2000).

Die Ausgangsmaterialien werden vorgeheizt und zusammen mit gasförmigen Chlor in den Reaktor aus einer Nickel-Legierung (oder aus einem ausgemauertem Kohlenstoffstahl) gebracht. Die heißen Reaktionsgase werden gequenchet, überschüssiges Chlor und entstandene Salzsäure werden über Kopf abgezogen und weiter gereinigt. Die entstandene Quenchflüssigkeit mit den Reaktionsprodukten wird einer mehrfachen Destillation unterworfen. Die Leichtfraktion wird wieder in den Reaktor zurückgeführt. Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethylen werden abgetrennt und weiter gereinigt. Die Schwerfraktion wird weiter behandelt zur Gewinnung von Hexachlorethan und Hexachlorbutadien. Die anderen Anteile der Schwerfraktion werden verbrannt zur Gewinnung von Salzsäure.

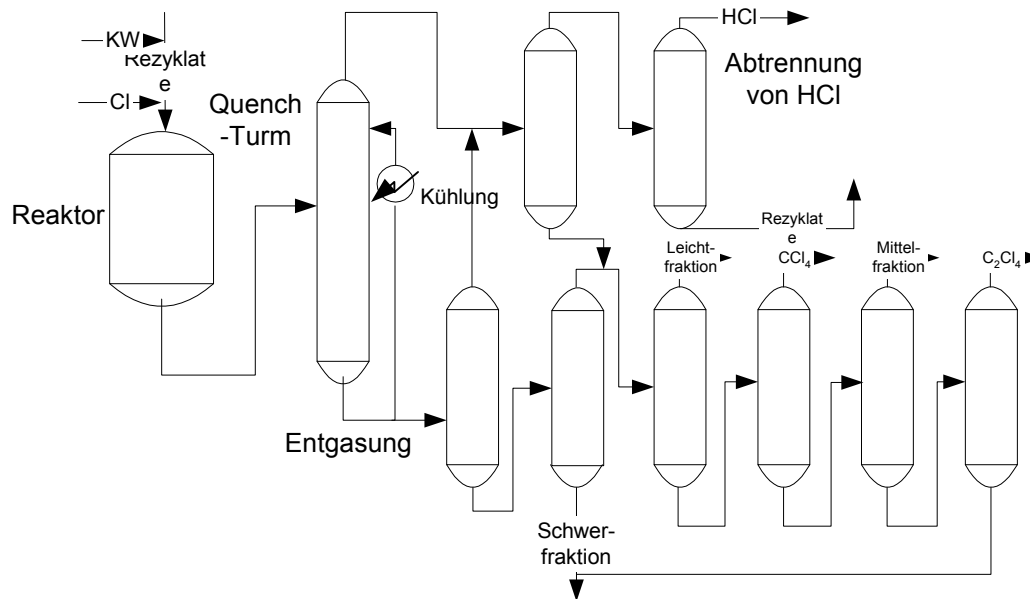


Abbildung 2: Niederdruck – Chlorolyse, Verfahrensschema

Theoretisch können bis zu 95 % des eingesetzten Kohlenstoffs zu Tetrachloräthylen umgesetzt werden. Praktisch werden aber maximal 90 % erreicht. Die restlichen 10 % finden sich in den Nebenprodukten.

Dabei hängen die Anteile der beiden Hauptprodukte (CCl_4 und C_2Cl_4) stark von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien sowie von den detaillierten Reaktionsbedingungen ab.

Bei der **Hochdruck - Chlorolyse** wird kein Katalysator benötigt. Die Reaktionen finden bei Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ und bei Drücken bis zu 20 MPa statt. Eine Anlage wurde von der Firma Hoechst (jetzt AVENTIS) errichtet. Als Einsatzstoffe sollen auch höhermolekulare chlorierte Verbindungen genutzt werden können.

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem Niederdruck-Verfahren werden als nicht besonders bedeutungsvoll eingeschätzt (Ullmann, 2000).

Bezeichnung	Menge	Einheit
Rohstoffe Chlorhaltige Kohlenwasserstoffe Gasförmiges Chlor	ca. 2-5 ca. 0,1	kg kg
Hilfsstoffe Katalysatoren	ca. 0,005	kg
Energie	ca. 5	MJ
Abwasser	0,4	l
Abfälle Höhermolekulare chlorierte Verbindungen	ca.0,02	kg
Nebenprodukte	nicht bekannt	n.b.

Tabelle 5: Einsatzstoffe und Ressourcenverbräuche, sowie Abwässer und Abfälle bei der Herstellung von 1 kg Tetrachlorethylen nach dem Niederdruck - Chlorolyse - Verfahren

2.2 Reinigungsmaschinen

Bei der Reinigung mit Perchlorethylen werden in Deutschland heute überwiegend geschlossene Maschinen mit Rückgewinnung des Lösemittels (ca. 98 % der eingesetzten Maschinen) eingesetzt. Das Lösemittel wird im Kreislauf geführt. Nach dem Reinigungsvorgang wird das mit dem Textilschmutz beladene Lösemittel über eine Destillationsanlage gereinigt.. Die entstehenden Lösemitteldämpfe werden anschließend in einem Kühlaggregat kondensiert. Das Kondensat steht dann für einen weiteren Reinigungsschritt zur Verfügung. Ein Absorptionsfilter nimmt Restgehalte des Lösungsmittels in der Luft auf.

Abmessungen und Gewichte für einige typischen Reinigungsmaschinen können der nachstehenden Tabelle 6 entnommen werden.

Maschinentyp	Beladekapazität [kg]	Höhe [m]	Breite [m]	Tiefe [m]	Gewicht leer [kg]
BÖWE Garment Care Systems Modell P300	15	2,1	1,08 (Slimline) 1,8 (Side-by-side)	2,1 1,36	
BÖWE Garment Care Systems Modell P 564	32	2,63	3,21	1,89	
RENZACCI Model 380	17	1,97	1,78	1,3	1233
RENZACCI Model 880	29,5	2,63	2,6	1,74	2786

Tabelle 6: Abmessungen und Gewichte von Reinigungsmaschinen

2.3 Reinigungsvorgang

Die Reinigung erfolgt vollautomatisch in den geschlossenen Maschinen.

Mit dem gereinigten Textilgut werden ca. 0,5 % des Lösungsmittels (bezogen auf das Textilgewicht) ausgetragen. In dem anschließenden Bügelvorgang wird das Lösemittel zu über 95 % ausgetrieben.

Bei der Lösemittelrückgewinnung in der Maschine entsteht eine geringe Menge Kontaktwasser (ca. 0,02 – 0,04 l pro kg Textilgut) mit einem Gehalt an Perchloräthylen von bis zu 0,5 mg pro Liter.

Als Abfall fällt der Rückstand bei der Lösemitteldestillation in der Maschine an. Darin sind enthalten die festen Schmutzanteile (Pigmentschmutz), Flusen, Faserabrieb, Reinigungsverstärker zusammen mit gelösten flüssigen Schmutzarten, Filterpulver und nicht austreibbare Lösemittel. Pro kg gereinigte Ware muss mit einer Menge von 10 – 30 g gerechnet werden.

Eine Zusammenstellung der eingesetzten Materialien und Energie sowie der Abwässer und Abfälle zeigt die nachstehende Tabelle 7.

Stoffe und Energie	Menge pro Kg Textilien	Einheit
Lösemittel	ca. 23	l
Einsatzmenge Verbrauch (Differenz zwischen Einsatzmenge und Rückgewinnungsmenge)	10-15	g
Hilfsstoffe (Reinigungsverstärker) Einsatzmenge	2 - 5	ml
Elektrische Energie	0,54	kWh
Dampf (als Energie)	0,34	kWh
Wasser (Kühlwasser, Dampferzeugung)		l
Abwasser	0,055	l
Destillationsrückstand	10 - 30	g

Tabelle 7: Einsatzstoffe, Energieverbrauch und Rückstände bei der Textilreinigung mit Perchlorethylen

2.4 Entsorgung von verbrauchten Materialien und von Abfällen

Die Destillationsrückstände werden - ähnlich wie im Fall der KWL – Maschinen – von Betrieben in Deutschland, Österreich und der Schweiz zu der Firma Geiss in 89362 Offingen verbracht. Dort werden sie (noch nachfragen!).

2.5 Emissionen des Lösemittels

Sehr geringe Mengen des Lösemittels werden über den Abluftpfad (Reinigung des Absorptionsfilters) ausgetragen (ca.2g pro kg gereinigtes Textilgut).

Mit dem Destillationsrückstand wird ein weiterer Teil des Lösungsmittels ausgetragen. Dieser kann ca.3 g pro kg gereinigtes Textilgut betragen.

Geringe Mengen verbleiben im Textilgut und werden beim Bügeln ausgetrieben (s. 2.3). Auch im Kontaktwasser können weitere geringe Mengen abgegeben werden (s. 2.3).

2.6 Lösemittelkonzentrationen in den Räumen der Reinigung und in benachbarten Räumen

Ähnlich wie bei den KWL – Maschinen kann beim Be- und Entladen sowie durch undichte Stellen Lösungsmittel in die Umgebungsluft gelangen. Wieder ist zu unterscheiden zwischen der möglichen Belastung von Mitarbeitern der Reinigungsbetriebe in unmittelbarer Nähe der Maschine und den Belastungen von eher unbeteiligten Dritten in benachbarten Räumen und Wohnungen.

2.6.1 Lösemittelkonzentrationen in Reinigungsbetrieben

Für Perchlorethylen gilt in Deutschland ein MAK - Wert von 50 ppm, d.h. 345 mg/m³ (BUA, 1994). Nach der American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) ist eine mittlere Exposition von 25 ppm (Mittelwert über 8 Stunden) und eine kurzfristige Exposition (15 Minuten) von 100 ppm zulässig. (HSIA, 2000). Die amerikanische Occupational Safety and Health Administration (OSHA) verlangt eine maximale Arbeitsplatz-Konzentration von 100 ppm (mittlere Konzentration in 8 Stunden) bzw. 200 ppm (acceptable ceiling) und 300 ppm (acceptable maximum peak) (HSIA, 2000).

In einer Untersuchung in amerikanischen Reinigungsbetrieben, die alle dry-to-dry – Maschinen mit Kühlaggregate für die Lösemittelabscheidung benutzen, wurden PER – Konzentrationen von 10 – 50 mg/m³ gemessen (Garetano und Gochfield, 2000). Bei älteren Messungen in europäischen Ländern wurden Werte zwischen 35 und 350 mg/m³ gefunden (EU Existing Chemicals Programme, 1996, WHO International Agency for Research on Cancer, 1995). Es ist aber zu erwarten, dass mit den derzeitig betriebenen Anlagen die Konzentrationswerte deutlich unter 200 mg/m³ liegen werden (Buch Umweltmanagement).

2.6.2 Lösemittelkonzentrationen in benachbarten Räumen und Wohnungen

Die Exposition der Bevölkerung in der Nähe von Reinigungsbetrieben wird als sehr viel kritischer angesehen. Es wird argumentiert, dass diese Anwohner einer Dauerbelastung unterliegen. Hinzu kommt, dass in dieser Bevölkerung alle Altersgruppen vertreten sind. Auch gibt es Hinweise, dass bei geringen PER-Konzentrationen, die vom Körper aufgenommen werden, die relative metabolisierte Konzentration höher ist. Dies ist deswegen von Bedeutung, weil einzelne Abbauprodukte von PER im Körper die eigentlich toxischen Verbindungen darstellen (Garetano und Gochfield, 2000).

Untersuchungen über die Auswirkungen von geringen, aber über einen längeren Zeitraum andauernden Expositionen sind nur wenig durchgeführt worden. In einer Studie von Altmann et al. (Altmann et al, 1995) wurden schon Gesundheitseffekte bei Belastungen von 5 mg/m^3 über einen Zeitraum von 10 Jahren gefunden.

In amerikanischen Untersuchungen wurden ca. 2 mg/m^3 in der Umgebungsluft von Wohnungen in unmittelbarer Nähe von Chemisch-Reinigungen gefunden (Garetano und Gochfield, 2000).

Als Zielwert für die maximal zulässige Belastung in der Umgebungsluft für die normale Bevölkerung ist in New York eine Konzentration von $0,1 \text{ mg/m}^3$ festgelegt worden. Maßnahmen zur Verringerung der Belastung müssen ab einer Konzentration von 1 mg/m^3 ergriffen werden (Garetano und Gochfield, 2000). Ähnliche Werte für die Unbedenklichkeitsschwelle sind auch von der amerikanischen EPA und der Agency for Toxic Substances Disease Registry festgelegt worden (Garetano und Gochfield, 2000).

3 Kohlendioxid als Lösungsmittel

3.1 Gewinnung von CO₂

Die industrielle Herstellung von Kohlendioxid erfolgt auf unterschiedliche Weise. In der Regel werden industrielle Prozesse genutzt, bei denen CO₂ freigesetzt wird. Beispiele sind die verschiedenen Verbrennungsprozesse, das Brennen von Kalk (Nutzung von CO₂ zur Soda-Herstellung), die Herstellung von Bier (pro Hektoliter Bier entstehen ca. 1,3 kg CO₂ (Römpp, 2000)), die Herstellung von Brot und Backwaren in Großbäckereien und andere mehr. In der Industrie werden am häufigsten die Verbrennungsgase von Generatorgas genutzt, die ca. 16 – 18 % CO₂ enthalten.

Das roh erhaltene Gas wird in unterschiedlichen Waschverfahren von Staub und Schwefeldioxid befreit. Anschließend wird es in einer Absorptionslösung als eine leicht spaltbare Verbindung gebunden (z. B. als Alkalikarbonate oder als Alkanolamine). Eine andere Möglichkeit der Abtrennung besteht in der Lösung in einem geeigneten Lösemittel wie Methanol, N-Methylpyrrolidon, Propylencarbonat oder ähnlichem. Aus diesen Zwischenverbindungen oder Lösungen kann es leicht in relativ reiner Form zurückgewonnen werden. Für die Nutzung in der Nahrungsmittelindustrie ist häufig noch eine Feinreinigung mit Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder mit Aktivkohle erforderlich (Römpp, 2000).

Neben der Nutzung von Abgasen von Industrieprozessen kommen auch natürliche Vorkommen als Rohstoffquellen in Betracht. So strömt aus der Hundsgrotte von Neapel die Luft mit einem CO₂ – Gehalt von ca. 70 % (Römpp, 2000). Auch in anderen Gegenden der Welt ist die Bodenluft eine geeignete Rohstoffquelle. In anderen Fällen werden durch besondere Bohrungen geeignete Quellen erschlossen. In Mexiko lieferte eine derartige Quelle täglich 247 000 m³ Kohlendioxid (Römpp, 2000). Auch aus den verschiedenen Mineralwässern kann CO₂ gewonnen werden.

Nicht weiter betrachtet werden hier als mögliche Rohstoffquellen die vielfältigen in der Natur ablaufenden Prozesse, bei denen CO₂ freigesetzt oder gebunden wird. Dazu gehören die Atmung von Menschen und Tieren, die Prozesse der Faulung von organischem Material sowie die Bindung von CO₂ in Pflanzen, die

Verwitterung von Gesteinen, die Freisetzung von CO₂ aus Gewässern und Meeren oder ähnliche Prozesse mehr. Diese Prozesse sind – was den reinen Mengenumsatz betrifft - um ein vielfaches bedeutender als die genannten Industrieprozesse wie auch die Nutzung von Gasen aus Bohrquellen. Für diese Prozesse ist allerdings charakteristisch, dass sich CO₂ – Freisetzungen und Fixierungen in anorganischen oder organischen Materialien im langfristigen Gleichgewicht befinden.

Das auf dem deutschen Markt angebotene Kohlendioxid stammt zu großen Teilen von Prozessen der Großchemie. Im einzelnen lässt sich die Herkunft nur pauschal angeben, da sich die einzelnen Prozesse aufgrund vielfältiger Anpassungen an Markt- und Rohstoffgegebenheiten erheblich ändern können. Weiterhin werden natürliche Quellen genutzt. Eine wesentliche Rohstoffquelle ist eine Bohrung der Firma Linde in Ungarn.

3.1.1 Aufbereitung von Kohlendioxid

(noch nicht bekannt)

3.2 Reinigungsmaschinen

Reinigungsmaschinen, die Kohlendioxid als Lösemittel nutzen, befinden sich in Deutschland noch im Entwicklungsstadium. Auch in anderen Ländern gibt es noch keine ausgereiften Anlagen, von denen sich spezifische Eigenschaften für die hier benötigte Maschinenteknologie ablesen lassen könnten.

Im folgenden werden daher die derzeit bekannten Parameter für die Entwicklung einer Pilot – Maschine herangezogen. Im einzelnen ist der derzeitige Stand der Maschinenentwicklung in Berichten des Textilforschungszentrums Hohensteiner Institute (Hohensteiner Institute, 1999 und 2000) enthalten.

Die derzeitige Pilot – Maschine ist auf eine Reinigungskapazität von 12 – 15 kg Trockenwäsche ausgelegt. Die Reinigungsflotte beträgt ca. 75 kg Flüssig – CO₂. Es wird damit gerechnet dass Reinigungsverstärker in einer Menge von 0,5 bis 5 % der Reinigungsflotte benötigt werden. Die Arbeitstemperaturbereich wird zwischen 10 und 20 °C angenommen. Der Arbeitsdruck wird zwischen 50 und 60 bar betragen. Mit zwischen 0,3 kg und 1kg CO₂ Verlust pro kg zu reinigenden Textilien muss nach einer ersten Schätzung gerechnet werden.

Das Trommelvolumen wird zwischen 15 und 180 l betragen. Die Füllhöhe wird ca. ein Drittel betragen. Für das Flottenverhältnis wird ein Werte von 5:1 angenommen.

Mit Textilschmutz beladenes Lösemittel wird zur Reinigung destilliert. Als Destillationstemperatur wird ein Wert von 15 °C angestrebt.

Derzeit beträgt das Volumen der Pilotanlage noch ca. 10 m³. Für eine Prototyp-Maschine wird ein Wert von 5 m³ angestrebt.

Der Bedarf an elektrischer Energie für die Kälteerzeugung wird bei ca. 1-1,5kWh pro kg Textilgut betragen. Er dürfte daher bei ungefähr einem Drittel des entsprechenden Bedarfs herkömmlicher Maschinen liegen. Für die Trocknung des Textilgutes nach der Reinigung wird etwa die Hälfte des Energiebedarfs herkömmliche Maschinen benötigt.

Eine Zusammenstellung bisher bekannter Daten von der Pilot-Maschine zeigt die Tabelle 8.

Merkmal	Zahlenwert	Einheit
Reinigungskapazität	12 - 15	kg
Reinigungsflotte (Flüssig – CO ₂)	75	kg
Arbeitstemperatur	10 - 20	°C
Arbeitsdruck	50 - 60	bar
CO ₂ – Verlust pro kg zu reinigendes Textilgut	0,3 - 1	kg
Trommelvolumen	150 – 180	l
Flottenverhältnis	5 : 1	
Gesamtenergiebedarf	2,5 - 3	kWh
Volumen der Pilot-Maschine	10	m ³

Tabelle 8: Zusammenstellung bisher bekannter Daten einer Pilot - Reinigungs-
maschine

3.3 Reinigungsvorgang

(noch nichts bekannt)

3.4 Entsorgung verbrauchter Materialien

Genauere Untersuchungen fehlen naturgemäß noch. Es ist aber zu erwarten, dass die Rückstände (im wesentlichen Textilschmutz und Reinigungsverstärker) verbrannt werden. Die Umweltbelastungen dürften daher sehr gering ausfallen.

4. Umweltbezogene Wirkungsanalyse

Nach der Zusammenstellung der bisher bekannten Kenntnisse über die zu betrachtenden Reinigungsverfahren, über deren Verbräuche an Energie, Roh- und Hilfsstoffen sowie über deren Emissionen, Abwässer und Abfälle bei der Reinigung sind in einem weiteren Schritt die hierdurch bedingten Wirkungen auf die Umwelt abzuschätzen.

Theoretisch kann eine Vielzahl von unterschiedlichen Einzel-Wirkungen berücksichtigt werden. Beispiele können sein: Auswirkungen auf das Klima, Auswirkungen auf die Qualität von Oberflächengewässern, Auswirkungen auf die Lebensgemeinschaften an Gewässerufeln, Auswirkungen auf die Fertilität von bestimmten Vogelarten und vieles anderes mehr. In Deutschland (und auch auf der europäischen Ebene) wurde eine Verfahren entwickelt, welche Wirkungsbereiche für die Ermöglichung von Produkt – und Verfahrensvergleichen mindestens berücksichtigt werden müssen. In Zusammenarbeit mit dem Deutschen Ausschuss für Industrienormung (DIN) hat das Umweltbundesamt folgende Kategorien festgelegt (Umweltbundesamt, 2000):

- Treibhauseffekt
- Abbau des stratosphärischen Ozons
- Photochemische Oxidantienbildung
- Eutrophierung
- Versauerung
- Beanspruchung fossiler Ressourcen
- Naturraumbeanspruchung
- Direkte Gesundheitsschädigung
- Direkte Schädigung von Ökosystemen

Für jede dieser Wirkungskategorien sind geeignete Indikatoren festzustellen. Dabei handelt es sich um eine oder mehrere Größen, die sich aus den Daten der Sachbilanz berechnen lassen. So wird z. B. für den Treibhauseffekt häufig die Gesamtemission an CO₂ als Indikator genommen. Dies ist dann als ausreichend

anzusehen, wenn keine weiteren Gase, die möglicherweise auch zum Treibhauseffekt beitragen können, emittiert werden. Im anderen Fall wären diese anderen Gase auch mit ihrem Potential zu berücksichtigen.

Treibhauseffekt:

Emissionen, die zum Treibhauseffekt beitragen können, sind bei den KWL – und PER – Verfahren nur für den Bereich der Erzeugung von elektrischer Energie und bei Transporten zu berücksichtigen. Sie dürften für beide Verfahren in der gleichen Größenordnung liegen und - absolut gesehen relativ gering sein. Das gleiche gilt für die Emissionen aus der Energiebereitstellung und Transporte beim CO₂ – Verfahren.

Für die Beurteilung der CO₂ – Emissionen bei der Reinigung mit Kohlendioxid kann eine kleine Abschätzung weiterhelfen. Unterstellt man, dass pro kg zu reinigendes Textilgut 1 kg CO₂ freigesetzt wird, so ist dies mit den CO₂ – Emissionen bei der Erzeugung von elektrischer Energie zu vergleichen. Nimmt man nun an, dass die elektrische Energie durch Verbrennung von Kohle (100 % Kohlenstoff) mit einem Heizwert von 12 000 kJ/kg und bei einem Umwandlungswirkungsgrad von 30 % gewonnen wird, so ergibt sich für die Kilowattstunde eine CO₂ – Erzeugung von ca. 3 kg. Der Bedarf an elektrischer Energie bei den KWL- und bei den PER – Maschinen liegt in der Größenordnung von einer halben Kilowattstunde. Hinzu kommt noch ein Bedarf an Dampf, der mit einem etwas geringeren Ausstoß an CO₂ erzeugt werden kann. Insgesamt muss man aber wohl mit einer Erhöhung der CO₂ – Emissionen um ca. 50 % im Vergleich zu den Verfahren mit organischen Lösemitteln rechnen.

Abbau des stratosphärischen Ozons

Ein Beitrag zum Ozonabbau kann für die hier zu vergleichenden Verfahren nur vom Einsatz von PER herrühren. Generell wird davon ausgegangen, dass die an Chemisch-Reinigungen verkaufte Lösemittel-Menge zu ca. 65 - 70 % an die Atmosphäre abgegeben wird (BUA, 1994). Für 1998 würde dies bedeuten, dass durch die Textilreinigung mit PER in Westeuropa ungefähr 50 000 t PER in die Atmosphäre gelangt sind (ESCA, 2000). Verglichen mit dem Wert von 60 000 –

64 000 t, die 1991 allein im Zusammenhang mit der Textilreinigung Deutschland emittiert wurden, ist ein deutlicher Rückgang festzustellen.

PER wird in der Atmosphäre fotochemisch abgebaut. An dem Abbau sind OH – Radikale beteiligt. In Abhängigkeit von der OH-Radikalkonzentration, der Temperatur und der Belichtungsintensität werden Halbwertszeiten von 16 bis 160 Tagen berechnet (BUA, 1994). Nach anderen Angaben wird PER in 5 –6 Monaten in der Atmosphäre abgebaut (ESCA, 2000). PER ist nicht in der Liste der wichtigsten für den Ozonabbau verantwortlichen Substanzen aufgeführt, deren weitere Nutzung nach dem „Montrealer Protokoll“ in Zukunft auslaufen soll. Der Beitrag von PER zum stratosphärischen Ozonabbau ist daher zu vernachlässigen.

Photochemische Oxidantienbildung

Auch der Beitrag von PER zur Ozonerzeugung in der Troposphäre wird als gering betrachtet (ESCA, 2000).

Eutrophierung

Die in den KWL eingesetzten Kohlenwasserstoffe sowie PER sind keine Pflanzennährstoffe. Nur sehr geringe Konzentrationen dieser Stoffe wurden in Oberflächengewässern gefunden (BUA, 1994). Damit tragen diese Lösemittel nicht zur Gewässereutrophierung bei.

Versauerung

Nur die Nutzung von PER kann zur Versauerung beitragen. PER wird an bei Einwirkung von Licht und Wasser durch den Sauerstoff der Luft oxidiert. Primäre Oxidationsprodukte sind Tetrachlorethenepoxid und Trichloracetylchlorid. Bei höheren Temperaturen ($> 150\text{ °C}$) bildet sich direkt HCl und Phosgen. Man muss davon ausgehen, dass die gesamte Chlorfracht, die in die Luft emittiert wird, sich letztlich am Boden oder in den Oberflächengewässern wiederfindet.

In Wasser wird PER in nennenswertem Maß nur unter anaeroben Bedingungen abgebaut. Adaptierte Mikroorganismen können das Lösemittel nach einer Adaptionsdauer von 19 Tagen in zwei Tagen vollständig umwandeln. Dies bedeutet, dass auch in das Grundwasser gelangte Mengen abgebaut werden. Je nach den

dortigen Gegebenheiten kann dies aber auch Jahre in Anspruch nehmen (BUA, 1994).

Eine Möglichkeit des aeroben Abbaus in Wasser ist nicht bekannt geworden. Damit wird es unwahrscheinlich, dass der Beitrag von PER zur Versauerung direkt beobachtet werden kann.

In Oberflächengewässern sind aber nur sehr geringe Konzentrationen an PER gemessen worden. Untersuchungen in den 80iger Jahren haben zu Werten von 0,01 – 0,15 µg/l im Ozean und in den Küstengewässern geführt. In den Flüssen wurden seinerzeit 0,5 – 1,5 µg/l PER gemessen. In einzelnen Fällen betragen die Werte sogar 1300 µg/l (BUA, 1994). Eine Studie von EUROCHLOR aus den 90iger Jahren belegt, dass die PER-Konzentrationen in der Nordsee im Bereich von 0,01 – 0,4 µg/l liegen. In europäischen Flüssen, die in die Nordsee abfließen, liegen die Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,9 µg/l (EUROCHLOR, 1997). Angesichts der geringen Mengen an PER in den Gewässern und unter Berücksichtigung des nicht vorhandenen aeroben Abbaus (ein hydrolytischer Abbau ist bei den gegebenen physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht gegeben) ist ein nennenswerter Beitrag von PER zu Gewässerversauerung nicht zu befürchten.

Beanspruchung fossiler Ressourcen

Fossile Ressourcen werden allenfalls von den KWL beansprucht, da sie aus Erdöl gewinnen werden. Allerdings ist die benötigte Erdölmenge außerordentlich gering, wenn man als Vergleich die Herstellung von Motor-Treibstoffen heranzieht. Zudem werden bei der Gewinnung der Isoparaffine auch noch andere Kuppelprodukte erzeugt, was eine Zurechnung der benötigten Erdölmenge zu einem einzigen Produkt ohnehin problematisch erscheinen lässt.

PER kann aus chlorhaltigen Nebenprodukten der chemischen Industrie erzeugt werden. Es ist von daher ein willkommenes Produkt, das einen Beitrag zur sinnvollen Nutzung ansonsten nur als Abfall zu entsorgender chlororganischer Verbindungen leisten kann.

Auch Kohlendioxid kann im wesentlichen als Abfallprodukt aus verschiedenen chemischen Prozessen gewonnen werden. Die Nutzung von natürlichen CO₂ – Vorkommen ist geschieht derzeit vor allem aus wirtschaftlichen Gründen. Eine Verringerung der Ressourcen ist nicht zu befürchten.

Naturraumbeanspruchung

Weder die Anlagen zur Herstellung der Lösemittel noch die eigentlichen Reinigungsbetriebe beanspruchen den Naturraum in einem besonders bemerkenswertem Maß. Dies gilt auch für die erforderliche Transportprozesse wie auch für die Entsorgung von Abwässern und Abfällen.

Direkte Gesundheitsschädigung

Von dem Einsatz von KWL sind keine direkten Gesundheitsschäden zu erwarten. Prinzipiell können KWL bei hohen Expositionen gesundheitsschädlich sein. Insbesondere dürfen die Lösemittel nicht auf die Schleimhäute, Augen, Mund und Nase gelangen. Die KWL lösen Fett und können daher den Schutzfilm der Haut zerstören. Die Einhaltung der Arbeitsvorschriften und eigentlich selbstverständlicher hygienischer Regeln ist daher unbedingt erforderlich.

Für die KWL existiert kein MAK – Wert. Nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) soll zur Zeit in Chemisch-Reinigungen ein Grenzwert von 350 ml/m³ (d.h. abhängig von der Gasdichte der KWL ca. 2200 mg/m³) als Schichtmittelwert nicht überschritten werden. Messungen in einzelnen Betrieben haben ergeben, dass eine derartige Konzentration nur für die kurze Zeit der Öffnung von Maschinen erreicht wird. Langzeitmessungen ergaben einen KWL – Gehalt von maximal 30 mg/m³ in einer Bügelei. Gemessene Konzentrationen an anderen Orten in den Betrieben liegen deutlich darunter (WFK – Forschungsbericht, 1996).

Die gesundheitsgefährdenden Eigenschaften von PER sind hinlänglich bekannt. Einen guten Überblick bietet der Stoffbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe (BUA, 1993). Unklar ist allerdings, welche Konzentrationen am Arbeitsplatz und in der unmittelbaren Wohnumgebung bei langfristiger Exposition Gesundheitseffekte hervorrufen können. Die Gesetzgebung für die maximal zu-

lässigen Konzentrationen orientiert sich hier eher an Vorsorgegesichtspunkten als an zweifelsfrei erwiesenen Gefährlichkeitstatbeständen. Weiterhin gibt es bisher noch keinen Beweis für die Cancerogenität beim Menschen, obwohl diese Auswirkung bei unterschiedlichen Tierarten schon nachgewiesen ist (ECSA, 2000). Allgemein wird die Ansicht vertreten, dass die Einhaltung der geltenden Vorschriften einer Gefährdung der Beschäftigten in den Reinigungsbetrieben und der unmittelbar benachbarten Wohnbevölkerung verhindert (Zitat Schweizer Untersuchung).

Von dem Gebrauch des Lösemittels CO₂ sind keine direkten Gesundheitsschädigungen zu erwarten.

Direkte Schädigung von Ökosystemen

Von den KWL gehen nach dem derzeitigen Kenntnisstand keine Gefährdungen für Ökosysteme aus. Nach Meinung des Umweltbundesamts wird keine akute Toxizität für Wasserorganismen erwartet (Umweltbundesamt, 1996). In Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe sind die Lösemittel fast vollständig (ca. 98 %) abbaubar (WFK – Forschungsbericht, 1996).

Bei PER sind die ökotoxischen Wirkungen schon relativ gut untersucht. Einen guten Überblick bietet wiederum der schon erwähnte Stoffbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe (BUA, 1994). Danach sind eine Reihe von Schädigungen in aquatischen Systemen auch bei PER-Konzentrationen im Bereich von weniger als 1 mg/l zu erwarten. Bemerkenswert ist der Hinweis, dass generell höhere Konzentrationen erforderlich sind, wenn die gleichen Schädigungen im Laborversuch beobachtet werden sollen, die schon zuvor unter den natürlichen Lebensbedingungen beobachtet wurden. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Reihe von Kombinationswirkungen oder Einflüsse von Umgebungs-konstellationen noch nicht hinreichend vollständig erforscht sind.

Keine besonderen Schädigungen sind von dem Lösemittel CO₂ zu erwarten.

Einen Überblick über die bisher bekannt gewordenen Umweltauswirkungen zeigt die Tabelle :

Auswirkung	KWL	PER	CO₂
Treibhauseffekt	sehr gering	sehr gering	gering
Abbau des stratosphärischen Ozons	vernachlässigbar	vernachlässigbar	vernachlässigbar
Photochemische Oxidantienbildung	vernachlässigbar	vernachlässigbar	vernachlässigbar
Eutrophierung	vernachlässigbar	vernachlässigbar	vernachlässigbar
Versauerung	vernachlässigbar	sehr gering	vernachlässigbar
Beanspruchung fossiler Ressourcen	vernachlässigbar	willkommene Chlorsenke	vernachlässigbar
Naturraumbeanspruchung	nicht bedeutend	nicht bedeutend	nicht bedeutend
Direkte Gesundheitsschädigung	unerheblich	wesentlich	unerheblich
Direkte Schädigung von Ökosystemen	unerheblich	wesentlich	unerheblich

Tabelle 9: Umweltauswirkungen der Herstellung und Nutzung verschiedener Lösemittel

Die bisher bekannt gewordenen Kenntnisse über Umweltauswirkungen lassen vermuten, dass sehr bedeutende Unterschiede bei diesen Auswirkungen der Nutzung der drei Lösemittel nicht zu erwarten sind. Derzeit laufende Untersuchungen zu Langzeitauswirkungen könnten hier allerdings noch neue Gesichtspunkte liefern. Insbesondere bei der CO₂ – Technologie ist noch nicht geklärt, inwieweit die erforderlichen Reinigungsverstärker noch neue Erkenntnisse liefern werden.

5. Weiteres Untersuchungsprogramm

Die Untersuchung der Umweltauswirkungen spielt für die Beurteilung von Produkt- und Verfahrensalternativen eine wesentliche Rolle. Umweltverträglichkeit ist dasjenige Kriterium, das seit den Anfängen der Umweltbewegung in der neueren Geschichte Deutschlands neben den traditionellen Kriterien wie verbesserte Wirtschaftlichkeit, bessere technische Eigenschaften, Einsparung teurer Ressourcen und ähnlichem erfüllt sein muss. Spätestens seit dem Beginn der Diskussion um die dauerhaft umweltgerechte Entwicklung (sustainable development) seit dem Ende der 70iger Jahre ist die Erkenntnis gewachsen, dass weitere Gesichtspunkte bei der Diskussion um Alternativen in der technischen Entwicklung (und selbstverständlich auch in anderen Bereichen) eine Rolle spielen müssen.

Der von den äußeren Randbedingungen abstrahierende Vergleich technischer Alternativen ist zudem nicht als alleinige Grundlage für Investitionsentscheidungen ausreichend. Technische Verfahren werden in einem Umfeld angewendet, in dem schon bereits bestehende Techniken genutzt werden, in dem sich eine wirtschaftliche und organisatorische Struktur von Betrieben der Technikanwender herausgebildet hat, in dem die nach technischen Dienstleistungen nachfragende Bevölkerung eine Einstellung zu angebotenen Techniken gewonnen hat und ähnliches mehr. Neue Techniken treffen damit auf ein Geflecht unterschiedlichster Zusammenhänge und Verbindungen. Beeinflussungen dieses Verbindungsgeflechts zählen damit zu weiteren wichtigen Auswirkungen, deren Erwünschtheit, Grad der Unvermeidlichkeit oder deren Notwendigkeit der Vermeidung untersucht und beurteilt werden müssen.

Im Rahmen der Ökologische Systemanalyse muss zunächst versucht werden, derartige relevante Auswirkungsbereiche zu identifizieren. Dabei gibt es keine einfache, vorgegebene Strategie, welche Bereiche sinnvoll sein werden. Die Einschätzung der Relevanz ist eher das Ergebnis eines Diskussionsprozesses der an dem Forschungsprojekt Beteiligten sowie von möglichen Anwendern der neuen Technik. Sicher werden aber die folgenden Themen dazu gehören, die auch Gegenstand der weiteren Arbeiten im Bereich der Systemanalyse sein werden:

Wirtschaftliche Fragen

Die Beschaffung einer neuen Reinigungsmaschine stellt für die betroffenen Betriebe eine erhebliche Investition dar. Sie wird daher in der Regel erst dann erfolgen, wenn diese Beschaffung aus den unterschiedlichsten Gründen unumgänglich ist oder einen deutlichen Sprung in der Rentabilität der Betriebe verspricht. Für die Beurteilung der Möglichkeit, eine neue Technologie auf dem Markt einzuführen, sind daher Informationen über die wirtschaftliche Situation der Betriebe sowie des zugehörigen Umfelds von erheblicher Bedeutung. Zu diesen benötigten Informationen gehören:

- Struktur der Reinigungsbetriebe
- Ersatzbedarf an Reinigungsmaschinen
- Wirtschaftlichkeit der Reinigung, Kostenfaktoren
- Abhängigkeit von Weltmarktpreisen für einzelne Roh- und Hilfsstoffe

Unter anderem kann aus einer Analyse der wirtschaftlichen Situation geschlossen werden, dass umfangreiche Fördermaßnahmen für die Betriebe erforderlich sind, wenn erwartete ökologische Vorteile neuer Verfahren in relativ kurzen Zeiträumen sich auswirken sollen.

Administrative Rahmenbedingungen

Die Nutzung von Technik erfolgt heutzutage unter Berücksichtigung einer Reihe von gesetzlichen und administrativen Vorschriften. Dabei kann es sich um Regelungen über die Ausgestaltung von Arbeitsplätzen handeln, um Vorschriften zu Schutz von Beschäftigten in den Betrieben, Gebote zur Verhütung von Unfällen, Vorschriften zum Umweltschutz und Verbraucherschutz und vieles anderes mehr. Nationale Regelungen werden durch Vorschriften auf europäischer Ebene ergänzt.

Die Entwicklung dieser rechtlichen Rahmenbedingungen ist für die Möglichkeit der Nutzung neuer Technik bedeutsam. Zum anderen kann neue Technik aber auch die Ausgestaltung neuer oder bestehender Regelungen beeinflussen. Die vielfältigen Vorschriften des Umweltschutzes sind hierfür aussagkräftige Beispiele.

Akzeptanz von Reinigungsverfahren

Neben wirtschaftlichen Vorteilen für die einzelnen Betriebe ist die Erfüllung einer Reihe von erwarteten Vorteilen für die Kunden von Reinigungsbetrieben sowie für die

allgemeine Öffentlichkeit maßgebend für die Aufnahmebereitschaft für eine neue Technik. Die Erwartungshaltungen sind geprägt durch eine Reihe von Werthaltungen der einzelnen Konsumenten, aber auch von Vorstellungen organisierter Gruppen, von Verbänden und Vereinigungen bis hin zu politischen Parteien.

Es wird daher darauf ankommen, diejenigen Faktoren (Werthaltungen, Erwartungshaltungen, programmatische Vorstellungen u. ä. m., aber auch Ängste und Befürchtungen) zu bestimmen, die für die Akzeptanz der einzelnen Techniken einen maßgeblichen Einfluss haben können.

Öffentlichkeit und Meinungsbildung

Neben denjenigen Bestimmungsgrößen, die sich auf die jeweilige Technik beziehen, gibt es allgemeinere Gesichtspunkte, Diskussionszusammenhänge, Erwartungen über die Begründbarkeit technischer Problemlösungen, die für die Beurteilung sowie für eine Analyse von Auswirkungen eine Rolle spielen. Die öffentliche Meinung über Technikanwendung – wenn es denn überhaupt eine einzelne öffentliche Meinung geben kann und nicht vielmehr vielfältige Gruppenmeinungen oder ähnliche Differenzierungen zu berücksichtigen sind – ist zusätzlich vielfältigen Einflüssen unterlegen, die mit Gesichtspunkten zu konkreten Techniken nur wenig zu tun haben. So ist z. B. das Vertrauen von Konsumenten in technische Produkte und Verfahren wesentlich durch bisherige Erfahrungen mit anderen – im Rahmen dieser Untersuchung nicht zur Diskussion stehender - Techniken bestimmt. Einmal gewachsenes Misstrauen lässt sich häufig nicht durch eine Darstellung neue Technik positiv beschreibender Argumente aus dem Weg räumen. Ähnlich losgelöst von konkreten Techniken bildet sich die Hinnahmebereitschaft kleinster Risiken. Risikobereitschaft ist abhängig von einer Kommunikation über Risiken, nicht so sehr von einer Bestimmung der Risiken selbst. Auch das Vertrauen in das Funktionieren staatlicher Kontrollen und Vorsorgemaßnahmen ist abhängig von bisher gemachten Erfahrungen und einer generellen Einschätzung der Wirksamkeit derartiger Maßnahmen. Andererseits ist ein derartiges Vertrauen aber notwendig, um die zum Zweck des Schutzes von Beschäftigten, Verbrauchern und der Umwelt durchgeführten Untersuchungs- und Testmaßnahmen als ausreichend zu betrachten.

Die weiteren Untersuchungen werden zeigen, ob hier ein eigener Untersuchungsbedarf besteht

Literatur:

Aktuelle FTR - Informationen 644 – 647, Technik 01-04/1997 für Mitgliederv der Forschungsstelle Textilreinigung e.V.

BUA, 1994

Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1994): Tetrachlorethen (PER), BUA – Stoffbericht 139 , S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1994

CINET, 2000

International Committee of Textile Care

ESCA, 2000:

European Chlorinated Solvents Association (2000): Solvents Digest 18,
<http://www.eurochlor.org/esca/>

EUROCHLOR, 1997:

EUROCHLOR (!997): Risk assessment for the maritime environment: Tetrachloroethylene, <http://www.eurochlor.org/risk/>

European Chemical News, 2000

Forschungsstelle Textilreinigung, 1997
<http://www.cinet.be/>

Mayr et al., 2000

Mayr, Andrea, Gosolits, Bernd, Klein, Petra, Kurz, Josef: Substitution von chlorhaltigen Lösemitteln durch natürlich Einsatzstoffe, Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt, BMBF-FKZ: 01 RK 9619, 9620/1 und 9621/4, Bekleidungsphysiologisches Institut Hohenstein e. V. , Juni 2000

Roempp, 2000:

Umweltbundesamt, 1996

Umweltbundesamt, Anhörung des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin über Kohlenwasserstofflösemittel vom 17. und 18.4.1996 in Berlin

Umweltbundesamt, 2000:

Hintergrundpapier "Handreichung Bewertung in Ökobilanzen", Umweltbundesamt, August 2000

WFK – Forschungsbericht, 1996

WFK – Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V, Blum, Thorsten, Bohnen,

Jürgen, Krüßmann, Helmut (1996): Untersuchungen zum umweltverträglichen Einsatz der KWL – Reinigungstechnik, Kurzbericht zum Forschungsvorhaben B 1731 UF, WFK – Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V., Adlerstrasse 42, Postfach 130762, 47759 Krefeld