Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU)

Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Juli 2003

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau
Tel.: + 49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2236
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.01.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel 4 und 5) sowie das Inhaltsverzeichnis und das Glossar sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung im Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Die Kapitel „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“ und „Schlussfolgerungen und Empfehlungen“ basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (**http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm**) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Dr. Harald Schönberger
Carl-Frey-Straße 3
D-79288 Gottenheim
Tel.: +49 (0)7665 51242
Fax: +49 (0)7665 7174
E-Mail: hgschoe@aol.com

This document is one of a series of foreseen documents as below (at the time of writing, not all documents have been drafted):

Full title	BREF code
Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Reference Document on the General Principles of Monitoring	MON
Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins	TAN
Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry	GLS
Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry	PP
Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel	I&S
Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems	CV
Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries	NFM
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	TXT
Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industry	FM
Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry	SF
Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage	ESB
Reference Document on Best Available Techniques on Economics and Cross-Media Effects	ECM
Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants	LCP
Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals	STM
Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries	WT
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Ammonia, Acids and Fertilisers)	LVIC-AAF
Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration	WI
Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Polymers	POL
Reference Document on Energy Efficiency Techniques	ENE
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Specialty Inorganic Chemicals	SIC
Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment Using Solvents	STS
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and Others)	LVIC-S
Reference Document on Best Available Techniques in Ceramic Manufacturing Industry	CER

ZUSAMMENFASSUNG

EINFÜHRUNG

Das vorliegende BVT-Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, das die Zielsetzungen des Dokuments beschreibt und Hinweise zu seiner Verwendung gibt.

Das vorliegende Dokument umfasst die in Anhang 1 Nr. 6.2 der IVU-Richtlinie 96/61/EG beschriebenen industriellen Aktivitäten, nämlich „Anlagen zur Vorbehandlung (Waschen, Bleichen, Mercerisieren) oder zum Färben von Fasern oder Textilien, deren Verarbeitungskapazität 10 t pro Tag übersteigt“.

Darüber hinaus umfasst das BVT-Referenzdokument mehrere Anhänge mit ergänzenden Informationen zu Textilhilfsmitteln, Farbstoffen und Pigmenten, Textilmaschinen, typischen Rezepturen usw.

Die Zusammenfassung bietet einen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse des Dokuments. Der Charakter einer solchen Zusammenfassung lässt es jedoch nicht zu, sämtliche Gesichtspunkte und Einzelheiten darzustellen. Deshalb sollte nur der Haupttext als Ganzes als Referenzmaterial bei der Bestimmung der BVT für eine bestimmte Anlage herangezogen werden.

DIE TEXTILINDUSTRIE

Die Textilindustrie zählt zu den am längsten bestehenden und komplexesten Branchen des verarbeitenden Gewerbes. Sie bildet einen breit gefächerten und heterogenen Sektor, in dem vor allem KMU tätig sind, wobei der Bedarf hauptsächlich von drei Formen des Endverbrauchs geprägt wird: Bekleidung, Heimtextilien und industrielle Verwendung.

Italien ist der mit Abstand größte Textilproduzent Europas, gefolgt von Deutschland, dem Vereinigten Königreich, Frankreich und Spanien (in dieser Reihenfolge), die zusammen genommen mehr als 80 % der EU-Produktion erbringen. Die wichtigsten europäischen Teppichhersteller sind Belgien, Frankreich, Deutschland und das Vereinigte Königreich.

Im Jahr 2000 entfielen auf die europäische Textil- und Bekleidungsindustrie 3,4 % aller EU-Umsätze im verarbeitenden Gewerbe, 3,8 % der Wertschöpfung und 6,9 % der Arbeitsplätze in der Industrie.

Die Textilindustrie umfasst eine große Zahl von Teilsektoren, die den gesamten Fertigungszyklus von der Rohstofferzeugung (Chemiefasern) über Halbfertigprodukte (Garne, Web- und Wirkwaren einschließlich zugehöriger Ausrüstungsprozesse) bis hin zu den Endprodukten (Teppiche, Heimtextilien, Bekleidung und Industrietextilien) einschließen. Da sich das Dokument auf diejenigen Aktivitäten beschränkt, bei denen Nassbehandlungen zum Einsatz kommen, stellen folgende Bereiche die drei wichtigsten Teilsektoren dar: die Wollwäscherei, die Textilveredlung (außer Fußbodenbeläge) und der Teppichsektor.

ANGEWANDTE PROZESSE UND TECHNIKEN

Die textile Kette beginnt mit der Herstellung oder Ernte der Rohfaser. Die so genannten Veredlungsverfahren (d. h. Vorbehandlung, Färben, Bedrucken, Ausrüstung und Beschichten einschließlich Waschen und Trocknen) stellen in diesem BVT-Referenzdokument die wichtigsten angewandten Prozesse und Techniken dar. Auf die vorgeschalteten Prozesse wie die Chemiefaserherstellung, das Spinnen, Weben, Wirken usw. wird in dem Dokument ebenfalls kurz eingegangen, da sie einen erheblichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen der nachfolgenden Nassbehandlungsverfahren haben können. Die Veredlungsverfahren können auf unterschiedlichen Stufen des Fertigungsprozesses stattfinden (bei Geweben, Garnen, Flockmaterial usw.), wobei die Reihenfolge der Behandlung sehr variabel ist und von den Bedürfnissen des Endverbrauchers abhängt.

Zunächst werden die Veredlungsverfahren als einheitliche Prozesse beschrieben, ohne auf die mögliche Verfahrensabfolge einzugehen, in denen sie zur Anwendung kommen können. In Kapitel 2 werden dann einige

typische Betriebsarten für die Wollwäsche, die Textilveredlung und für den Teppichsektor dargestellt, und die Prozessabfolge wird kurz beschrieben.

UMWELTPROBLEME SOWIE VERBRAUCHS- UND EMISSIONSWERTE

Das größte Umweltproblem in der Textilindustrie betrifft die Menge der Abwässer und deren chemische Belastung. Weitere wichtige Themen sind der Energieverbrauch, die Abgasemissionen, die festen Abfälle und die Geruchsemissionen, die bei bestimmten Behandlungen eine erhebliche Belästigung darstellen können.

Abgasemissionen werden in der Regel am Ort ihrer Entstehung erfasst. Da sie in verschiedenen Ländern seit langem überwacht werden, ist die Datenlage hinsichtlich spezieller Prozesse seit jeher gut. Anders verhält es sich mit den Abwasseremissionen. Die Teilströme aus verschiedenen Prozessen werden miteinander zu einem Gesamtabwasser vermischt, dessen besondere Merkmale sich aus einer komplexen Kombination von Faktoren, wie Art und Aufmachung der verarbeiteten Fasern, eingesetzte Techniken und Art der benutzten Chemikalien und Hilfsmittel ergeben.

Da über die Abwassereinträge bei speziellen Prozessen nur sehr wenige Daten verfügbar sind, hat sich die Methode bewährt, die Textilbetriebe eng begrenzten Betriebsarten zuzuordnen und die Gesamtmassenströme zwischen Betrieben derselben Art zu vergleichen. Dieser Ansatz ermöglicht eine erste Grobbewertung, bei der mit Hilfe von Vergleichen der spezifischen Verbrauchs- und Emissionswerte von gleichen Betriebsarten die vorliegenden Daten verifiziert und erkennbare Unterschiede zwischen den verschiedenen Aktivitäten bestimmt werden können. Daher wird in dem BVT-Referenzdokument die Input-Output-Situation für eine Reihe typischer Betriebsarten untersucht. Zunächst wird ein Überblick über die Gesamtmassenströme gegeben, am Schluss steht eine ausführlichere Analyse einzelner Prozesse, sofern entsprechende Daten vorliegen. Die wichtigsten Erkenntnisse zu einigen Prozessen, an denen ein besonderes Interesse besteht, können dieser Zusammenfassung entnommen werden.

Bei der Wollwäsche mit Wasser fallen Abwässer an, die stark mit organischen Inhaltsstoffen (2 bis 15 l/kg Rohwolle bei ungefähr 150 - 500 g CSB/kg Wolle) und mit unterschiedlichen Mengen an Spurenschadstoffen belastet sind, die von Pestiziden stammen, mit denen die Schafe behandelt wurden. Zu den gängigsten Pestiziden gehören Organophosphate (OP), synthetische Pyrethroide (SP) und Insektenwachstumshemmer (IGR). In der Wolle aus bestimmten Erzeugerländern werden weiterhin chlororganische Pestizide festgestellt.

Als Folge von Aktivitäten der Textilindustrie rührt ein großer Teil der Gesamtemissionen von Substanzen her, die den Rohstoffen bereits anhaften, bevor sie die Veredlungsbetrieben erreichen (Verunreinigungen und Begleitstoffe in Naturfasern, Präparationen, Spinnschmälzen, Schlichtemittel usw.). All diese Substanzen werden in der Regel während des Vorbehandlungsprozesses vor dem Färben und Ausrüsten von der Faser entfernt. Die Entfernung von Hilfsmitteln wie Spinnavivagen und Stricköle oder Präparationen durch die wässrige Behandlung führt zu Abwasser, das nicht nur biologisch schwer abbaubare organische Substanzen wie Mineralöle, sondern auch gefährliche Verbindungen wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkylphenolethoxylate (APEO) und Biozide enthalten kann. Die typische CSB-Fracht liegt bei ungefähr 40 - 80 g/kg Fasern. Wird das Substrat vor dem Waschen einem Trockenprozess (Thermofixierung) unterzogen, werden auf dem textilen Substrat vorhandene Hilfsmittel auf dem Luftweg freigesetzt (Emissionsfaktoren von 10 - 16 g C/kg sind typisch für Verbindungen auf Mineralölbasis).

Das Waschwasser aus der Entschlichtung von Baumwolle und Baumwollmischgeweben kann 70 % der CSB-Gesamtfracht des Mischabwassers enthalten. Der Emissionsfaktor kann ohne weiteres bei etwa 95 g CSB/kg Ware liegen, wobei die CSB-Konzentrationen im Teilstrom häufig 20 000 mg CSB/l übersteigen.

Die Natriumhypochloritbleiche zieht Folgereaktionen nach sich, bei denen organische Halogenverbindungen entstehen, die gemeinhin als AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) gemessen werden (der Großteil der dabei entstehenden Verbindungen entfällt auf Trichlormethan). Bei kombinierter Anwendung von Hypochlorit (1. Schritt) und Wasserstoffperoxid (2. Schritt) wurden in dem ausgezogenen NaClO-Bleichbad AOX-Werte von 90 - 100 mg Cl/l festgestellt. Das verbrauchte H_2O_2-Bleichbad kann aufgrund von Substratverschleppungen vom vorangegangenen Bad noch immer bis zu 6 mg Cl/l enthalten.

Verglichen mit Natriumhypochlorit sind die AOX-Mengen, die bei der Chloritbleiche gebildet werden, wesentlich geringer. Jüngste Untersuchungen haben ergeben, dass die AOX-Bildung nicht durch das Natriumchlorit selbst verursacht wird, sondern vielmehr durch Chlor oder Hypochlorit, die als Verunreinigungen enthalten sind bzw. als aktive Substanzen eingesetzt werden. Beim Umgang mit Natriumchlorit und dessen Lagerung ist aufgrund seiner Toxizität sowie der Korrosions- und Explosionsgefahr besondere Vorsicht geboten.

Bei der Wasserstoffperoxidbleiche gibt der Einsatz harter, refraktärer Komplexbildner (Stabilisatoren) Anlass zu Umweltbedenken.

Stark alkalisches Abwasser (40 - 50 g NaOH/l) entsteht, wenn das nach der Mercerisierung anfallende Spülwasser nicht zurückgewonnen oder wiederverwendet wird.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen (Beispiele: Thermosolverfahren, Pigmentfärbung usw.), handelt es sich bei den meisten Emissionen, die beim Färbeprozess anfallen, um Abwasseremissionen. Die verunreinigenden Substanzen können zum einen aus den Färbemitteln selbst stammen (z. B. aquatischeToxizität, Metalle, Farbe), zum anderem aus Hilfsmitteln der verschiedenen Farbmittelformulierungen (Dispergiermittel, Entschäumer usw.), Grundchemikalien und Hilfsmitteln, die bei Färbeprozessen zur Anwendung kommen (Alkali, Salze, Reduktions- und Oxidationsmittel usw.) sowie aus vorhandenen Rückständen auf der Faser (z. B. Pestizidrückstände in der Wolle, Spinnpräparationen bei Chemiefasern). Die Verbrauchs- und Emissionswerte hängen in hohem Maße von der Faserart, der Aufmachung, der Färbetechnik und dem eingesetzten Maschinenpark ab.

Beim diskontinuierlichen Färben treten im Färbeablauf sehr unterschiedliche Konzentrationswerte auf. Im Allgemeinen sind in verbrauchten Färbebädern die höchsten Konzentrationen festzustellen (CSB-Werte von deutlich mehr als 5000 mg /l sind allgemein üblich). Besonders hoch ist der Anteil von Färbereihilfsmitteln (z. B. Dispersions- und Egalisiermittel) an der CSB-Fracht beim Färben mit Küpen- oder Dispersionsfarbstoffen. Vorgänge wie das Seifen, die reduktive Nachbehandlung oder das Weichmachen sind ebenfalls mit hohen CSB-Werten verbunden. Die Spülbäder weisen Konzentrationen auf, die bei einem Zehntel bis einem Hundertstel der Konzentration der verbrauchten Färbebäder liegen, und der Wasserverbrauch ist zwei- bis fünfmal höher als beim eigentlichen Färbeprozess.

Bei der kontinuierlichen und semikontinuierlichen Färberei ist der Wasserverbrauch geringer als bei diskontinuierlichen Färbeprozessen, doch können die Einträge hoch konzentrierter Restfarbklotzflotten bei der Verarbeitung kleiner Partien eine höhere Abwasserbelastung verursachen (der CSB aus den Farbstoffen kann bei ungefähr 2 - 200 g/l liegen). Am häufigsten wird immer noch das Klotz- (Foulard-)verfahren eingesetzt. Die Flottenmenge im Foulard kann bei moderneren Anlagen von 10 bis 15 Litern und bis hin zu 100 Litern bei herkömmlichen Foulards betragen. Die Restmenge im Foulardtrog kann zwischen einigen wenigen Litern (unter optimierten Kontrollbedingungen) bis hin zu 150 - 200 l schwanken. Die Restflottengesamtmenge steigt mit der Anzahl der täglich anfallenden Flottenansatzwechsel.

Zu den typischen Emissionsquellen beim Bedrucken gehören Restdruckpasten, die Abwässer der Wasch- und Reinigungsschritte und flüchtige organische Verbindungen aus der Trocknung und Fixierung. Insbesondere beim Rotationsfilmdruck treten Farbpastenverluste auf, die sich im Rahmen von 6,5 bis 8,5 kg pro Farbauftrag auf das Textil bewegen. Bei kleinen Druckaufträgen (z.B. weniger als 250 m) kann der Druckpastenverlust sogar höher sein als die eigentliche, auf das Textilsubstrat aufgebrachte Druckpastenmenge.
Der Wasserverbrauch für die Reinigung der Anlagen nach Abschluss jeder Druckpartie beläuft sich auf ungefähr 500 l (ohne das Wasser für die Reinigung der Druckdecke). Die Druckpasten enthalten Stoffe mit einem hohen Abgasemissionspotenzial (Ammoniak, Formaldehyd, Methanol und andere Alkohole, Ester, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Monomere wie Acrylate, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril usw.).

Da bei den meisten kontinuierlichen Ausrüstungsprozessen im Anschluss an die Appretur keine Waschvorgänge erforderlich sind, beschränken sich die Wasseremissionen auf die Systemverluste und das Wasser zur Reinigung der Anlagen. Die Restflottenmenge beträgt ungefähr 0,5 bis 35 % der gesamten angesetzten Ausrüstungsflotte (der niedrigere Wert gilt für integrierte Betriebe, während höhere Werte für Textilbetriebe charakteristisch sind, die kleine Partien und unterschiedliche Arten von Substraten verarbeiten). Allzu oft werden diese Flotten mit anderen Abwässern vermischt und zusammen abgeleitet. Die CSB-Konzentration kann durchaus 13000 bis

20000 mg/l betragen. Oft sind die Inhaltsstoffe von Ausrüstungsrezepturen weder biologisch abbaubar noch biologisch eliminierbar und gelegentlich sogar toxisch (z.B. Biozide). Bei Trocknungs- und Ausrüstungsprozessen treten Abgasemissionen aufgrund der thermischen Flüchtigkeit der in den Rezepturen eingesetzten Textilhilfsmittel und der Verschleppung aus vorgeschalteten Prozessen auf (etwa wenn Textilien zuvor mit chlorierten Carriern oder Perchlorethylen behandelt wurden).

Die Waschprozesse tragen zum Verbrauch von Energie und Wasser bei. Die Schmutzfracht des Waschwassers ist abhängig von den in das Wasser abgegebenen Schadstoffen (z. B. aus dem Gewebe entfernte Verunreinigungen, Chemikalien aus vorangegangenen Prozessen, Detergenzien und andere während des Waschens eingesetzte Hilfsmittel). Beim Einsatz von halogenierten organischen Lösungsmitteln (persistente Stoffe) bei der chemischen Reinigung können diffuse Emissionen entstehen, die das Grundwasser und die Böden belasten und sich darüber hinaus nachteilig auf die Abgasemissionen von nachgeschalteten Hochtemperaturprozessen auswirken können.

BEI DER FESTLEGUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN

Gute allgemeine Managementpraktiken

Gute allgemeine Managementpraktiken reichen von der Aus- und Weiterbildung der Beschäftigten bis hin zur Festlegung gut dokumentierter Verfahrensweisen für die Wartung von Anlagen, die Lagerung von Chemikalien, sowie deren Handhabung, Dosierung und Zubereitung. Eine bessere Kenntnis der Input- und Outputmassenströme des Prozesses ist ebenfalls notwendiger Bestandteil eines guten Managements. Dies umfasst die Inputströme an textilem Rohmaterial, der Chemikalien, der Wärme, der Energie und des Wassers sowie die Outputströme an Produkten, Abwasser, Abgasemissionen, Schlamm, festen Abfällen und Nebenprodukten. Die Überwachung der prozesseigenen Input- und Output-Massenströme bildet den Ausgangspunkt, um Möglichkeiten und Prioritäten zur Verbesserung des Umweltverhaltens und der Wirtschaftlichkeit zu identifizieren.

Zu den Maßnahmen zur Optimierung der Qualität und der Mengen der eingesetzten Chemikalien zählen regelmäßige Überprüfungen und Beurteilungen der Rezepturen, eine optimale Fertigungsablaufplanung, der Einsatz qualitativ hochwertigen Wassers bei Nassbehandlung usw.. Systeme zur automatischen Überwachung von Prozessparametern (wie etwa Temperatur, Flottenfüllstand oder Chemikalienzufuhr) ermöglichen eine striktere Prozesskontrolle im Interesse besserer Right-First-Time-Ergebnisse mit minimalen Überschüssen an eingesetzten Chemikalien und Hilfsmitteln.

Die Optimierung des Wasserverbrauchs im Textilbereich beginnt mit der Kontrolle des Wasserverbrauchs. Der nächste Schritt ist dann eine Senkung des Wasserverbrauchs durch mehrere sich häufig gegenseitig ergänzende Maßnahmen. Hierzu zählen verbesserte Arbeitspraktiken, die Senkung des Flottenverhältnisses bei diskontinuierlicher Behandlung, die Erhöhung der Wascheffizienz, die Kombination von Prozessen (z. B. Waschen und Entschlichten) und die Wiederverwendung/Wiederaufbereitung von Wasser. Die meisten dieser Maßnahmen ermöglichen erhebliche Einsparungen nicht nur beim Wasser-, sondern auch beim Energieverbrauch, da zur Erhitzung der Veredlungsflotten sehr viel Energie eingesetzt wird. Andere Verfahren sind speziell ausgerichtet auf die Optimierung des Energieverbrauchs (etwa durch wärmeisolierte Rohre, Ventile, Behälter und Maschinen, eine Trennung der heißen und kalten Abwasserströme und die Rückgewinnung von Wärmeenergie aus dem Heißwasser).

Qualitätsmanagement beim Fasereingang

Das Beschaffen von Informationen über die eingesetzten textilen Rohmaterialien ist der erste Schritt, um von vorgeschalteten Prozessen eingeschleppte Verschmutzungen in Angriff zu nehmen. Die Angaben des Lieferanten sollten sich nicht nur auf die technischen Merkmale der Textilien beziehen, sondern auch auf Art und Menge der eingesetzten Präparationen und Schlichtemittel, Monomerrückstände, Metalle oder Biozide (z. B. Ektoparasitiziden bei Wolle), die sich auf den Fasern befinden. Es gibt verschiedene Verfahren, mit denen der Eintrag von Umweltschadstoffen aus vorgeschalteten Prozessen deutlich reduziert werden kann.

Was die Pestizidrückstände in Rohwollfasern betrifft, so geben mehrere Organisationen Auskunft über den Pestizidgehalt von fettiger und gewaschener Wolle. Die Produzenten können diese Informationen nutzen, um bereits an der Quelle den Einsatz von gesetzlich zulässigen Pestiziden wie OP- und SP-Ektoparasitiziden möglichst gering zu halten und die Verarbeitung von Wolle zu vermeiden, die mit sehr gefährlichen chemischen

Stoffen wie Organochlorpestiziden kontaminiert ist, es sei denn es liegt ein Prüfzertifikat vor. Liegen keine Angaben vor, sollten Stichproben entnommen werden, um den Pestizidgehalt zu bestimmen, was jedoch für den Hersteller höhere Kosten mit sich bringt. Derzeit haben Kooperationsprogramme zwischen den Wirtschaftsverbänden und den führenden Erzeugerländern zusammen mit der Entwicklung von Systemen zur Zertifizierung von niedrigen Rückständen einen immer stärkeren Rückgang der durchschnittlichen OP- und SP-Rückstände in Wolle zum Ergebnis.

Verbesserungen sind auch bei den Hilfsmitteln wie den Präparationen, Spinnavivagen und Strickölen möglich. Für die meisten Anwendungen stehen heute Mineralölersatzstoffe zur Verfügung. Die Ersatzstoffe haben eine hohe biologische Abbaubarkeit oder lassen sich zumindest biologisch eliminieren; sie sind auch weniger flüchtig und thermisch stabiler als Mineralöle. Das trägt zur Verringerung der Geruchsbelästigung und jener Abgasemissionen bei, die bei Hochtemperaturbehandlungen wie etwa der Thermofixierung entstehen können.

Der kombinierte Einsatz von Minimalauftragsverfahren wie der Vornetzung des Kettgarne oder das Kompaktspinnen mit einer gezielten Auswahl der Schlichtemittel trägt dazu bei, die Umweltauswirkungen des Entschlichtungsverfahrens zu reduzieren. Es ist heute allgemein anerkannt, dass biologisch gut abbaubare oder eliminierbare Einsatzstoffe zur Verfügung stehen, die alle Erfordernisse abdecken. Darüber hinaus lassen sich Polyacrylate der neuesten Generation sehr effizient mit Minimalauftragsverfahren einsetzen und sind einfach und vollständig aus dem Gewebe zu entfernen.

Vollstufige Betriebe verfügen im Allgemeinen über Mittel und Wege, um die Herkunft ihres Rohmaterials und der Chemikalien, mit denen das Fasermaterial behandelt wurde, zu kontrollieren. Nicht vollstufigen Unternehmen (insbesondere Lohnveredler) fällt es schon schwerer, auf die vorgeschalteten Lieferanten Einfluss zu nehmen. Herkömmliche Formulierungen (Produkte) sind in der Regel preisgünstiger. Den Rohwarenlieferanten (z. B. Spinnereien oder Maschenwarenherstellern) betrachten vorrangig die wirtschaftlichen Aspekte und die Leistungseigenschaften der gegebenen Substanz in ihrem eigenen Fertigungsprozess, nicht hingegen die Umweltprobleme, die in nachgeschalteten Prozessen (im Veredlungsbetrieb) auftreten. In solchen Fällen ist es erforderlich, mit den Kunden zusammenzuarbeiten, um derartige Einsatzstoffe innerhalb der Zulieferkette zu eliminieren.

Auswahl und Austausch der eingesetzten Chemikalien

Von der technischen Arbeitsgruppe (TWG) wurden mehrere Systeme für die ökotoxikologische Bewertung und Einstufung von Chemikalien vorgeschlagen, die bei der Festlegung von BVT berücksichtigt werden sollten. In Anlehnung an dieses Instrumentarium ist der Ersatz schädlicher Substanzen oft eine gängige Option zur Verringerung der Umweltauswirkungen eines Prozesses.

Oberflächenaktive Stoffe werden in der Textilindustrie für viele verschiedene Zwecke eingesetzt (Detergenzien, Avivagen usw.). Einige oberflächenaktive Stoffe gelten wegen ihrer geringen biologischen Abbaubarkeit und ihrer toxischen Wirkung auf aquatische Spezies als problematisch. Besonderes Augenmerk gilt derzeit den Alkylphenolethoxylaten (APEO), insbesondere den Nonylphenolethoxylaten (NPE). Die wichtigste Alternative zu den APEOs sind Fettalkoholethoxylate, neben denen aber auch oftmals noch andere Ersatzstoffe verfügbar sind, die in der Abwasserbehandlungsanlage biologisch leicht abgebaut oder eliminiert werden können und keine giftigen Metaboliten bilden.

Der Einsatz von Komplexbildnern lässt sich häufig vermeiden. Wenn er jedoch unvermeidbar ist, bieten sich als Alternative zu den konventionellen Sequestriermitteln Verbindungen an, die biologisch leicht abbaubar oder zumindest biologisch eliminierbar sind und in ihrer Molekülstruktur kein Stickstoff oder Phosphor enthalten (z. B. Polycarbonate, Polyacrylate, Gluconate, Citrate und einige Zucker-Acrylsäure-Copolymere). Die Kosten sind vergleichbar, allerdings könnten in manchen Fällen größere Einsatzmengen erforderlich sein.

Entschäumungsmittel sind häufig auf Mineralölbasis hergestellt. Typische aktive Bestandteile in mineralölfreien Produkten sind Silicone, Phosphorsäureester, hochmolekulare Alkohole, Fluorderivate und Gemische aus diesen Bestandteilen. Silicone in Abwässern sind nur mit Hilfe abiotischer Prozesse abbaubar, und bei Überschreiten bestimmter Konzentrationen behindern sie den Transfer/die Diffusion von Sauerstoff in den Belebtschlamm. Tributylphosphate sind geruchsintensiv und führen zu starken Reizungen. Hochmolekulare Alkohole sind ebenfalls geruchsintensiv und können nicht in heißen Flotten angewendet werden.

Wollwäsche

Die Einführung von Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung ermöglicht Wasser- und Energieeinsparungen (ein spezifischer Nettowasserverbrauch von 2 - 4 l/kg fettige Wolle hat sich sowohl bei grober als auch feiner Wolle als erreichbar erwiesen). Zusätzlich fällt ein wertvolles Nebenprodukt an (25 bis 30 % des Fetts, das in der zu waschenden Wolle schätzungsweise enthalten ist), einhergehend mit einer deutlichen Senkung der organischen Belastung der Abwasserbehandlungsanlage. Wird der Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung mit der Abwasserverdampfung und Schlammverbrennung bei vollständiger Wiederaufbereitung von Wasser und Energie kombiniert, ergeben sich zusätzliche Umweltvorteile, wie ein geringerer Wasserverbrauch und geringere Mengen an zu entsorgenden festen Abfällen. Dabei handelt es sich jedoch um eine komplexe Technologie, die dem Vernehmen nach einen sehr hohen Kapitalaufwand erfordert und hohe Betriebskosten verursacht.

Bei der Wollwäsche mit organischen Lösungsmitteln wird im eigentlichen Reinigungsprozess kein Wasser verwendet. Die einzige Quelle für Wasseremissionen ist die mit der Wolle eingebrachte Feuchtigkeit, der in den Vakuumpumpen genutzte Dampf und die aus der angesaugten Luft rückgewonnene Feuchtigkeit. Dieses Wasser ist mit Perchlorethylen (PER) kontaminiert. Um das Risiko diffuser Emissionen zu vermeiden, wird der Wasserstrom in zwei Schritten behandelt, wobei im ersten Schritt das Lösungsmittel durch Luftstrippen abgetrennt und im zweiten Schritt der Lösungsmittelrückstand abgebaut wird. Da Pestizide vom Lösemittel weitestgehend von der Wolle abgetrennt und mit dem Wollfett entfernt werden, gilt die gereinigte Wolle als pestizidfrei. Das hat günstige Auswirkungen auf die nachgelagerten Prozesse, in denen die Wollveredlung erfolgt. Ein weiterer positiver Effekt dieses Verfahrens liegt in dem niedrigeren Energieverbrauch aufgrund der im Vergleich zu Wasser niedrigen Verdampfungswärme organischer Lösungsmittel.

Vorbehandlung

Wasserlösliche synthetische Schlichtemittel wie Polyvinylalkohol (PVA), Polyacrylate und Carboxymethylcellulose (CMC) lassen sich durch Ultrafiltration (UF) aus der Waschflotte entfernen und im Prozess wieder verwenden. Vor kurzem hat sich bestätigt, dass modifizierte Stärken wie Carboxymethylstärke ebenfalls recycelt werden können. Die Wiederverwendung in der Weberei gestaltet sich jedoch nicht immer problemlos. Die Bereitschaft der Weber zur Wiederverwendung rückgewonnener Schlichten hält sich derzeit noch in Grenzen. Darüber hinaus machen Transporte über weite Strecken alle ökologischen Vorteile zunichte, da die Flotte unter definierten Bedingungen in entsprechend isolierten Tankfahrzeugen befördert werden muss. Deswegen werden Schlichtemittel in der Regel nur in vollstufigen (integrierten) Betrieben rückgewonnen, in denen sich die Weberei und die Veredlung am gleichen Standort befinden.

Für nicht-integrierte (einstufige) Betriebe, die viele unterschiedliche Gewebe verarbeiten und denen eine unmittelbare Kontrolle der Rohwarenquellen schwerer fällt, bietet sich das Oxidationsverfahren als gangbarer Weg an. Unter bestimmten Bedingungen (z. B. bei einem pH-Wert über 13) bildet H_2O_2 freie Radikale, die sämtliche Schlichten wirksam und gleichmäßig abbauen und aus dem Gewebe entfernen. Bei diesem Prozess entstehen kürzere und weniger verzweigte voroxidierte Moleküle, die sich leichter (mit weniger Wasser) auswaschen und sich darüber hinaus in der Abwasserbehandlungsanlage leichter abbauen lassen. Um Wasser, Energie und Chemikalien einzusparen, ist es wünschenswert, die alkalische Peroxidbleiche mit der Wäsche zu verbinden und im Gegenstrom Alkali- und Peroxid über verschiedene Vorbehandlungsstufen zu regulieren.

Wasserstoffperoxid, das anstelle von Natriumhypochlorit eingesetzt wird, gilt heute als bevorzugtes Bleichmittel für Baumwolle und Baumwollmischungen, obwohl behauptet wird, dass Natriumhypochlorit zum Erreichen eines hohen Weißgrades sowie für empfindliche Gewebe, die durch die Depolymerisation beeinträchtigt würden, weiterhin notwendig sei. In solchen Fällen kann ein zweistufiges Verfahren zur Senkung der AOX-Emissionen zum Einsatz kommen, bei dem zunächst eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid und erst dann mit Natriumhypochlorit erfolgt (hierbei werden in der ersten Stufe die Verunreinigungen des Fasermaterials entfernt, die als Vorläufer der Haloformreaktion fungieren). Ein zweistufiger Bleichprozess, bei dem ausschließlich Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommt und auf Hypochlorit vollständig verzichtet wird, ist heute ebenfalls möglich. Diese Alternative soll jedoch zwei- bis sechsmal teurer sein.

Steigende Anwendung findet auch die Peroxidbleiche unter stark alkalischen Bedingungen, bei der nach sorgfältiger Entfernung der Katalysatoren mittels eines Reduktions-/ Extraktionsverfahrens ein hoher Weißgrad erreicht werden kann. Als zusätzlicher Vorteil wird hier die mögliche Kombination des Wasch- und des Bleichvorgangs genannt. Die Reduktion/Extraktion, gefolgt von einer stark oxidativen kombinierten Bleich-

/Waschstufe, lässt sich beim Bleichen stark kontaminierter Textilien aller Aufmachungsformen bei sämtlichen Maschinentypen (diskontinuierlich oder kontinuierlich) anwenden.

Chlordioxid (aus Natriumchlorit oder -chlorat) ist ein hervorragendes Bleichmittel für Synthesefasern sowie für Flachs, Leinen und andere Bastfasern, die sich mit Peroxid allein nicht bleichen lassen. Neuentwickelte Technologien (mit Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel des Natriumchlorats) sind mittlerweile verfügbar, mit denen ohne AOX-Bildung ClO_2 hergestellt wird (elementarchlorfreie Bleiche, ECF).

Das nach der Mercerisierung anfallende Spülwasser (die so genannte „Schwachlauge“) kann durch Eindampfung und Konzentration der Lauge prozessintern wiederverwendet werden.

Färben

Auf die allgemein bekannten PES-Färbebeschleuniger (Carrier) kann verzichtet werden (außer bei Mischungen aus PES/WO und Elasthan/WO), wenn das Färben unter Hochtemperaturbedingungen erfolgt. Eine weitere viel versprechende Alternative bietet der Einsatz von PES-Fasern wie Polytrimethylenterephthalat (PTT)-Polyesterfasern, die ohne Verwendung von Färbebeschleunigern gefärbt werden können. Wegen der Unterschiede in den physikalischen und mechanischen Eigenschaften decken diese Fasern jedoch nicht exakt das gleiche Produktsegment ab und können nicht als „Substitute “ für auf PET–basierte Polyesterfasern gelten. Wenn sich der Einsatz von Färbebeschleunigern nicht vermeiden lässt, können herkömmliche aktive Substanzen - auf Basis von aromatischen Chlorverbindungen, o-Phenylphenol, Biphenyl und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen - durch weniger schädliche Verbindungen wie Benzylbenzoate und N-Alkylphthalimide ersetzt werden.

Um den Einsatz von Natriumhydrosulfit bei der PES-Nachbehandlung zu vermeiden, werden zwei verschiedene Ansätze vorgeschlagen: die Verwendung von Reduktionsmitteln auf Basis bestimmter kurzkettiger Sulfinsäurederivate bzw. die Verwendung von Dispersionsfarbstoffen, die, anstelle der Reduktion, mittels wässriger Löslichkeit im alkalischen Milieu abgetragen werden können. Kurzkettige Sulfinsäurederivate sind biologisch abbaubar, nicht korrosiv, sehr schwach toxisch und können (im Gegensatz zu Natriumhydrosulfit) in saurem Milieu angewendet werden, ohne dass die Bäder wiederholt gewechselt werden müssen und die pH-Werte sich verändern (Wasser- und Energieeinsparung). Mit alkalisch entfärbbaren Farbstoffen kann der Einsatz von Hydrosulfit und anderen Reduktionsmitteln vollständig vermieden werden.

Die Dispergiermittel, die im Allgemeinen in Formulierungen für Dispersions-, Küpen- und Schwefelfarbstoffe enthalten sind, wurden verbessert durch: 1) ihren teilweisen Austausch durch optimierte Produkte auf Basis von Fettsäureestern oder 2) der Verwendung von Mischungen aus modifizierten aromatischen Sulfonsäuren. Variante 1 lässt sich nur mit Flüssigformulierungen bei Dispersionsfarbstoffen anwenden (die Farbstoffpalette ist derzeit begrenzt). Diese Dispergiermittel sind biologisch eliminierbar, und ihre Menge lässt sich in den Formulierungen, gemessen an den herkömmlichen Rezepturen, stark verringern. Die bei Variante 2 genannten Dispergiermittel zeigen einen höheren Grad an biologischer Abbaubarkeit als die herkömmlichen formaldehydhaltigen Kondensationsprodukte von Naphthalin-sulfonsäuren. Sie können sowohl bei Dispersionsfarbstoffen als auch bei Küpenfarbstoffen eingesetzt werden (Fest- und Flüssigformulierungen).

Vorreduzierte Schwefelfarbstoffe (Flüssigformulierungen mit einem Sulfidgehalt <1 %) und nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe liegen in verschiedenen Formen vor (wasserlöslich in der oxidierten Form, als Pulver, flüssig oder in stabilen Suspensionen). All diese Farbstoffe können völlig ohne Natriumsulfid allein durch den Einsatz von Glucose (außer in einem Fall) oder in Kombination mit Natriumdithionit, Hydroxyaceton oder Formamidinsulfinsäure reduziert werden. Stabilisierte, nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe sollen teurer sein als die anderen Typen von Schwefelfarbstoffen.

Die unzureichende Farbfixierung beim Reaktivfärben galt lange Zeit als Problem. Dies traf insbesondere auf das diskontinuierliche Färben von Cellulosefasern zu, wo normalerweise zur Verbesserung des Farbstoffauszuges erhebliche Mengen an Salz zugesetzt werden. Mit dem Einsatz ausgereifter molekulartechnischer Verfahren wurde die Entwicklung von bifunktionellen und „Low -Salt“-Reaktivfarbstoffen möglich, die selbst bei Cellulosefasern eine Fixierrate >95 % erreichen können und zudem wesentlich bessere Ergebnisse (Reproduzierbarkeit und Egalität) erbringen als herkömmliche Reaktivfarbstoffe. Das Heißspülen vermeidet den Einsatz von Waschmitteln und Komplexbildnern im Spülwasser sowie Neutralisierungsschritte nach dem

Färbevorgang. Heißspülen anstelle von Kaltspülen führt zu höherem Energieverbrauch, wenn aus dem Spülabwasser keine Wärmeenergierückgewinnung erfolgt.

Der Einsatz von Natriumsilikat beim Färben von Cellulosegeweben im Klotz-Kalt-Verweilverfahren kann mittels silikatfreier, hoch konzentrierter wässriger Lösungen vermieden werden, wobei es sich hier um in modernen Dosiersystemen einfach einzusetzende Fertigprodukte handelt. Darüber hinaus wird ein alternatives Verfahren beschrieben, bei dem weder Stoffe wie Harnstoff, Natriumsilikat und Salz zugegeben werden müssen, aber noch lange Verweilzeiten zur Farbstofffixierung für die Farbstoffe erforderlich sind. Das Verfahren selbst ist einfach, außerordentlich vielseitig und lässt sich bei einer Vielzahl von Textilwaren anwenden, wobei die Größe der Partie keine Rolle spielt. Die höhere Produktivität, der geringere Chemikalien- und Energieverbrauch und die geringeren anfallenden Abwassermengen ermöglichen beachtliche Einsparungen. Dennoch eignet sich dieses Verfahren wegen seiner hohen Investitionen mehr für neue Anlagen und für solche Fälle, bei denen Anlagen ersetzt werden sollen.

Erst vor kurzem sind neue Reaktivfarbstoffe auf den Markt gekommen, die selbst bei dunklen Farbtönen sehr gute Farbechtheiten ermöglichen und sogar mit den Echtheiten von Chromierungsfarbstoffen vergleichbar sind. Aus verschiedenen Gründen nimmt jedoch die Bedeutung dieser Reaktivfarbstoffe nur langsam zu, u.a. zählt hierzu die Abneigung der Veredler, gewohnte Betriebsweisen grundlegend zu verändern. Darüber hinaus meinen einige Veredler immer noch, dass Chromierungsfarbstoffe die einzigen seien, die das erforderliche Echtheitsniveau bei Überfärbungen garantieren können. Wenn Chromierungsfarbstoffe zum Einsatz kommen, können stöchiometrisch gesehen Niedrig-Chrom-Färbetechniken und Ultra-Niedrig-Chrom-Färbetechniken zur Minimierung der Restchromgehalte im Abwasser eingesetzt werden. Bei Ultra-Niedrig-Chrom-Färbetechniken wird ein Emissionsfaktor von 50 mg Chrom pro kg behandelter Wolle erreicht, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 einer Chromkonzentration von 5 mg/l im verbrauchten Chromierungsbad entspricht.

Im Allgemeinen ist es bei durch den pH-Wert-regelbaren Farbstoffen (z. B. Säure- und basische Farbstoffe) am vorteilhaftesten, die Färbung innerhalb eines pH-Profils bei konstanter Badtemperatur durchzuführen. Ein Vorteil gegenüber den temperaturgeregelten Verfahren besteht darin, dass bei minimalem Einsatz organischer Egalisierhilfsmittel eine größtmögliche Ausnutzung der Farbstoffe und Insektenschutzmittel erreicht werden kann. Beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen lassen sich durch pH-Wert-Regelung und durch den Einsatz spezieller Hilfsmittel mit hoher Faser- und Farbstoffaffinität bessere Ausziehgrade und Fixierraten erzielen. Der höhere Ausziehgrad korreliert mit den geringeren Restchromgehalten im ausgezogenen Färbebad (10 - 20 mg/kg behandelter Wolle, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 im ausgezogenen Färbebad 1 - 2 mg/l Chrom entspricht). Das genannte Verfahren wurde für das Färben von Flockmaterial und Kammzügen aus Wolle entwickelt, doch können die gleichen Ergebnisse auch bei anderen Aufmachungen erreicht werden, wenn man pH-Wert-geregelte Methoden für den optimalen Auszug des Farbbades einsetzt.

Im BVT-Referenzdokument werden verschiedene Verfahren beschrieben, die zum Ziel haben, das umweltrelevante Verhalten der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Färbeprozesse im Allgemeinen zu verbessern. Unter den Herstellern von diskontinuierlichen Färbemaschinen zeichnet sich ein deutlicher Trend ab, das Flottenverhältnis der Bäder zu senken. Darüber hinaus besteht ein hervorstechendes Unterscheidungsmerkmal moderner Maschinen darin, dass sie auch dann bei einem annähernd gleichen Flottenverhältnis betrieben werden können, wenn sie deutlich unter ihrer Auslegungskapazität beschickt werden. Besonders vorteilhaft ist das für Lohnveredler, die im Regelfall auf eine hoch flexible Fertigung angewiesen sind. Außerdem wurden verschiedene für kontinuierliche Veredlungssverfahren charakteristische Funktionen auf diskontinuierliche Maschinen übertragen, die größtmögliche Zeitersparnis zwischen den verschiedenen Partien ermöglichen und dabei weitere Optionen für die Wiederverwendung des Färbebades und eine bessere Behandlung der konzentrierten Abwasserteilströme eröffnen.

Bei den kontinuierlichen Färbeverfahren lässt sich eine Verringerung der Systemverluste erreichen, indem der Imprägnierungsschritt in einem Walzenspalt (Zwickel) erfolgt oder das Tauchbadvolumen minimiert wird (z. B. Flex-Trog, U-Trog). Zusätzliche Verbesserungen erzielt man durch Zubereiten der Farbstoffe und Hilfsmittel in separaten Ansätzen und Zudosierung der Klotzflotten in Abhängigkeit von der Messung der Flottenaufnahme. Die Menge der benötigten Färbeklotzflotte wird anhand der zu verarbeitenden Warenmenge berechnet. Die so ermittelten Werte werden automatisch umgesetzt und bei der Vorbereitung der nächsten vergleichbaren Partie zugrunde gelegt, um so die überschüssige Farbklotzflottenmenge möglichst gering zu halten. Dieses System

kann jedoch nicht verhindern, dass im Vorlagebehälter Farbflottenreste anfallen. Die Rapid-Batch-Färbetechnik stellt eine weitere Verbesserung dar, da die gesamte Farbflottenmenge nicht vollständig (für die ganze Partie) vor Beginn der Färbepartie zubereitet wird, sondern auf der Grundlage der kontinuierlichen (on-line) Messung der Flottenaufnahme in mehreren Schritten, und zwar genau zu dem Zeitpunkt, an dem sie benötigt wird.

Drucken

Möglichst geringe Volumina des Druckpastenzuführungssystems (d. h. Durchmesser der Schläuche und Rakelgeräte) führen zu einer erheblichen Senkung der Druckpastenverluste beim Rotationsfilmdruck. Eine weitergehende Senkung lässt sich durch Verbesserungen der Pastenrückgewinnung aus dem Zuführungssystem selbst erreichen. Bei einem neueren Verfahren wird vor dem Beschicken des Systems ein Ball in die Rakelgeräte eingeführt. Am Ende der Druckpartie wird der Ball zurückgepresst, wodurch die Druckpaste im Zuführungssystem zur Wiederverwendung in den Ansatzbehälter zurückfließt. Heute bieten computergestützte Systeme weitere Möglichkeiten für ein Recyceln der Druckpasten. Druckpastenrückgewinnungs- und -recyclingsysteme werden in Textilveredlungsbetrieben eingesetzt (für flache Web- und Maschenware), jedoch nicht für Teppiche. Das liegt vor allem daran, dass das Guarkermehl (das gebräuchlichste Verdickungsmittel für Teppiche) begrenzt stabil ist (biologisch abbaubare Verbindung) und daher vor der Wiederverwendung nicht längere Zeit gelagert werden kann.

Die Druckschablonen, Eimer und Druckpastenzuführungssysteme müssen sorgfältig gereinigt werden, bevor sie für neue Druckpasten verwendet werden können. Es gibt mehrere kostengünstige Möglichkeiten, den Wasserverbrauch zu senken (An-/Aus-Regelung der Druckdeckenwäsche, Wiederverwendung des Druckdeckenwaschwassers usw.).

Eine Alternative zum herkömmlichen Druck bieten Digitaldruckverfahren, die im Textil- und Teppichsektor an Bedeutung gewinnen. Beim Digitaldruck werden die ausgewählten Farbstoffe anhand des berechneten Bedarfs dosiert. Dadurch werden Restdruckpasten am Ende eines jeden Druckvorgangs vermieden.

Der digitale Inkjet-Druck (Farbtintenstrahldruck) ist für Flachware geeignet. Die Produktionsgeschwindigkeiten sind jedoch zu niedrig, als dass dieses Verfahren an die Stelle des herkömmlichen Drucks treten könnte. Dennoch bietet der Inkjet-Druck bei kürzeren Metragen schon heute große Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Druck.

Für die neueste Verbesserung bei den Düsendruckmaschinen für Teppiche und Texturgewebe stehen derzeit Maschinen, mit denen die Farbe mit chirurgischer Präzision tief in die Warenoberfläche gespritzt wird, ohne dass Maschinenteile mit dem Substrat in Berührung kommen. Hier kann die Kontrolle der auf das Substrat aufgebrachten Flottenmenge (die beispielsweise bei leichter Ware anders sein kann als bei schweren Qualitäten) nicht nur durch Anpassung der „Injektionszeit“ („firing time“), sondern auch des Pumpendrucks erfolgen.

Der Harnstoffgehalt in der Reaktiv-Druckpaste kann bis zu 150 g je Kilogramm Paste betragen. Beim einstufigen Verfahren kann anstelle von Harnstoff kontrolliert Feuchtigkeit zugeführt werden - entweder mittels der Schaumtechnik oder durch Aufsprühen einer bestimmten Menge an Wassertröpfchen. Bei Seiden- und Viskoseartikeln ist es jedoch nicht möglich den Harnstoffeintrag durch ein Sprühsystem zu ersetzen. Das Verfahren ist nicht zuverlässig genug, um eine gleichmäßige Dosierung des niedrigen Feuchteauftrags für diese Fasern zu gewährleisten.

Das Schaumauftragsverfahren hat sich dagegen bei Viskose zur vollständigen Eliminierung von Harnstoff bewährt Dieses Verfahren dürfte aus technischer Sicht grundsätzlich auch bei Seide anwendbar sein, wofür der Nachweis jedoch noch aussteht. Seide gilt als eine weniger problematische Faser als Viskose, doch wird sie im Allgemeinen in kleineren Metragen verarbeitet. Ohne Einsatz des Schaumauftragverfahrens kann der Harnstoffverbrauch bei Seide auf ungefähr 50 g/kg Druckpaste und bei Viskose auf 80 g/kg gesenkt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Verwendung von Harnstoff zu vermeiden, ist der Zwei-Phasendruck, der allerdings komplexer und langsamer ist.

Auch wenn in Europa offenbar keine Wasser-in-Öl-Verdickungsmittel mehr eingesetzt werden und Halbemulsions-Druckpasten (Öl in Wasser) nur noch gelegentlich zum Einsatz kommen, werden im Abgas noch immer Kohlenwasserstoffe (vor allem aliphatische) festgestellt, die hauptsächlich aus den Mineralölen

stammen, welche in den synthetischen Verdickungsmitteln enthalten sind. Ihr Emissionspotenzial kann bis zu 10 g org.-C/kg Textil betragen. Die Verdickungsmittel der neuen Generation enthalten, wenn überhaupt, nur minimale Mengen an flüchtigen organischen Lösungsmitteln. Darüber hinaus sind die optimierten Druckpasten APEO-frei, weisen einen niedrigen Ammoniakgehalt auf und enthalten formaldehydarme Binder.

Ausrüstung

Zunehmende Bedeutung für die Verringerung der Flottenaufnahme erlangen die so genannten Minimalauftragstechniken (z. B. Pflatschwalzen-, Sprüh- und Schaumauftragssysteme) als Ersatz für die Klotzsysteme.
Darüber hinaus stehen verschiedene Verfahren zur Senkung des Energieverbrauchs in Spannrahmen zur Verfügung (z. B. mechanische Entwässerungsvorrichtungen zur Reduzierung des Wassergehalts der zugeführten Ware, Optimierung des Abgasstromes des thermischen Behandlungsaggregates und Einbau von Wärmerückgewinnungssystemen).

Für jeden Ausrüstungsprozess gibt es Verfahren zur Verringerung der Umweltbelastungen, die beim Einsatz bestimmter Stoffe auftreten. Das BVT-Referenzdokument konzentriert sich auf nur einige wenige Ausrüstungsprozesse. Die Emissionen an Formaldehyd (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung) bei der Pflegeleicht-Ausrüstung lassen sich durch Produkte mit niedrigem Formaldehydgehalt oder formaldehydfreie Produkte erheblich senken (<75 ppm oder sogar unter 30 ppm bei entsprechenden Verbraucherforderungen).

Zu den allgemein üblichen Verfahren zur Senkung der von Mottenschutzmitteln ausgehenden Emissionen gehören Verfahren zum Umgang mit diesen Stoffen, mit denen das Auslaufen von Mottenschutzmittelkonzentraten bei der Zubereitung und beim Transport innerhalb der Färberei möglichst gering gehalten werden, sowie spezielle Betriebstechniken, bei denen in der ausgezogenen Färbeflotte und im Spülwasser geringstmögliche Restmengen an Aktivsubstanzen anfallen. Zwei wirksame Maßnahmen bestehen darin, 1) sicherzustellen, dass am Schluss des Färbevorgangs ein pH-Wert <4,5 erreicht wird (sofern dies nicht möglich sein sollte, ist das Insektenschutzmittel in einem separaten Verarbeitungsschritt aufzubringen und das Behandlungsbad wieder zu verwenden), und 2) den Einsatz von Färbehilfsmitteln zu vermeiden, die eine Rückhaltewirkung auf das Aufziehen von Insektenschutzmitteln ausüben (z. B. Egalisiermittel oder PA-Hemmer).

Andere Verfahren schließen die proportionale Überdosierung, das Aufbringen des Mottenschutzmittels über kleinvolumige Behälter am Ende der Garnwaschstraße und die Auftragung des Insektenschutzmittels unmittelbar auf den Flor von Teppichen während der Rückenbeschichtung oder des Latexauftrags usw. ein. Der Einsatz dieser Verfahren ist jeweils charakteristisch für die drei bestehenden Garnherstellungsverfahren, d. h. das „Trockenverfahren“ (bei dem die Ware keinen Nassprozess durchläuft), die Herstellung von gefärbtem Flockmaterial und von gewaschenem Garn aus Wolle sowie Herstellung von gefärbtem Wollgarn.

Der Auftrag von Weichmachungsmitteln über Foulardwalzen oder über Sprüh- bzw. Schaumauftragssysteme führt zu besseren Umweltergebnissen als die chargenweise Ausrüstung mit Weichgriffmitteln in der Färbemaschine unmittelbar im Anschluss an den Färbevorgang. Die Verwendung von kationaktiven Weichmachunsgmitteln lässt sich vermeiden, und jegliche Chemikalienverluste können auf einige wenige Prozent gesenkt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass dann die Färbe- oder Spülbäder wieder verwendet werden können, da die Reste dieser kationaktiven Weichgriffsmittel, die sonst die Adsorption der Farbstoffe im nachfolgenden Färbeprozess begrenzen, keine Probleme mehr verursachen.

Waschen

Ablass- und Füllvorgänge und „intelligentes Spülen“ sind effizientere diskontinuierliche Waschtechniken als das herkömmliche Überlaufspülen. Darüber hinaus sind die modernen Maschinen mit Zeitspareinrichtungen und anderen Spezialsystemen ausgestattet, um die typischen Verzögerungen der herkömmlichen Ablass- und Füllmethode zu vermeiden (längere Fertigungszeiten usw.). Sowohl beim „intelligenten Spülen“ als auch beim Ablassen und Befüllen können die ausgezogene konzentrierte Färbeflotte und das Spülwasser in getrennten Strömen geführt werden (Trennung der Abwasserteilströme und Rückgewinnung von Wasser und Energie).

Bei kontinuierlicher Wäsche sollte die Einsparung von Wasser und Energie durch die Anwendung einfacher betrieblicher Maßnahmen beginnen („good housekeeping“). Das kann von der Festlegung der optimalen

Zuflussmenge mit Hilfe von Zuflussreglern an den Waschmaschinen bis hin zum Einbau von Absperrventilen reichen, die bei Betriebsstörungen den Wasserzustrom sofort absperren. Weitere Verbesserungen lassen sich durch eine höhere Wascheffizienz erzielen, vor allem durch Nutzung des Gegenstromprinzips beim Waschvorgang und Senkung des Haftwassers auf der Ware (z. B. Vakuumabsaugung). Als einfache und wirksame Maßnahme erweist sich im Allgemeinen der Einbau von Wärmerückgewinnungsvorrichtungen in Kontinuewaschmaschinen.

Neue Anlagen für das Waschen mit halogenierten organischen Lösungsmitteln sind mit im Kreislauf geschlossenen Aktivkohlefiltern ausgestattet, sodass jegliches Entweichen in die Umwelt nach außen verhindert wird. Um Emissionen von mit Perchlorethylen (PER) kontaminiertem Wasser zu minimieren, wird ein Großteil des im Wasser gelösten PER extrahiert und in einem Zweiphasen-Prozess zurückgewonnen (erste Phase: Luftstrippen, zweite Phase: Adsorption an Aktivkohle, PER <1 mg/l im Abwasser). Da der Abwasserstrom recht niedrig ist ($\leq$ 0,5 m^3/h), eignen sich moderne oxidative Verfahren (z. B. das Fentons-Verfahren) für die innerbetriebliche Behandlung dieser Abwässer. Darüber hinaus hat die vollständige Neugestaltung der Destillationssektion die Lösungsmittelrückstände im Schlamm drastisch gesenkt (1 Massenprozent im Vergleich zu mehr als 5 % bei herkömmlichen Anlagen).

Abwasserbehandlung

In biologischen Abwasserbehandlungsanlagen können mit niedrigen Schlammbelastungen selbst biologisch schwer abbaubare Stoffe abgebaut werden, nicht jedoch biologisch nicht abbaubare Stoffe. Konzentrierte Abwasserströme, die solche Stoffe enthalten, sollten am Ort des Anfalls behandelt werden. Für die Textilveredlungsindustrie empfiehlt sich eine fortschrittliche Oxidation nach dem Fentons-Verfahren als aussichtsreiche Vorbehandlung (in Abhängigkeit von der Art des betreffenden Abwassers können 70 – 85 % des CSB entfernt werden und der Rest-CSB, der aufgrund der hierdurch erfolgten Modifikation der Stoffe dann biologisch weitgehend abbaubar ist, lässt sich biologisch behandeln). Hoch konzentrierte Rückstände wie Restdruckpasten und Restfarbklotzflotten sollten aus dem Abwasserstrom jedoch möglichst ganz herausgehalten und auf andere Weise entsorgt werden.

Bei Abwässern, die pigmenthaltige Druckpasten oder Latex aus der Teppichrückenbeschichtung enthalten, stellt die Fällung/Flockung und Verbrennung des dabei entstehenden Schlammes eine brauchbare Alternative zur chemischen Oxidation dar. Für Azofarbstoffe ist außerdem die anaerobe Behandlung der Färbeklotzflotten und Druckpasten vor der nachfolgenden aeroben Behandlung ein wirksames Mittel zur Entfärbung.

Für die Mischabwasserbehandlung werden folgende Verfahren empfohlen, um gleichwertige Ergebnisse zu erzielen:

- Eine tertiäre Abwasserbehandlung im Anschluss an die biologische Abwasserreinigung, etwa durch Adsorption an Aktivkohle unter Rückführung der Aktivkohle in das Belebtschlammsystem und Zerstörung der adsorbierten biologisch nicht abbaubaren Stoffen durch Verbrennung oder Behandlung des Überschussschlamms mit freien Radikalen (Biomasse und beladene Aktivkohle);
- Kombinierte biologische, physikalische und chemische Behandlung unter Zugabe von Pulver-Aktivkohle und Eisensalz zum Belebtschlammsystem und Reaktivierung des Überschussschlammes durch „Nassoxidation“ oder „Nassperoxidation“ (wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird);
- Ozonierung biologisch schwer abbaubarer Verbindungen vor dem Belebtschlammsystem.

Für Abwässer aus der Wollwäsche werden verschiedene Verfahrenswege diskutiert. Die Leistungsfähigkeit einer Eindampfanlage für die Umwelt ist der einer Flockungsanlage weit überlegen. Auch die Anschaffungskosten einer Eindampfanlage liegen viel höher, und die Amortisationszeit (gegenüber der Einleitung in die Kanalisation) beträgt in kleineren Betrieben (3500 t Wolle pro Jahr) 4 - 5 Jahre. Für mittelgroße Unternehmen (15000 t Wolle pro Jahr) ist das Eindampfen, über einen Zeitraum von zehn Jahren betrachtet, etwas günstiger als die Flockung. Der Einsatz von Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Verbindung mit dem Eindampfen macht die Verdampfung sogar attraktiv, weil dann eine kleinere Eindampfanlage eingebaut werden kann, was zu einer Senkung der Anschaffungskosten führt. Ein Recyclingkreislauf ermöglicht ebenfalls eine Betriebskostensenkung durch die Erlöse aus dem Verkauf des Fetts (dieser Effekt ist für Feinwollwäschereien von größerer Bedeutung).

Die aus ökologischer Sicht beste Variante wäre eine Kombination aus Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung und Eindampfen des Abwassers sowie Verbrennung des Schlammes bei voller

Rückgewinnung von Wasser und Energie. Der komplexe Charakter des Verfahrens und die Investitionskosten lassen sie jedoch nur geeigneter erscheinen für 1) neue Anlagen, 2) bestehende Anlagen ohne innerbetriebliche Abwasserbehandlung und 3) Anlagen, in denen veraltete Abwasserbehandlungsanlagen ersetzt werden sollen.

Hinsichtlich biologischer Abwasserbehandlungen ist bekannt, dass es in Europa Wäschereien gibt (insbesondere in Italien), die zur Abwasserbehandlung hauptsächlich biologische Verfahren einsetzen. Genaue Informationen hierzu liegen jedoch nicht vor.

Wie sich gezeigt hat, besitzen Schlämme aus der Wollwäsche hervorragende technische Eigenschaften, wenn man sie zur Ziegelherstellung mit Lehm vermischt. Die Wirtschaftlichkeit hängt in hohem Maße davon ab, welche Vereinbarung zwischen der Wäscherei und der Ziegelei getroffen wird. Nach den vorliegenden Informationen zu urteilen, müsste dieses Verfahren eigentlich kostengünstiger sein als die Verbringung auf Deponien, die Kompostierung und die Verbrennung. Zu weiteren eventuell verfügbaren Recyclingmöglichkeiten wurden keine Informationen übermittelt.

GENERELLE BVT (TEXTILINDUSTRIE INSGESAMT)

Management

Es ist unstrittig, dass technologische Verbesserungen mit guten Betriebsbedingungen und gutem Umweltmanagement Hand in Hand gehen müssen. Das Betreiben einer Anlage, in der potenziell umweltbelastende Verfahren durchgeführt werden, erfordert die Anwendung vieler Elemente eines Umweltmanagementsystems (UMS). Die Einführung eines Erfassungssystems für die Input-/Output-Massenströme der einzelnen Prozesse ist Voraussetzung für das Erkennen von Bereichen, die mit Priorität bearbeitet werden müssen, und von Möglichkeiten zur Verbesserung der umweltbezogenen Leistungsfähigkeit.

Dosierung und Verteilung von Chemikalien (außer Farbstoffen)

BVT ist der Einbau automatischer Dosier- und Verteilungssysteme, die die benötigten Mengen an Chemikalien und Hilfsmitteln exakt bestimmen und diese über Rohrnetze direkt zu den verschiedenen Maschinen leiten, ohne dass Menschen damit in Kontakt kommen.

Auswahl und Einsatz von Chemikalien

BVT ist das Befolgen bestimmter allgemeiner Grundsätze bei der Auswahl von Chemikalien und der Steuerung ihres Einsatzes:

- Wo immer die Möglichkeit besteht, das gewünschte Prozessergebnis ohne Einsatz von Chemikalien zu erreichen, sollte deren Verwendung ganz unterbleiben.
- Wo diese Möglichkeit nicht besteht, sollte bei der Auswahl der Chemikalien und ihrer Einsatzweise ein risikobasierter Ansatz gewählt werden, um das Gesamtrisiko möglichst gering zu halten.

Es gibt eine Reihe von Chemikalienlisten und Instrumente zur Klassifizierung der Stoffe. Zu den Betriebsarten, die mit dem niedrigsten Gesamtrisiko verbunden sind, zählen die Verfahren mit geschlossenem Kreislauf und die prozessinterne Schadstoffzerstörung. Natürlich ist das einschlägige Gemeinschaftsrecht unbedingt entsprechend zu beachten.

Ausgehend von diesen Grundsätzen ergeben sich einige detaillierte BVT-Schlussfolgerungen vor allem für Tenside, Komplexbildner und Entschäumungsmittel. Nähere Informationen dazu enthält Kapitel 5.

Auswahl des eingehenden Rohfasermaterials

Anerkanntermaßen ist die Kenntnis der Qualität und Quantität der Stoffe (z. B. Präparationen, Pestizide, Stricköle), mit denen die Fasern in den vorgeschalteten Prozessen behandelt werden, von entscheidender Bedeutung, wenn der Betreiber in die Lage versetzt werden soll, Auswirkungen dieser Stoffe auf die Umwelt zu vermeiden und zu kontrollieren. BVT ist das Anstreben einer Zusammenarbeit mit den vorgeschalteten Partnern in der textilen Kette mit dem Ziel, ein gemeinsames Umweltbewusstsein innerhalb der textilen Kette aufzubauen. Es ist wünschenswert, Informationen auszutauschen über Art und Menge der Chemikalien, die in jeder Phase des Produktlebenszyklus den Fasern zugegeben werden bzw. auf der Faser verbleiben. Eine Reihe von BVT für verschiedene Arten von textilen Rohstoffen wurde festgelegt:

- Chemiefasern: BVT ist die Auswahl von Materialien mit emissionsarmen und biologisch abbaubaren/biologisch eliminierbaren Präparationen.
- Baumwolle: Hauptprobleme sind hier das Vorhandensein gefährlicher Stoffe wie Pentachlorphenol (PCP) sowie die Beschaffenheit und Menge der verwendeten Schlichtemittel (Auswahl von textilem Rohstoffen, die mit hoch wirksamen biologisch eliminierbaren Schlichtemitteln unter Verwendung von Minimalauftragstechniken behandelt worden ist. Wenn es die Marktbedingungen erlauben, sollte vorzugsweise Baumwolle aus organischem Anbau eingesetzt werden.
- Wolle: Hier gilt das Hauptaugenmerk der Nutzung der verfügbaren Informationen und der Förderung von Initiativen zur Zusammenarbeit zwischen den zuständigen Gremien mit dem Ziel, die Verarbeitung von Wolle zu vermeiden, die mit chlororganischen Pestiziden belastet ist, und den Einsatz gesetzlich zulässiger Ektoparasitizide bei Schafen an der Quelle so gering wie nur möglich zu halten. Die Auswahl von Wollgarnen, die anstelle von Formulierungen auf Mineralölbasis, welche womöglich noch APEO enthalten, mit biologisch abbaubaren Spinnmitteln gesponnen wurden, ist ebenfalls Bestandteil der BVT.

Bei sämtlichen Maßnahmen wird vorausgesetzt, dass das Faserausgangsmaterial/die Rohfaserware für die Textilverarbeitung unter Einsatz eines Qualitätssicherungssystems hergestellt wurde, sodass dem Veredlungsbetrieb die entsprechenden Informationen zur Art und Menge der Schadstoffe zugänglich sind.

Wasser- und Energiemanagement

Zwischen Wasser- und Energieeinsparungen besteht in der Textilindustrie häufig ein Zusammenhang, da die Energie hauptsächlich zum Erhitzen der Prozessbäder eingesetzt wird. Die BVT beginnt bei der Überwachung des Wasser- und Energieverbrauchs der verschiedenen Prozesse, verbunden mit einer besseren Kontrolle der Prozessparameter. BVT umfasst den Einsatz von Maschinen mit einem niederen Flottenverhältnis bei diskontinuierlichen Prozessen, Minimalauftragsverfahren bei der kontinuierlichen Veredlung sowie den Einsatz der neuesten Verfahren zur Verbesserung der Wascheffizienz. BVT ist darüber hinaus die Prüfung von Möglichkeiten für die Wiederverwendung von Wasser und das Recycling durch systematische Charakterisierung von Beschaffenheit und Menge der verschiedenen Prozessströme.

WOLLWÄSCHE

Wollwäsche mit Wasser

BVT ist der Einsatz von Recyclingkreisläufen für Fett und Schmutz. Durch BVT-erreichbare Werte für den Wasserverbrauch liegen bei 2 bis 4 l pro Kilogramm fettiger Wolle in mittelgroßen und großen Wäschereien (15000 Tonnen fettiger Wolle pro Jahr) und 6 l/kg in kleinen Betrieben. Die entsprechenden Werte für die Fettrückgewinnnung bewegen sich zwischen 25 und 30 % des geschätzten Fettanteils in der gewaschenen Wolle. Ähnlich schwanken die BVT-bezogenen Werte für den Energieverbrauch zwischen 4 - 4,5 MJ pro Kilogramm verarbeiteter fettiger Wolle, wovon ungefähr 3,5 MJ/kg Wärmeenergie und 1 MJ/kg elektrischer Energie sind. Mangels Daten ist jedoch keine Aussage dazu möglich, ob die vorstehend genannten BVT-bezogenen Werte für den Wasser- und Energieverbrauch sich auch auf extrafeine Wolle (Faserdurchmesser in der Regel höchstens 20 µm) anwenden lassen.

Wollwäsche mit organischen Lösungsmitteln

Die Wäsche mit organischen Lösungsmitteln gilt als BVT unter der Voraussetzung, dass sämtliche Maßnahmen getroffen werden, um die Verluste an flüchtigen Substanzen möglichst gering zu halten und jedwede Grundwasserkontamination durch diffuse Verunreinigungen und Störfälle zu verhindern. Näheres zu diesen Maßnahmen siehe Abschnitt 2.3.1.3.

TEXTILVEREDLUNG UND TEPPICHINDUSTRIE

Vorbehandlung

<u>Entfernung von Strickavivagen aus der Ware</u>

BVT ist die Anwendung einer der nachstehenden Maßnahmen:

- Auswahl von Maschenware, die unter Verwendung wasserlöslicher und biologisch abbaubarer Avivagen hergestellt wurde, anstelle herkömmlicher Avivagen auf Mineralölbasis (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Avivagen sind durch eine Wäsche in Wasser zu entfernen. Bei Maschenware aus Chemiefasern muss der Waschvorgang vor der Thermofixierung erfolgen (um die Avivagen zu entfernen und zu verhindern, dass sie als Abgasemissionen freigesetzt werden).

- Durchführung der Rohfixierung vor dem Waschvorgang, die dabei vom Spannrahmen auftretenden Abgasemissionen sind mittels Elektrofiltersysteme zu behandeln, die eine Energierückgewinnung und die getrennte Ölabscheidung ermöglichen. Dadurch wird die Abwasserbelastung verringert (siehe Abschnitt 4.10.9).
- Entfernung der nicht wasserlöslichen Öle durch eine Wäsche mit organischen Lösungsmitteln . In diesem Fall sind die in Abschnitt 2.3.1.3 beschriebenen Anforderungen zu beachten und damit einhergehende Vorkehrungen für die Zerstörung flüchtiger Schadstoffe innerhalb des Kreislaufs zu treffen (z. B. durch fortschrittliche Oxidationsprozesse). Dadurch wird jede etwaige, durch diffuse Verunreinigungen und durch Störfälle hervorgerufene Grundwasserkontamination verhindert. Dieses Verfahren eignet sich auch, wenn auf der Ware andere nicht wasserlösliche Vorbehandlungsmittel wie etwa Siliconöle vorhanden sind.

Entschlichtung

BVT ist, eine der nachstehenden Maßnahmen anzuwenden:

- Auswahl von textilem Rohmaterial, das mit Minimal-Auftragsverfahren (z. B. Vornetzung des Kettgarns, siehe 4.2.5) und wirksameren biologisch eliminierbaren Schlichtemittel (siehe 4.2.4) behandelt wurde, verbunden mit dem Einsatz effizienter Waschsysteme für die Entschlichtung und Verfahren zur Behandlung von Abwässern mit einer niedrigen Konzentration der zugeführten organischen Inhaltsstoffe im Verhältnis zur Konzentration der Mikroorganismen (Schlammbelastung) (B_{TS} < 0,15 kg BSB_5/kg TS x·d, Adaption des Belebtschlammes und Temperaturen über 15 °C – siehe 4.10.1) zur Verbesserung der biologischen Eliminierbarkeit der Schlichtemittel.
- Die oxidative Entschlichtung ist zu wählen, wenn die Herkunft des Textilgewebes nicht kontrolliert werden kann (siehe Abschnitt 4.5.2.4).
- Kombination von Entschlichtung/Wäsche und Bleiche zu einem einzigen Behandlungsschritt, wie in Abschnitt 4.5.3 beschrieben.
- Rückgewinnung und Wiederverwendung der Schlichtemittel durch Ultrafiltration, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

Bleichen

BVT ist:

- Einsatz von Wasserstoffperoxid als bevorzugtes Bleichmittel in Verbindung mit Techniken zur Minimierung der Verwendung von Wasserstoffperoxidstabilisatoren, wie in Abschnitt 4.5.5 beschrieben, oder Einsatz biologisch abbaubarer bzw. biologisch eliminierbarer Komplexbildner, wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben.
- Einsatz von Natriumchlorit für Flachs- und Bastfasern, die sich mit Wasserstoffperoxid allein nicht bleichen lassen. Die bevorzugte Variante ist ein zweistufiges Bleichverfahren mit Wasserstoffperoxid und Chlordioxid. Dabei ist sicherzustellen, dass elementarchlorfreies Chlordioxid verwendet wird. Dieses wird durch Verwendung von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel aus Natriumchlorat hergestellt (siehe Abschnitt 4.5.5).
- Beschränkung des Einsatzes von Natriumhypochlorit auf Fälle, in denen ein hoher Weißgrad erreicht werden muss, und bei empfindlicher Ware, die durch Depolymerisation geschädigt würde. Um die Bildung gefährlicher AOX-Verbindungen zu verringern, erfolgt in diesen speziellen Fällen die Natriumhypochloritbleiche in einem zweistufigen Verfahren, wobei in der ersten Phase Peroxid und in der zweiten Hypochlorit zum Einsatz kommt. Das Abwasser aus der Hypochloritbleiche ist von den anderen Strömen und Mischabwässern getrennt zu halten, um die Bildung gefährlicher AOX-Verbindungen gering zu halten.

Mercerisieren

BVT ist:

- entweder die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Natronlauge aus dem Mercerisierungs-Spülwasser, wie in Abschnitt 4.5.7 beschrieben,
- oder die Wiederverwendung des natronlaugehaltigen Abwassers für andere Vorbehandlungsverfahren.

Färben

Dosierung und Verteilung der Färberezepturen

BVT ist die Anwendung sämtlicher nachstehender Maßnahmen:

- Verringerung der Anzahl an Farbstoffen (eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von trichromen Farbsystemen).
- Verwendung automatischer Farbstoffdosierungs- und -verteilungssysteme; lediglich bei Farbstoffen, die selten verwendet werden, sollte eine manuelle Zugabe in Betracht kommen.
- Bei langen kontinuierlichen Förderleitungen, bei denen das Totvolumen des Verteilungssystems mit dem Volumen des Färbefoulards vergleichbar ist, sind dezentrale automatische Farbstationen zu bevorzugen, die die verschiedenen Chemikalien nicht vor dem Prozess mit den Farbstoffen vermischen und die vollautomatisch gereinigt werden.

Allgemeine BVT für diskontinuierliche Färbeprozesse

BVT ist:

- Einsatz von Maschinen, die ausgestattet sind mit: automatischen Regeleinrichtungen für Füllstand, Temperatur und weitere Parameter des Färbezyklus sowie indirekten Heiz- und Kühlsystemen, Abzugshauben und Türen zur Minimierung von Dampfverlusten.
- Auswahl von Maschinen, die sich am besten für die zu verarbeitende Partiegröße eignen, um deren Betrieb im Bereich der Auslegungs-Flottenverhältnisse, für die sie ausgelegt sind, zu ermöglichen. Moderne Maschinen lassen sich bei annähernd gleich bleibenden Flottenverhältnissen betreiben, auch wenn sie nur zu 60 % (oder sogar nur zu 30 % im Fall von Garnfärbeanlagen) ihrer Auslegungskapazität beladen werden (siehe Abschnitt 4.6.19).
- Auswahl neuer Maschinen, die so weit wie möglich den in Abschnitt 4.6.19 beschriebenen Anforderungen gerecht werden:
  - niedriges oder extrem niedriges Flottenverhältnis
  - Trennung des Bades von der Textilware während des Prozesses
  - interne Trennung der Färbeflotte von der Waschflotte
  - mechanische Flottenextraktion zur Verringerung von Verschleppungen und zur Verbesserung der Wascheffizienz
  - Verringerung der Prozessdauer.
- Ersetzen der Überlauf-Spülmethode bevorzugt durch die Ablass- und Füllmethoden oder durch andere Verfahren (intelligentes Spülen der Ware), wie in Abschnitt 4.9.1 beschrieben.
- Wiederverwendung des Spülwassers für den nächsten Färbegang oder Wiederaufbereitung und nochmalige Nutzung des Färbebades, sofern das unter technischen Gesichtspunkten möglich ist. Dieses Verfahren (siehe Abschnitt 4.6.22) lässt sich beim Färben von Flockmaterial, wobei von oben beschickte Maschinen zum Einsatz kommen, einfacher umsetzen. Der Warenträger kann aus der Färbemaschine entfernt werden, ohne dass das Färbebad abgelassen werden muss. Moderne diskontinuierliche Färbemaschinen sind jedoch schon mit eingebautem Auffangbehälter ausgestattet, die eine ununterbrochene, automatische Trennung der Konzentrate vom Spülwasser erlauben.

BVT für kontinuierliche Färbeprozesse

Bei kontinuierlichen und semikontinuierlichen Färbeprozessen wird weniger Wasser verbraucht als beim diskontinuierlichen Färben, jedoch fallen hier hoch konzentrierte Rückstände an.

BVT ist, durch nachstehende Maßnahmen die Verluste von konzentrierter Färbeflotte zu vermindern:

- Einsatz von Minimal-Flottenauftragssystemen Minimierung des Färbefoulardvolumens bei Anwendung der Klotzfärbetechnik.
- Nutzung von Zubereitungssystemen, bei denen die Chemikalien online als getrennte Ströme zubereitet und erst unmittelbar vor der Zuführung zur Auftragsvorrichtung gemischt werden.
- Einsatz eines der nachstehenden Klotzflottendosiersysteme auf der Grundlage der Messung der Farbflottenaufnahme (siehe 4.6.7):
  - Messung der verbrauchten Färbeflottenmenge bezogen auf die verarbeitete Warenmenge (Warenlänge multipliziert mit ihrem spezifischen Gewicht); die hierbei ermittelten Werte werden automatisch verarbeitet und bei der Vorbereitung der nächsten vergleichbaren Partie herangezogen.
  - Einsatz der Rapid-Batch-Färbetechnik, bei der die Farbstoffflottenmenge vor Beginn des Färbens nicht für die gesamte Partie zubereitet wird, sondern bedarfsgerecht in mehreren Schritten, ausgehend von der laufenden Messung der Flottenaufnahme. Wenn wirtschaftliche Gesichtspunkte dies erlauben, ist dieses zweite Verfahren zu bevorzugen (siehe 4.6.7).

- Erhöhung der Wascheffizienz durch Nutzung des Gegenstromprinzips beim Waschvorgang und Verringerung der in Abschnitt 4.9.2 beschriebenen Verschleppungen.

Färben von PES und PES-Mischungen mit Dispersionsfarbstoffen

BVT ist:

- Vermeidung des Einsatzes gefährlicher Färbebeschleuniger (Carrier) durch (nach Priorität geordnet):
  - Verwendung carrierfrei färbbarer Polyesterfasern (modifizierte PET oder PTT-Typen wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben, wenn der Markt dies zulässt;
  - Färben unter Hochtemperaturbedingungen ohne Einsatz von Carriern. Dieses Verfahren eignet sich nicht für PES/WO- und Elasthan/WO-Mischungen;
  - Ersatz der herkömmlichen Carrier durch Verbindungen auf Basis von Benzylbenzoat und N-Alkylphthalimid zum Färben von WO/PES-Fasern (siehe Abschnitt 4.6.1).
- Substitution von Natriumdithionit in der PES-Nachbehandlung durch eines der zwei vorgeschlagenen Verfahren (wie in Abschnitt 4.6.5 beschrieben):
  - Austausch des Natriumdithionit durch ein Reduktionsmittel auf der Grundlage von Sulfinsäurederivaten. Gleichzeitig sollten Maßnahmen getroffen werden, die sicherstellen, dass das Reduktionsmittel exakt in der Menge verbraucht wird, die zur Farbstoffreduktion notwendig ist (z. B. durch Einsatz von Stickstoff zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Färbeflotte und der in der Maschine befindlichen Luft).
  - Einsatz von Dispersionsfarbstoffen, die anstelle einer reduktiven Nachbehandlung, in alkalischem Milieu durch Hydrolyse in Lösung gebracht (siehe Abschnitt 4.6.5).
- Einsatz optimierter Färberezepturen, die Dispergiermittel enthalten, welche in hohem Maße biologisch eliminierbar sind, wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

Färben mit Schwefelfarbstoffen

BVT ist (siehe 4.6.6):

- Ersatz der herkömmlichen pulverförmigen und flüssigen Schwefelfarbstoffe durch stabilisierte nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe oder vorreduzierte Flüssigfärberezepturen mit einem Sulfidgehalt unter 1 %;
- Ersatz des Natriumsulfids durch schwefelfreie Reduktionsmittel oder Natriumdithionit (in dieser Reihenfolge);
- Maßnahmen, mit denen sichergestellt wird, dass das Reduktionsmittel nur in exakt der Menge verbraucht wird, die zur Farbstoffreduktion notwendig ist (z. B. durch Einsatz von Stickstoff zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Färbeflotte und der in der Maschine befindlichen Luft);
- Einsatz von Wasserstoffperoxid als bevorzugtes Oxidationsmittel.

Diskontinuierliches Färben mit Reaktivfarbstoffen

BVT ist:

- Verwendung von hochfixierenden Low-Salt-Reaktivfarbstoffen, wie unter 4.6.10 und 4.6.11 beschrieben;
- Verzicht auf Waschmittel und Komplexbildner beim Spülen und in den Neutralisationsstufen nach dem Färben durch Heißspülen in Verbindung mit der Wärmerückgewinnung aus dem Spülabwasser (siehe Abschnitt 4.6.12).

Färben mit Reaktivfarbstoffen im KKV-Verfahren

BVT ist die Verwendung von Färbeverfahren, deren Leistungsniveau mit dem der in Abschnitt 4.6.13 beschriebenen Techniken vergleichbar ist. Wenn man von den Gesamtverarbeitungskosten ausgeht, ist das beschriebene Verfahren kosteneffizienter als das Färben im KKV-Verfahren, doch ist die Umstellung auf diese neue Technologie mit erheblichen Anschaffungskosten verbunden. Bei neuen Anlagen und in Fällen, in denen Anlagen ohnehin durch neue ausgetauscht werden sollen, fällt der Kostenfaktor weniger stark ins Gewicht. In allen Fällen ist BVT, den Einsatz von Harnstoff zu vermeiden und silikatfreie Fixiermethoden einzusetzen (siehe Abschnitt 4.6.9).

Färben von Wolle

BVT ist:

- Ersatz der Chromierungsfarbstoffe durch Reaktivfarbstoffe oder, wo dies nicht möglich ist, Anwendung von Ultra-Niedrig-Chromierungsverfahren, die sämtliche in Abschnitt 4.6.15 beschriebenen Anforderungen erfüllen:
  - Es wird ein Emissionsfaktor von 50 mg Chrom pro Kilogramm behandelter Wolle erreicht, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 einer Chromkonzentration von 5 mg/l im ausgezogenen Chromierungsbad entspricht.
  - Im Abwasser ist kein Chrom (VI) feststellbar (bei Verwendung einer Standardmethode, mit der Cr (VI) bei Konzentrationen <0,1 mg/l nachgewiesen werden kann).
- Sicherstellung des niedrigstmöglichen Schwermetalleintrags in das Abwasser beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen. BVT-bezogene Werte sind Emissionsfaktoren von 10 - 20 mg/kg behandelter Wolle, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 einer Chromkonzentration von 1 - 2 mg/l im ausgezogenen Färbebad entspricht. Ein solches Ergebnis lässt sich erzielen durch:
  - Verwendung von Hilfsmitteln, die die Farbstoffaufnahme beschleunigen wie etwa der in Abschnitt 4.6.17 beschriebene Prozess für Flockmaterial und Kammzüge;
  - Verwendung von Techniken zur pH-Wert-Regelung zur Maximierung des endgültigen Färbebadauszuges bei anderen Aufmachungen.
- Bevorzugung pH-Wert-geregelter Verfahren zum Färben mit pH-regulierbaren Farbstoffen (Säurefarbstoffe und basische Farbstoffe), sodass unter maximalem Aufziehen der Farbstoffe und Insektenschutzmittel sowie unter minimalem Einsatz organischer Egalisiermittel egale Färbungen erzielt werden (siehe Abschnitt 4.6.14).

Drucken

Allgemeiner Druckprozess

BVT ist:

- Verminderung der Druckpastenverluste beim Rotationsfilmdruck durch:
  - Minimierung des Volumens der Druckpastenzuführungssysteme (siehe 4.7.4)
  - Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Zuführungssystem am Ende jedes Druckvorganges mit dem in Abschnitt 4.7.5 beschriebenen Verfahren
  - Recycling von Restdruckpasten (siehe Abschnitt 4.7.6)
- Verminderung des Wasserverbrauchs bei Reinigungsvorgängen durch eine Kombination aus (siehe Abschnitt 4.7.7):
  - An-/Aus-Überwachung der Wasserzuführung für die Druckdeckenwäsche
  - Wiederverwendung des gering verschmutzten Spülwassers, das bei der Reinigung von Rakeln, Druckschablonen und Eimern anfällt.
  - Wiederverwendung des Druckdeckenwaschwassers
- Einsatz digitaler Tintenstrahldruckmaschinen (Inkjet-Druck) für kurze Metragen an Flachgewebe (weniger als 100 m), wenn der Absatzmarkt dies zulässt (siehe Abschnitt 4.7.9). Nicht als BVT gilt das Spülen mit Lösemitteln zur Verhinderung des Blockierens, wenn der Drucker außer Betrieb ist.
- Einsatz der in Abschnitt 4.7.8 beschriebenen digitalen Düsendruckmaschinen für das Bedrucken von Teppichware und texturierten textilen Flächen außer beim 2-Phasendruck- und Reservedruckverfahren und bei vergleichbaren Verhältnissen.

Reaktivdruck

BVT ist die Vermeidung des Harnstoffeinsatzes durch:

- die Einstufenmethode mit geregeltem Feuchtigkeitsauftrag, bei dem die Feuchtigkeit entweder in Schaumform oder durch Besprühen einer bestimmten Wassertröpfchenmenge zugeführt wird (siehe Abschnitt 4.7.1)

oder

- die Zweistufen-Druckmethode (siehe 4.7.2).

Bei Seide und Viskose ist bei dem einstufigen Druckprozess das Sprühverfahren nicht zuverlässig, da diese Fasern nur eine geringe Feuchtigkeitszufuhr erfordern. Das Schaumauftragsverfahren mit vollständigem Verzicht auf den Harnstoff hat sich bei Viskose bewährt, jedoch noch nicht bei Seide. Eine

Schaumauftragsanlage für bis zu 80000 Laufmeter Produktionskapazität pro Tag ist mit hohen Anschaffungskosten - etwa 200000 EUR - verbunden. Bei Anlagen mit Tageskapazitäten von ca. 30000, 50000 und 140000 Laufmeter ist dieses Verfahren unter wirtschaftlich vertretbaren Konditionen eingesetzt worden. Ob dies für kleinere Anlagen gilt, ist fraglich.

Wenn das Schaumverfahren nicht eingesetzt wird, kann die Einsatzmenge an Harnstoff bei Seide auf ungefähr 50 g/kg Druckpaste und bei Viskose auf 80 g/kg vermindert werden.

Pigmentdruck

BVT ist der Einsatz optimierter Druckpasten, die folgende Anforderungen erfüllen (siehe 4.7.3):

- lösemittelarme oder –freie Verdickungsmittel und formaldehydarme Binder. Der entsprechende Abgasemissionsfaktor beträgt <0,4 g org.-C/kg Textilware (bezogen auf ein Luft-Waren-Verhältnis von 20 m^3 Luft/kg Textilware);
- APEO-frei und hohe biologische Eliminierbarkeit;
- reduzierter Ammoniakgehalt. Der entsprechende Emissionsfaktor beträgt 0,6 g NH_3/kg Textilware (bezogen auf ein Luft-Waren-Verhältnis von 20 m^3 Luft/kg Textilware).

Ausrüsten

Verfahren im Allgemeinen

BVT ist:

- Minimierung der Restflotte durch:
  - Einsatz von Minimalauftragstechniken (z. B. Anwendung von Schaum- oder Sprühauftrag) oder Minimierung der Foulardvolumina.
  - Wiederverwendung von Klotzflotten, wenn die Qualität dadurch nicht beeinträchtigt wird.
- Minimierung des Energieverbrauchs von Spannrahmen (siehe Abschnitt 4.8.1):
  - Verwendung mechanischer Entwässerungseinrichtungen zur Reduzierung des Wassergehalts des zu trocknenden Textils;
  - Optimierung der Abgasmenge durch automatische Regulierung der Abgasfeuchte auf 0,1 bis 0,15 kg Wasser pro Kilogramm Trockenluft unter Berücksichtigung der zum Erreichen des Gleichgewichtzustands erforderlichen Zeit;
  - Installation von Wärmerückgewinnungssystemen;
  - Einbau von Wärmeisoliersystemen
  - Sicherstellung einer optimalen Wartung der Brenner bei direkt beheizten Spannrahmen.
- Verwendung von emissionsoptimierten Rezepten. Ein Beispiel für die Klassifizierung/Auswahl von Ausrüstungsrezepturen ist das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene „Emissionsfaktorenkonzept“.

Pflegeleicht-Ausrüstung

BVT ist die Verwendung formaldehydfreier Vernetzungsmittel im Bereich Teppichherstellung sowie formaldehydfreier bzw. formaldehydarmer (<0,1 % Formaldehydgehalt in der Rezeptur) Vernetzungsmittel in der Textilindustrie (siehe 4.8.2).

Mottenschutz–Ausrüstung

- Allgemeine Verfahren

BVT ist:

- Geeigneter Umgang mit den Einsatzstoffen, wie in Abschnitt 4.8.4.1 beschrieben;
- Sicherstellung einer Auftragseffizienz von 98 % (Auftrag des Insektenschutzmittels auf die Faser);
- Durchführung der folgenden Zusatzmaßnahmen, wenn das Insektenschutzmittel aus einem Färbebad appliziert wird:
  - Sicherstellung eines pH-Wertes < 4,5 bei Prozessende bzw., wenn dies nicht möglich sein sollte, Aufbringen des Insektenschutzmittels in einem separaten Verarbeitungsschritt und Wiederverwendung des Bades;
  - Zugabe des Insektenschutzmittels nach Ausdehnung des Färbebades, um Verluste durch Überlaufen zu vermeiden;
  - Auswahl von Färbehilfsmitteln, die keinen Einfluss auf die Aufnahme (Ausziehverhalten) der Insektenschutzmittel während des Färbeprozesses ausüben (siehe Abschnitt 4.8.4.1).

- Mottenschutzausrüstung von Garnen, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn außer beim Flockefärben keinen Nassprozess durchlaufen

BVT ist, eines oder beide nachstehenden Verfahren anzuwenden (in Abschnitt 4.8.4.2 beschrieben):

- Saure Nachbehandlung (zur Erhöhung der Aufnahme der Aktivsubstanz des Mottenschutzmittels), verbunden mit der Wiederverwendung des Spülbades für den nächsten Färbeprozess;
- Behandlung eines Faseranteils von 5% an der Gesamtfasermischung mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmittel, verbunden mit der Auswahl spezieller Färbemaschinen und Abwasserrecyclingsysteme mit dem Ziel, die Emission der Aktivsubstanz in das Wasser möglichst gering zu halten.

- Mottenschutzausrüstung von Fasern, die in der Flocke gefärbt und im Garn vorbehandelt werden

BVT ist (siehe Abschnitt 4.8.4.3):

- Einsatz spezieller Auftragssysteme mit minimierten Volumina, die am Ende der Garnwaschanlage angeordnet sind;
- Aufbereitung der geringen Mengen an Prozessflotte zwischen den Bädern und Einsatz von Prozessen, die eigens entwickelt wurden, um die Aktivsubstanz aus der verbrauchten Prozessflotte zu entfernen. Zu diesen Verfahren können auch Adsorptions- oder Abbauverfahren gehören.
- Aufbringung des Mottenschutzmittels unmittelbar auf den Teppichflor (wenn die Mottenschutzimprägnierung während der Teppichherstellung erfolgt) unter Einsatz des Schaumauftragverfahrens.

- Mottenschutzausrüstung von Fasern, die als Garn vorbehandelt und gefärbt werden

BVT ist (siehe Abschnitt 4.8.4.4):

- Einsatz eines gesonderten Nachbehandlungsprozesses, um die Emissionen bei Färbeprozessen, die für die Aufnahme von Mottenschutzmitteln unter weniger optimalen Bedingungen erfolgen, möglichst gering zu halten;
- Einsatz semi-kontinuierlicher Minimalauftragungsanlagen oder modifizierter Zentrifugen;
- Wiederverwendung der zwischen den einzelnen Garnpartien in kleinen Mengen anfallenden Ausrüstungsflotte und Einsatz von Prozessen, die eigens entwickelt wurden, um die Aktivsubstanz aus der ausgezogenen Prozessflotte zu entfernen. Zu diesen Verfahren können auch Adsorptions- oder Abbauverfahren gehören.
- Aufbringung des Mottenschutzmittels unmittelbar auf den Teppichflor (wenn die Mottenschutzimprägnierung während der Teppichherstellung erfolgt) unter Einsatz des Schaumauftragverfahrens.

- Weichmachungsbehandlungen

BVT ist das Aufbringen von Weichmachungsmitteln mittels Foulard mit Quetschwerk bzw. noch besser über Sprüh- bzw. Schaumauftragssysteme anstelle der chargenweise Behandlung in der Färbemaschine unmittelbar im Anschluss an das Ausziehfärben (siehe Abschnitt 4.8.3).

Waschen

BVT ist:

- Ersetzen des Waschens und Spülens im Überlauf durch Ablass- und Füllverfahren oder durch „intelligente Spülverfahren“, wie sie in Abschnitt 4.9.1 beschrieben sind;
- Senkung des Wasser- und Energieverbrauchs bei Kontinue-Prozessen durch:
  - Installation hocheffizienter Waschmaschinen in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.9.2 beschriebenen Grundsätzen. Die entsprechenden Werte für das hoch effiziente Kontinue-Breitwaschen von Cellulose- und Chemiefasern können Tabelle 4.38 entnommen werden;
  - Einführung von Wärmerückgewinnungseinrichtungen.
- Wenn eine Reinigung mit halogenierten organischen Lösungsmitteln unverzichtbar ist (z. B. bei Ware, die stark mit Präparationen wie Siliconölen belastet ist, welche nur schwer mit Wasser zu entfernen sind), sollten Anlagen mit geschlossenem Kreislauf verwendet werden. Es ist zwingend erforderlich, dass diese Anlagen die unter 4.9.3 genannten Anforderungen erfüllen und im geschlossenen Kreislaufsystem Vorkehrungen getroffen sind, um persistente Schadstoffe (z. B. durch fortschrittliche Oxidationsprozesse) zu zerstören, mit dem Ziel, jedwede Kontamination des Grundwassers durch diffuse Verunreinigungen und Störfälle zu verhindern.

Abwasserbehandlung

Die Abwasserbehandlung erfolgt nach mindestens drei verschiedenen Strategien:

- die zentrale Behandlung in einer innerbetrieblichen biologischen Abwasserbehandlungsanlage;
- die zentrale Behandlung außerhalb des Betriebes in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage;
- die innerbetriebliche (oder außerhalb des Betriebes) dezentrale Behandlung ausgewählter Abwasserteilströme;

Bei allen drei Strategien handelt es sich um BVT-Varianten, sofern sie auf die jeweilige Abwassersituation korrekt angewendet werden. Allgemein anerkannt sind unter anderem die folgenden grundlegenden Grundsätze der Abwasserwirtschaft und Abwasserbehandlung:

- Charakterisierung der verschiedenen innerbetrieblich anfallenden Abwasserströme (siehe Abschnitt 4.1.2).
- Trennung der Abwässer am Anfallort nach Art und Belastung vor ihrer Vermischung mit anderen Teilströmen. Dadurch wird sichergestellt, dass einer Behandlungsanlage nur diejenigen Schadstoffe zugeleitet werden, die sie auch behandeln kann. Darüber hinaus wird damit die Wiederverwendung des Abwassers ermöglicht.
- Zuführung der belasteten Abwasserströme zur geeignetsten Behandlung.
- Verhinderung des Eintrags von Abwasserinhaltsstoffen, die in biologischen Abwasserbehandlungssystemen zu Betriebsstörungen verursachen könnten.
- Behandlung von Abwasserteilströmen, die biologisch nicht abbaubare Stoffe in relevanter Menge enthalten, mit Hilfe geeigneter Verfahren vor bzw. anstelle der abschließenden biologischen Behandlung.

Diesem Ansatz entsprechend gelten die folgenden Verfahren als allgemeine BVT für die Behandlung von Abwässern aus der Textilveredlungs- und Teppichindustrie:

- Abwasserbehandlung in einem Belebtschlammsystem mit niedriger Schlammbelastung, wie in Abschnitt 4.10.1 beschrieben, vorausgesetzt, dass die konzentrierten Ströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, getrennt vorbehandelt werden
- Vorbehandlung ausgewählter und abgetrennter hoch belasteter (CSB>5000 mg/l) Abwasserteilströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, mittels chemischer Oxidation (z. B. Behandlung nach dem Fentons-Verfahren, wie in Abschnitt 4.10.7 beschrieben). Hierfür in Frage kommende Abwasserströme sind Farbklotzflotten aus der semi-kontinuierlichen oder kontinuierlichen Färberei und der Ausrüstung, Entschlichtungsbäder, Druckpasten, Rückstände aus der Rückenbeschichtung von Teppichen, ausgezogene Färbe- und Ausrüstungsflotten.

Bestimmte spezielle Prozessrückstände wie Restdruckpasten und Restfarbklotzflotten sind hoch konzentriert und sollten nach Möglichkeit dem Abwasser ferngehalten werden.

Diese Rückstände sind in geeigneter Weise zu entsorgen; wegen des hohen Brennwertes kann die thermische Oxidation eine geeignete Methode sein.

Für die speziellen Fälle, wie pigmentdruckpastenhaltige Abwässer oder latexhaltige Abwässer aus der Teppichrückenbeschichtung stellt die Fällung/Flockung mit Verbrennung des dabei anfallenden Schlammes eine brauchbare Alternative zur chemischen Oxidation dar (siehe Abschnitt 4.10.8).

Für Azofarbstoffe kann die in Abschnitt 4.10.6 beschriebene anaerobe Behandlung der Farbklotzflotten und Druckpasten vor einer nachfolgenden aeroben Behandlung ein wirksames Verfahren zur Entfärbung sein.

Wenn die konzentrierten Abwasserteilströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, nicht gesondert behandelt werden können, sind physikalisch-chemische Zusatzbehandlungen erforderlich, um eine entsprechende Gesamtreinigungsleistung zu erzielen. Hierzu gehören:

- Tertiärbehandlungen im Anschluss an den biologischen Behandlungsprozess. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption an Aktivkohle unter Rückführung der Aktivkohle in das Belebtschlammsystem. Anschließend erfolgt die Eliminierung der adsorbierten biologisch nicht abbaubaren Stoffe durch Verbrennung oder Behandlung des Überschussschlammes (Biomasse und verbrauchte Aktivkohle) mit Methoden, bei denen freie Radikale erzeugt werden (z. B. in einem Prozess, in dem OH^*, O_2^{*-} und CO_2^{*-} erzeugt werden) (siehe Anlage 6 im Abschnitt 4.10.1).

- Kombinierte biologische, physikalische und chemische Behandlung unter Zugabe von Pulveraktivkohle und Eisensalz zum Belebtschlammsystem und Reaktivierung des Überschussschlammes durch „Nassoxidation“ oder „Nassperoxidation“ (wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird), wie in Abschnitt 4.10.3 beschrieben.
- Ozonierung schwer abbaubarer Verbindungen vor dem Belebtschlammsystem (siehe Anlage 3 in Abschnitt 4.10.1).

Abwasserbehandlung im Rohwollwäschebereich (Prozess auf Wasserbasis)
BVT ist:
- Kombination der Nutzung von Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung mit dem Eindampfen des Abwassers und dem integrierten Verbrennen des anfallenden Schlammes bei voller Rückgewinnung von Wasser und Energie für: 1) neue Anlagen, 2) bestehende Anlagen ohne Abwasseraufbereitung vor Ort und 3) Anlagen, in denen veraltete Abwasserbehandlungsanlagen ersetzt werden sollen. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.
- Einsatz einer Fällungs-/Flockungsbehandlung in bestehenden Betrieben in Verbindung mit der Indirekteinleitung zu einer aeroben Belebtschlammanlage.

Ob die biologische Behandlung als BVT gelten kann oder nicht, bleibt offen, bis mehr Informationen über die Kosten und die Leistungsfähigkeit vorliegen.

Schlammentsorgung

Schlamm aus der Behandlung von Abwässern aus der Wollwäscherei
BVT ist:
- Verwendung des Schlammes bei der Ziegelherstellung (siehe 4.10.12) oder Nutzung anderer geeigneter Recyclingmöglichkeiten
- Verbrennung des Schlammes mit Wärmerückgewinnung unter der Voraussetzung, dass entsprechende Maßnahmen zur Begrenzung der SO_x-, NO_x-, und Staubemissionen und zur Vermeidung des Entweichens von Dioxinen und Furanen getroffen werden, die aus dem organisch gebundenen Chlor der potenziell im Schlamm enthaltenen Pestizide freigesetzt werden können.

ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN

Die wichtigsten allgemeinen Schlussfolgerungen lauten wie folgt:
- Der Informationsaustausch war erfolgreich, und nach der zweiten Zusammenkunft der TWG wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt.
- Aufgrund des besonderen Charakters der Textilindustrie (eines sehr komplexen und sehr breit gefächerten Sektors) hängen die Auswirkungen der Einführung der genannten BVT von den Besonderheiten jedes Einzelbetriebes ab. Wie rasch die Umsetzung erfolgt, ist daher für diese Branche eine besonders sensible Frage.
- In Anbetracht der gegenwärtigen Schwierigkeiten, die einige Unternehmen hinsichtlich der Kontrolle und Auswahl der Herkunft ihrer Rohfasern haben, wurde festgestellt, dass ein System benötigt wird, das die entsprechende Qualität der eingehenden Rohware absichert, um einen entsprechenden Antrag auf eine IVU-Genehmigung stellen zu können. Als BVT gelten daher Bemühungen zur Zusammenarbeit mit den vorgeschalteten Partnern in der textilen Kette, und zwar nicht nur auf standortspezifischer Ebene, sondern auch auf Branchenebene, um auf diese Weise eine Kette der Umweltverantwortung für Textilien aufzubauen.

Die wichtigsten Empfehlungen für die künftige Arbeit lauten:
- Notwendig wäre eine systematischere Erhebung von Daten zu den derzeitigen Verbrauchs- und Emissionswerten und zur Leistungsfähigkeit der Verfahren, die bei der Festlegung der BVT insbesondere für den Abwasserbereich in Betracht zu ziehen sind.
- Eine eingehendere Beurteilung der mit den einzelnen Verfahren verbundenen Kosten und Einsparungen wäre als weiteres Kriterium bei der Festlegung der BVT hilfreich.
- Erhebung von Informationen über die Bereiche, auf die das BVT-Merkblatt Referenzdokument mangels Angaben nicht genügend eingeht. Nähere Einzelheiten zu speziellen Bereichen, in denen es an Daten und Informationen mangelt, sind Kapitel 7 zu entnehmen.

Die Europäische Kommission initiiert und fördert über ihre FTE-Programme eine Reihe von Projekten, die sich mit sauberen Technologien, neuen Abwasserbehandlungs- und Abwasserwiederaufbereitungstechnologien und entsprechenden Managementkonzepten befassen. Diese Projekte könnten einen nützlichen Beitrag zu künftigen BVT-Überprüfungen leisten. Die Leser werden daher aufgefordert, dem EIPPCB alle Forschungsergebnisse mitzuteilen, die den Geltungsbereich dieses Dokuments betreffen (siehe auch Vorwort zu diesem Dokument).

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Wie die Richtlinie berührt auch dieses Dokument nicht die Vorschriften der Gemeinschaft über die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken” berücksichtigt werden.

2. Rechtliche Pflichten und Definition der BVT gemäß der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Um dem Leser das Verständnis des rechtlichen Rahmens zu erleichtern, in dem das vorliegende Dokument ausgearbeitet wurde, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken” gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder berührt in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hoher Umweltschutz erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Anwendung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft, wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie, berücksichtigt werden, sodass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Durchführungsbehörden und sonstigen Einrichtungen eine integrierte, ganzheitliche Betrachtung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hoher Schutz der gesamten Umwelt gewährleistet ist. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 verankerte allgemeine Prinzip, nach dem die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen haben, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltschutzleistungen verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ ist in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen die in Artikel 3 verankerten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsauflagen müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie müssen sich diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird. Hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsauflagen Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und einen hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes sicherzustellen.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Ziel des Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter der Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, unter dessen Schirmherrschaft mehrere technische Arbeitsgruppen eingesetzt wurden. Bei diesem Forum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie in Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

In dieser Dokumentenreihe werden der Informationsaustausch, wie er gemäß Artikel 16 Absatz 2 stattgefunden hat, genau wiedergegeben und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen für die Genehmigungsauflagen zur Verfügung gestellt. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als ein wertvolles Mittel zur Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und bei den auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes, auszugehen.

Der verbleibende Teil dieses Abschnitts beschreibt, welche Art von Informationen die einzelnen Kapitel des Dokuments enthalten.

Kapitel 1 und 2 geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren. Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Kapitel 4 werden eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und die Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die für die auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen oder für allgemein verbindliche Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als Bezug gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei den Genehmigungsauflagen sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit einer Modernisierung zu beachten. Allein die angestrebte Sicherung eines hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes erfordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Umweltauswirkungen, das wiederum oft von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzes einschließlich einer weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Daher ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument bei Bedarf überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für technologische Zukunftsforschung zu senden:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla, Spanien
Telefon: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: http://eippcb.jrc.es

EXECUTIVE SUMMARY I

PREFACE..... XXI

SCOPE..... XXXVII

1 GENERAL INFORMATION 1
1.1 Wool scouring sector..... 3
1.1.1 Sector organisation..... 3
1.1.2 Production and economics 3
1.2 Textile finishing sector (excluding floor covering)..... 5
1.2.1 Sector organisation..... 5
1.2.2 Production and economics 6
1.3 Carpet 7
1.3.1 Sector organisation..... 7
1.3.2 Production and economics 9
1.4 Main environmental issues 11

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES..... 15
2.1 Raw materials..... 16
2.1.1 Fibres..... 16
2.1.2 Chemicals & auxiliaries 21
2.1.3 Materials handling and storage..... 22
2.2 Fibre manufacturing: chemical (man-made) fibres 22
2.3 Fibre preparation: natural fibres 24
2.3.1 Wool..... 24
2.3.2 Cotton and flax 34
2.3.3 Silk 34
2.4 Yarn manufacturing 34
2.4.1 The wool spinning process..... 34
2.4.2 The cotton spinning process 34
2.4.3 Environmental issues 35
2.5 Cloth production 35
2.5.1 Woven textiles..... 36
2.5.2 Knitted textiles..... 37
2.5.3 Textile floor-coverings 37
2.5.4 Non-woven textiles..... 40
2.6 Pretreatment..... 41
2.6.1 Pretreatment of cotton & cellulose fibres..... 41
2.6.2 Wool preparation before colouring 49
2.6.3 Pretreatment of silk..... 53
2.6.4 Pretreatment of synthetic material 56
2.7 Dyeing 57
2.7.1 General principles of dyeing..... 57
2.7.2 Dyeing processes..... 58
2.7.3 Cellulose fibres dyeing 61
2.7.4 Wool dyeing 67

ZUSAMMENFASSUNG I

VORWORT XXI

UMFANG XXXVII

1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN 1
1.1 Sektor der Wollwäsche 3
1.1.1 Organisation des Sektors 3
1.1.2 Produktion und wirtschaftliche Aspekte 3
1.2 Sektor der Textilveredlung (außer Bodenbeläge) 5
1.2.1 Organisation des Sektors 5
1.2.2 Produktion und wirtschaftliche Aspekte 6
1.3 Teppichsektor 7
1.3.1 Organisation des Sektors 7
1.3.2 Produktion und wirtschaftliche Aspekte 9
1.4 Wichtigste Umweltbelange..... 11

2 ANGEWANDTE PROZESSE UND TECHNIKEN 15
2.1 Rohstoffe 16
2.1.1 Fasern..... 16
2.1.2 Chemikalien und Hilfsmittel..... 21
2.1.3 Umgang und Lagerung von Stoffen..... 22
2.2 Herstellung von Synthesefasern 22
2.3 Faserpräparation: Naturfasern 24
2.3.1 Wolle 24
2.3.2 Baumwolle und Leinen..... 34
2.3.3 Seide 34
2.4 Garnherstellung 34
2.4.1 Der Spinnprozess für Wolle..... 34
2.4.2 Der Spinnprozess für Baumwolle 34
2.4.3 Umweltbelange 35
2.5 Kleiderherstellung 35
2.5.1 Gewebe 36
2.5.2 Maschenware 37
2.5.3 Textile Bodenbeläge 37
2.5.4 Vliesstoffe..... 40
2.6 Vorbehandlung 41
2.6.1 Vorbehandlung von Baumwolle und cellulosischen Fasern 41
2.6.2 Vorbehandlung der Wolle für das Färben 49
2.6.3 Vorbehandlung von Seide..... 53
2.6.4 Vorbehandlung von Synthesefasern..... 56
2.7 Färben..... 57
2.7.1 Allgemeine Aspekte des Färbens 57
2.7.2 Färbeverfahren..... 58
2.7.3 Färben von cellulosischen Fasern 61
2.7.4 Färben von Wolle 67

2.7.5 Silk dyeing ... 69
2.7.6 Synthetic fibres dyeing ... 69
2.7.7 Fibre blends dyeing ... 73
2.7.8 Environmental issues ... 77
2.8 Printing ... 86
2.8.1 Printing processes ... 86
2.8.2 Printing technology ... 90
2.8.3 Environmental issues ... 96
2.9 Finishing (functional finishing) ... 99
2.9.1 Finishing processes ... 99
2.9.2 Chemical finishing treatments ... 100
2.9.3 Environmental issues ... 103
2.10 Coating and laminating ... 105
2.10.1 Coating and laminating processes ... 105
2.10.2 Environmental issues ... 106
2.11 Carpet back-coating ... 107
2.12 Washing ... 113
2.12.1 Washing with water ... 113
2.12.2 Dry cleaning ... 113
2.13 Drying ... 115
2.13.1 Loose fibre drying ... 116
2.13.2 Hanks drying ... 116
2.13.3 Yarn packages drying ... 117
2.13.4 Fabric drying ... 117
2.14 Textiles industry categories ... 119
2.14.1 Wool Scouring Mills ... 120
2.14.2 Mills finishing yarn and/or floc ... 120
2.14.3 Mills finishing knitted fabric ... 121
2.14.4 Mills finishing woven fabric ... 123
2.14.5 The Carpet industry ... 126

3 EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS ... 137
3.1 Introduction ... 137
3.2 Wool scouring mills ... 137
3.2.1 Cleaning and washing with water ... 137
3.2.2 Cleaning and washing with solvent ... 152
3.3 Textile finishing industry ... 153
3.3.1 Mills finishing yarn and/or floc ... 153
3.3.2 Mills finishing knitted fabric ... 162
3.3.3 Mills finishing woven fabric ... 176
3.4 Carpet industry ... 207
3.4.1 Wool and wool-blend carpet yarn dyehouses ... 207
3.4.2 Integrated carpet manufacturing companies ... 217
3.5 General issues concerning odour nuisances in the textile industry ... 223
3.6 General issues concerning solid & liquid wastes generated in the textile industry ... 224

2.7.5 Färben von Seide ... 69
2.7.6 Färben von Synthesefasern ... 69
2.7.7 Färben von Fasermischungen ... 73
2.7.8 Umweltbelange ... 77
2.8 Textildruck ... 86
2.8.1 Druckverfahren ... 86
2.8.2 Drucktechnologien ... 90
2.8.3 Umweltbelange ... 96
2.9 Ausrüstung (funktionelle Ausrüstung) ... 99
2.9.1 Ausrüstungsverfahren ... 99
2.9.2 Chemische Ausrüstung ... 100
2.9.3 Umweltbelange ... 103
2.10 Beschichten und Laminieren ... 105
2.10.1 Beschichtungs- und Laminierverfahr. 105
2.10.2 Umweltbelange ... 106
2.11 Teppichrückenbeschichtung ... 107
2.12 Waschprozesse ... 113
2.12.1 Waschen mit Wasser ... 113
2.12.2 Chemischreinigen ... 113
2.13 Trocknen ... 115
2.13.1 Trocknen von Flockmaterial ... 116
2.13.2 Trocknen von Strängen ... 116
2.13.3 Trocknen von Garnspulen ... 117
2.13.4 Trocknen von Gewebe/Maschenware ... 117
2.14 Betriebsarten in der Textilindustrie ... 119
2.14.1 Wollwäschereien ... 120
2.14.2 Garn- und/oder Flockeveredlungsbetr. .. 120
2.14.3 Maschenwareveredlungsbetriebe ... 121
2.14.4 Gewebeveredlungsbetriebe ... 123
2.14.5 Die Teppichindustrie ... 126

3 EMISSIONS- UND VERBRAUCHS-NIVEAUS ... 137
3.1 Einleitung ... 137
3.2 Wollwäschereien ... 137
3.2.1 Wässriges Reinigen und Waschen ... 137
3.2.2 Chemischreinigen ... 152
3.3 Textilveredlungsindustrie ... 153
3.3.1 Garn- und/oder Flockeveredlungsbetr. .. 153
3.3.2 Maschenwareveredlungsbetriebe ... 162
3.3.3 Gewebeveredlungsbetriebe ... 176
3.4 Teppichindustrie ... 207
3.4.1 Garnfärbereien für Wolle und Woll-mischungen ... 207
3.4.2 Integrierte Betriebe zur Teppichherstellung ... 217
3.5 Allgemeine Belange bezügl. Geruchs-belastungen in der Textilindustrie ... 223
3.6 Allgemeine Belange bezüglich der in der Textilindustrie anfallenden festen und flüssigen Rückstände ... 224

4 TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT 227
4.1 General good management practices..... 227
4.1.1 Management and good housekeeping 227
4.1.2 Input/output streams evaluation/inventory 231
4.1.3 Automated preparation and dispensing of chemicals 236
4.1.4 Optimising water consumption in textile operations 238
4.1.5 Insulation of High Temperature (HT) machines..... 241
4.2 Quality management of incoming fibre 242
4.2.1 Man-made fibre preparation agents with improved environmental performance 242
4.2.2 Mineral oils substitution in wool spinning lubricants 245
4.2.3 Mineral oils substitution in knitted fabric manufacturing 247
4.2.4 Selection of sizing agents with improved environmental performance..... 249
4.2.5 Minimising sizing agent add-on by pre-wetting the warp yarns 253
4.2.6 Use of techniques that allow reduced load of sizing agents on the fibre (compact spinning)..... 254
4.2.7 Minimising residues of organochlorine ectoparasiticides in the raw material by substitution 255
4.2.8 Minimising residues of organophosphate and synthetic pyrethroid ectoparasiticides in the raw material by substitution 257
4.3 Selection/ substitution of chemicals used.... 259
4.3.1 Selection of textile dyes and auxiliaries according to their waste water relevance.. 259
4.3.2 Emission factor concept (emissions to air) 261
4.3.3 Substitution for alkylphenol ethoxylates (and other hazardous surfactants) 264
4.3.4 Selection of biodegradable/bioeliminable complexing agents in pretreatment and dyeing processes..... 266
4.3.5 Selection of antifoaming agents with improved environmental performance 270
4.4 Wool scouring..... 272
4.4.1 Use of integrated dirt removal/grease recovery loops 272

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT BETRACHTET WERDEN 227
4.1 Gute Managementmethoden..... 227
4.1.1 Managementwerkzeuge und organisatorische Maßnahmen..... 227
4.1.2 Erfassung der Input-/Output-Massenströme und Darstellung in einem Kataster 231
4.1.3 Automatischer Ansatz und Dosierung von Chemikalien 236
4.1.4 Minimierung des Wasserverbrauchs bei Veredlungsprozessen 238
4.1.5 Wärmeisolierung von Hochtemperatur (HAT)-Maschinen 241
4.2 Qualitätsmanagement beim Fasereingang..... 242
4.2.1 Präparationsmittel für Synthesefasern mit verbesserten ökologischen Eigenschaften..... 242
4.2.2 Ersatz von Mineralölen in Schmälzmitteln für die Wollspinnerei..... 245
4.2.3 Ersatz von Mineralölen bei der Herstellung von Gestricken..... 247
4.2.4 Auswahl von Schlichtemitteln mit verbessertem Umweltverhalten 249
4.2.5 Minimierung der Schlichteauflage durch das Vornetzen der Kettgarne.. 253
4.2.6 Verringerte Schlichtemittelauflage durch Kompaktspinnen 254
4.2.7 Minimierung von chlororganischen Ektoparasitiziden in der Rohwolle durch Substitution 255
4.2.8 Minimierung von Ektoparasitiziden auf Basis von Organophosphaten und synthetischen Pyrethroiden in der Rohwolle durch Substitution..... 257
4.3 Auswahl/Substitution von chemischen Einsatzstoffen 259
4.3.1 Auswahl von Textilfarbstoffen und Textilhilfsmitteln nach ihrer Abwasserrelevanz 259
4.3.2 Emissionsfaktorenkonzept (Abgasemissionen) 261
4.3.3 Ersatz von Alkylphenolethoxylaten (und anderen Tensiden mit gefährlichen Stoffeigenschaften)..... 264
4.3.4 Einsatz von biologisch abbaubaren/ eliminierbaren Komplexbildnern für Vorbehandlungs- und Färbeprozesse..... 266
4.3.5 Auswahl von Entschäumern mit verbesserten Umwelteigenschaften..... 270
4.4 Rohwollwäsche..... 272
4.4.1 Integrierte Kreisläufe zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung..... 272

4.4.2 Use of integrated dirt removal/grease recovery loops combined with evaporation of the effluent and incineration of the sludge 274
4.4.3 Minimising energy consumption in wool scouring installations 279
4.4.4 Wool scouring with organic solvent 281a
4.5 Pretreatment 282
4.5.1 Recovery of sizing agents by ultrafiltration 282
4.5.2 Application of the oxidative route for efficient, universal size removal 286
4.5.3 One-step desizing, scouring and bleaching of cotton fabric 288
4.5.4 Enzymatic scouring 289
4.5.5 Substitution for sodium hypochlorite and chlorine-containing compounds in bleaching operations 291
4.5.6 Minimising consumption of complexing agents in hydrogen peroxide bleaching 294
4.5.7 Recovery of alkali from mercerising 297
4.5.8 Optimisation of cotton warp yarn pretreatment 298
4.6 Dyeing 301
4.6.1 Exhaust dyeing of polyester and polyester blends with carrier-free dyeing techniques or with use of environmentally optimised carriers 301
4.6.2 Use of non-carrier dyeable PES fibres 303
4.6.3 Dispersing agents with higher bioeliminability in dye formulations 305
4.6.4 One-step continuous vat dyeing in pastel to pale shades 308
4.6.5 Aftertreatment in PES dyeing 309
4.6.6 Dyeing with sulphur dyes 312
4.6.7 Minimisation of dye liquor losses in pad dyeing techniques 315
4.6.8 Enzymatic after-soaping in reactive dyeing 317
4.6.9 Silicate-free fixation method for cold pad batch dyeing 318
4.6.10 Exhaust dyeing of cellulosic fibres with high-fixation polyfunctional reactive dyestuffs 319
4.6.11 Exhaust dyeing with low-salt reactive dyes 321
4.6.12 Omitting the use of detergents in afterwashing of cotton dyed with reactive dyes 323

4.4.2 Anlagen mit integrierter Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination mit der Verdampfung des Abwassers und einer Schlammverbrennung 274
4.4.3 Minimierung des Energieverbrauchs in Anlagen zur Rohwollwäsche 279
4.4.4 Rohwollwäsche mit Hilfe organischer Lösemittel 281a
4.5 Vorbehandlung 282
4.5.1 Rückgewinnung von Schlichtemitteln mittels Ultrafiltration 282
4.5.2 Effiziente Entschlichtung mit dem universell anwendbaren oxidativen Verfahren 286
4.5.3 Einstufiges Entschlichten, alkalisches Abkochen und Bleichen von Baumwollgeweben 288
4.5.4 Enzymatisches Abkochen 289
4.5.5 Substitution von Hypochlorit und chlorhaltigen Verbindungen bei Bleichprozessen 291
4.5.6 Minimierung des Verbrauchs an Komplexbildnern bei der Wasserstoffperoxidbleiche 294
4.5.7 Natronlauge-Rückgewinnung aus der Mercerisation 297
4.5.8 Optimierung der Vorbehandlung von Baumwoll-Kettgarn 298
4.6 Färben 301
4.6.1 Ausziehfärben von Polyester und Polyestermischungen ohne Carrier oder mit ökologisch optimierten Carriern 301
4.6.2 Verwendung von PES-Fasern, die carrierfrei gefärbt werden können 303
4.6.3 Dispergatoren mit höherem Bioeliminationsgrad in Farbstoffformulierungen 305
4.6.4 Einstufige kontinuierliche Küpenfärbungen in Pastell- und hellen Farbschattierungen 308
4.6.5 Nachbehandlung beim Färben von Polyester 309
4.6.6 Färben mit Schwefelfarbstoffen 312
4.6.7 Minimierung der Farbflottenverluste beim KKV-Färben 315
4.6.8 Enzymatisches Nachseifen in der Reaktivfärberei 317
4.6.9 Silikatfreies KKV-Färbeverfahren 318
4.6.10 Ausziehfärben von cellulosischen Fasern mit polyfunktionellen Reaktivfarbstoffen 319
4.6.11 Ausziehfärben von cellulosischen Fasern mit Low-Salt-Reaktivfarbstoffen 321
4.6.12 Verzicht auf Waschmittel beim Nachwaschen von Reaktivfärbungen auf Baumwolle 323

4.6.13 Alternative process for continuous (and semicontinuous) dyeing of cellulosic fabric with reactive dyes 325
4.6.14 pH-controlled dyeing techniques..... 329
4.6.15 Low-chrome and ultra-low-chrome afterchroming methods for wool 331
4.6.16 Chromium-free dyeing of wool..... 335
4.6.17 Emission reduction in dyeing wool with metal-complex dyestuffs 339
4.6.18 Use of liposomes as auxiliaries in wool dyeing..... 341
4.6.19 Equipment optimisation in batch dyeing 342
4.6.20 Equipment optimisation applied to winch beck dyeing machines..... 345
4.6.21 Equipment optimisation applied to jet dyeing machines..... 347
4.6.22 Water re-use/recycling in batch dyeing processes 355
4.7 Printing..... 356
4.7.1 Urea substitution and/or reduction in reactive printing 356
4.7.2 Reactive two-step printing 357
4.7.3 Pigment printing pastes with optimised environmental performance..... 359
4.7.4 Volume minimisation of printing paste supply systems in rotary screen printing machines..... 361
4.7.5 Recovery of printing paste from supply system in rotary screen printing machines..... 363
4.7.6 Recycling of residual printing pastes 365
4.7.7 Reduction of water consumption in cleaning operations..... 367
4.7.8 Digital jet printing of carpet and bulky fabric 369
4.7.9 Ink-jet digital printing for flat fabric 371
4.8 Finishing 372
4.8.1 Minimisation of energy consumption of stenter frames 372
4.8.2 Formaldehyde-free or formaldehyde-poor easy-care finishing agents 376
4.8.3 Avoiding batch softening 378
4.8.4 Minimisation of emissions in the application of mothproofing agents 379
4.9 Washing 393
4.9.1 Water & energy conservation in batch washing and rinsing 393
4.9.2 Water & energy conservation in continuous washing and rinsing 396

4.6.13 Alternatives Verfahren zur kontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Färbung von cellulosischen Fasern mit Reaktivfarbstoffen..... 325
4.6.14 pH-geregelte Färbetechniken..... 329
4.6.15 Nachchromierungsverfahren für Wolle mit niedrigen und extrem niedrigen Chromemissionen 331
4.6.16 Chromfreies Färben von Wolle 335
4.6.17 Reduktion der Abwasserbelastung beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen..... 339
4.6.18 Verwendung von Liposomen als Hilfsmittel bei der Wollfärbung 341
4.6.19 Maschinentechnische Optimierung beim Ausziehfärben 342
4.6.20 Optimierung der maschinellen Ausstattung von Färbekufen..... 345
4.6.21 Maschinentechnische Optimierung von Jet-Färbemaschinen 347
4.6.22 Wiederverwendung/Recycling von Wasser bei Ausziehfärbeverfahren ... 355
4.7 Drucken 356
4.7.1 Substitution und/oder Reduzierung der Einsatzmenge von Harnstoff beim Reaktivdruck 356
4.7.2 Zwei-Phasen-Reaktivdruck..... 357
4.7.3 Pigmentdruckpasten mit optimierten Umwelteigenschaften 359
4.7.4 Minimierung des Volumens der Zuführungssysteme beim Rotationsfilmdruck..... 361
4.7.5 Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Zuführungssystem bei Rotationsfilmdruckmaschinen..... 363
4.7.6 Recycling von Restdruckpasten..... 365
4.7.7 Reduktion des Wasserverbrauchs für Waschprozesse 367
4.7.8 Digitaler Jet-Druck bei Teppichen und schwerer Ware..... 369
4.7.9 Digitaler Ink-Jet-Druck für flache Gewebe und Maschenware..... 371
4.8 Ausrüstung 372
4.8.1 Minimierung des Energieverbrauchs an Spannrahmen 372
4.8.2 Formaldehydfreie oder formaldehydarme Hilfsmittel zur Knitterfreiausrüstung..... 376
4.8.3 Vermeidung von Weichmacher-Avivagen in Ausziehprozessen 378
4.8.4 Minimierung von Emissionen bei der Anwendung von Mottenschutzmitteln in der Teppichindustrie..... 379
4.9 Waschprozesse 393
4.9.1 Wasser- und Energieeinsparung beim Waschen und Spülen in Ausziehverfahren 393
4.9.2 Wasser- und Energieeinsparung beim kontinuierlichen Waschen und Spülen 396

4.9.3 Use of fully closed-loop installations for fabric washing (scouring) with organic solvent 399
4.10 Final effluent/emission abatement techniques 404
4.10.1 Treatment of textile waste water in activated sludge system with low food-to-micro organisms ratio (F/M) 404
4.10.2 Treatment of mixed waste water with about 60 % water recycling..... 412
4.10.3 Combined biological physical and chemical treatment of mixed waste water effluent 418
4.10.4 Recycling of textile waste water by treatment of selected streams with membrane techniques 420
4.10.5 Treatment and recovery of waste water containing pigment paste 424
4.10.6 Anaerobic removal of residual dyestuff from padding liquors and printing paste residues 426
4.10.7 Treatment of selected and segregated, non-biodegradable waste water stream by chemical oxidation 428
4.10.8 Waste water treatment by flocculation/precipitation and incineration of the resulting sludge..... 430
4.10.9 Air emission abatement techniques..... 431
4.10.10 Waste water treatment in wool scouring installations 434
4.10.11 Disposal of wool scouring sludge to agricultural land 439
4.10.12 Use of wool scour sludge in brick-making 442a

5 BEST AVAILABLE TECHNIQUES..... 443
5.1 Generic BAT (whole textile industry) 444
5.2 Process-integrated measures for unit processes and operations..... 448
5.2.1 Wool scouring..... 448
5.2.2 Textile finishing and carpet industry 449
5.3 Effluent treatment and waste disposal 454

6 EMERGING TECHNIQUES 457

7 CONCLUDING REMARKS 463
7.1 Timing of the work 463
7.2 Source of information 463
7.3 Level of consensus..... 463
7.4 Recommendations for future work 464

4.9.3 Geschlossene Kreisläufe bei Anlagen zur chemischen Reinigung (Lösemittelreinigung) von Flächengebilden 399
4.10 Verminderungstechniken für Abwasser-, Abgas- und Abfallemissionen 404
4.10.1 Behandlung von Textilabwasser in Belebtschlammanlagen mit niedriger Schlammbelastung (B_{TS})..... 404
4.10.2 Behandlung von Mischabwasser mit Wasserrecycling von ungefähr 60% .. 412
4.10.3 Kombinierte biologisch-physikalische und chemische Behandlung von Mischabwasser..... 418
4.10.4 Recycling von Textilabwasser durch Behandlung von ausgewählten Teilströmen mittels Membrantechniken 420
4.10.5 Behandlung und Recycling von Abwasser, das mit farbpigmenthaltigen Pasten belastet ist..... 424
4.10.6 Anaerobe Entfärbung von Rest-Farbklotzflotten und Restdruckpasten..... 426
4.10.7 Behandlung ausgewählter, abgetrennter und biologisch nicht abbaubarer Abwasserteilströme mittels chemischer Oxidation 428
4.10.8 Abwasserbehandlung mittels Fällung/Flockung mit Verbrennung des Schlammes 430
4.10.9 Abgasreinigungstechniken..... 431
4.10.10 Abwasserbehandlung in Wollwäschereien 434
4.10.11 Entsorgung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche auf landwirtschaftlich genutzten Flächen..... 439
4.10.12 Verwendung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche in der Ziegelindustrie..... 442a

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN.. 443
5.1 Generelle BVT (für die Textilindustrie insgesamt) 444
5.2 Prozessintegrierte Maßnahmen für Standardprozess und -verfahren 448
5.2.1 Wollwäsche 448
5.2.2 Textil- und Teppichindustrie..... 449
5.3 Abfallbehandlung und Abfallentsorgung..... 454

6 IN DER ENTWICKLUNG BEFINDLICHE VERFAHREN 457

7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN..... 463
7.1 Zeitlicher Ablauf der Arbeiten..... 463
7.2 Informationsquellen..... 463
7.3 Grad des Konsenses 463
7.4 Empfehlungen für die zukünftige Arbeit..... 464

7.5 Suggested topics for future R & D projects ... 465

REFERENCES ... 467

GLOSSARY ... 473

8 ANNEX I TEXTILE AUXILIARIES ... 479
8.1 Surfactants ... 479
8.2 Auxiliaries and finishing agents for fibre and yarn manufacturing ... 480
8.2.1 Spinning solution additives, spinning additives and spinning bath additives ... 484
8.2.2 Preparation agents for primary spinning ... 484
8.2.3 Preparation agents for secondary spinning (conditioning agents and spinning lubricants) ... 486
8.2.4 Coning oils, warping and twisting oils ... 487
8.2.5 Knitting oils ... 487
8.3 Sizing agents ... 488
8.4 Detergents/ wetting agents ... 491
8.5 Auxiliaries containing sequestering agents ... 492
8.6 Dyeing auxiliaries ... 492
8.6.1 General characteristics and environmental aspects ... 492
8.6.2 Wetting, penetrating and de-aerating agents ... 493
8.6.3 Dispersing agents ... 493
8.6.4 Levelling agents ... 494
8.6.5 Acid donors ... 495
8.6.6 Antifoaming agents ... 495
8.6.7 Carriers ... 495
8.7 Printing auxiliaries ... 496
8.7.1 Auxiliaries for dye printing ... 496
8.7.2 Auxiliaries for pigment printing ... 496
8.8 Finishing auxiliaries ... 497
8.8.1 Easy-care finishing agents ... 497
8.8.2 Biocides ... 499
8.8.3 Antistatic agents ... 499
8.8.4 Flame-retardants ... 500
8.8.5 Hydrophobic/ Oleophobic agents ... 504
8.8.6 Softeners ... 506
8.9 Coating compounds and auxiliaries ... 507

9 ANNEX II DYES AND PIGMENTS ... 509
9.1 Acid dyes ... 509
9.2 Basic (cationic) dyes ... 511
9.3 Direct (substantive) dyes ... 513
9.4 Disperse dyes ... 515
9.5 Metal-complex dyes ... 516
9.6 Mordant dyes (chrome dyes) ... 518
9.7 Naphthol dyes (azoic dyes developed on the fibre) ... 520

7.5 Vorgeschlagene Themen für zukünftige F&U-Projekte ... 465

LITERATUR ... 467

GLOSSAR ... 473

8 ANHANG I: TEXTILHILFSMITTEL ... 479
8.1 Tenside ... 480
8.2 Hilfsmittel und Ausrüstungsmittel für die Faser- und Garnherstellung ... 484
8.2.1 Zusatzmittel zu Spinnlösungen, Spinnadditive und Spinnbadzusatzmit. . 484
8.2.2 Präparationsmittel für die Primär-spinnerei ... 486
8.2.3 Präparationsmittel für die Sekundär-spinnerei (Konditionierungsmittel und Spinnschmälzen) ... 487
8.2.4 Con, Schär- und Zwirnöle ... 487
8.2.5 Stricköle ... 488
8.3 Schlichtemittel ... 491
8.4 Tenside/Netzmittel ... 492
8.5 Hilfsmittel, die Sequestriermittel enthalten ... 492
8.6 Färbereihilfsmittel ... 492
8.6.1 Allgemeine Charakteristiken und Umweltaspekte ... 493
8.6.2 Netz-, Penetrier- und Entlüftungs-mittel ... 493
8.6.3 Dispergiermittel ... 494
8.6.4 Egalisiermittel ... 495
8.6.5 Säurespender ... 495
8.6.6 Entschäumer ... 495
8.6.7 Färbebeschleuniger ... 496
8.7 Druckereihilfsmittel ... 496
8.7.1 Hilfsmittel für das Drucken mit Farbstoffen ... 496
8.7.2 Hilfsmittel für das Drucken mit Farbpigmenten ... 497
8.8 Ausrüstungshilfsmittel ... 497
8.8.1 Pflegeleicht-Ausrüstungsmittel ... 499
8.8.2 Biozide ... 499
8.8.3 Antistatika ... 500
8.8.4 Flammschutzmittel ... 504
8.8.5 Hydrophobier-/Oleophobiermittel ... 506
8.8.6 Weichmachungsmittel ... 507
8.9 Beschichtungsmittel und Hilfsmittel ... 509

9 ANNEX II: FARBSTOFFE UND PIGMENTE ... 479
9.1 Säurefarbstoffe ... 509
9.2 Basische (kationische) Farbstoffe ... 511
9.3 Direktfarbstoffe (Substantivfarbstoffe) ... 513
9.4 Dispersionsfarbstoffe ... 515
9.5 Metalkomplexfarbstoffe ... 516
9.6 Beizenfarbstoffe (Chromierungsfarbst.) .. 518
9.7 Naphtholfarbstoffe (Azofarbstoffe, die auf der Faser entwickelt werden) ... 520

9.8 Reactive dyes ... 523
9.9 Sulphur dyes ... 527
9.10 Vat dyes ... 529
9.11 Pigments ... 532

10 ANNEX III WET PROCESSES: MACHINERY AND TECHNIQUES ... 533
10.1 Loose fibre ... 533
10.1.1 Autoclave ... 533
10.2 Yarn ... 534
10.2.1 Hank dyeing machines ... 534
10.2.2 Package dyeing machines ... 535
10.3 Fabric in rope form ... 536
10.3.1 Batch processes ... 536
10.3.2 Continuous processes ... 540
10.4 Fabric in open-width ... 541
10.4.1 Batch processes ... 541
10.4.2 Semi-continuous and continuous processes ... 542

11 ANNEX IV: TYPICAL RECIPES (WITH SOME ASSOCIATED EMISSION FACTOR) IN THE TEXTILE SECTOR ... 547
11.1 Pretreatment ... 547
11.1.1 Cotton and cotton blends ... 547
11.1.2 Viscose ... 553
11.1.3 Man-made fibres (woven and knit fabric) ... 554
11.1.4 Wool ... 555
11.2 Dyeing ... 558
11.3 Printing ... 559
11.4 Finishing ... 559

12 ANNEX V: TYPICAL POLLUTANTS (AND POTENTIAL SOURCES) IN AIR EMISSIONS FROM TEXTILE PROCESSES ... 567

13 ANNEX VI: AUXILIARIES CLASSIFICATION TOOLS ... 569
13.1 Tegewa scheme ... 569
13.2 SCORE System ... 572
13.3 Dutch General Policy Scheme ... 576

14 ADVANCED OXIDATION PROCESSES (FENTON REACTION) ... 583

9.8 Reaktivfarbstoffe ... 523
9.9 Schwefelfarbstoffe ... 527
9.10 Küpenfarbstoffe ... 529
9.11 Farbpigmente 532

10 ANHANG III: NASSPROZESSE: MASCHINEN UND TECHNIKEN ... 533
10.1 Flockmaterial ... 533
10.1.1 Autoklav ... 533
10.2 Garn ... 534
10.2.1 Strangfärbemaschinen ... 534
10.2.2 Spulenfärbemaschine ... 535
10.3 Flächengebilde in Strangform ... 536
10.3.1 Diskontinuierliche Verfahren ... 536
10.3.2 Kontinuierliche Verfahren ... 540
10.4 Flächengebilde in Breitform ... 541
10.4.1 Diskontinuierliche Verfahren ... 541
10.4.2 Semi-kontinuierliche und kontinuierliche Verfahren ... 542

11 ANHANG IV: TYPISCHE REZEPTE (MIT EINIGEN DAMIT IN VERBINDUNG STEHENDEN EMISSIONSFAKTOREN) FÜR DEN TEXTILSEKTOR ... 547
11.1 Vorbehandlung ... 547
11.1.1 Baumwolle und Baumwollmischungen ... 547
11.1.2 Viskose ... 553
11.1.3 Synthesefasern (Web- und Maschenware) ... 554
11.1.4 Wolle ... 555
11.2 Färben ... 558
11.3 Drucken ... 559
11.4 Ausrüsten ... 559

12 ANHANG V: TYPISCHE SCHADSTOFFE (UND POTENZIELLE QUELLEN) IN ABGASEMISSIONEN AUS TEXTILVEREDLUNGSPROZES. ... 567

13 ANHANG VI: ANSÄTZE ZUR KLASSIFIZIERUNG VON HILFSMITTELN ... 569
13.1 TEGEWA-Konzept ... 569
13.2 SCORE-System ... 572
13.3 Niederländische Allgemeine Bewertungsmethodik ... 576

14 Fortschrittliche Oxidationsverfahren (Fentons Reaktion) ... 583

List of tables

Table 1.1: Share of the EU-15 textile-clothing industry in the manufacturing industry (only companies with 20 employees or more) ... 1
Table 1.2: Country breakdown of the EU-15 textile and clothing industry in 2000 ... 2
Table 1.3: Wool production and wool scouring production in EU Member States ... 4
Table 1.4: Basic structure of the carpet manufacturing industry ... 8
Table 1.5: Sector Location and number of trading entities within the EU ... 9
Table 1.6: Main charging loads from textile industry in Europe ... 11
Table 2.1: Chemical composition of cotton fibre ... 21
Table 2.2: Discontinuous dyeing equipment and liquor ratios ... 60
Table 2.3: Semi-continuous and continuous dyeing processes and equipment ... 61
Table 2.4: Salt concentration required for reactive dyes ... 62
Table 2.5: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques applied for cellulose fibres ... 66
Table 2.6: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for wool fibre ... 68
Table 2.7: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyamide fibres ... 70
Table 2.8: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyester fibres ... 71
Table 2.9: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyacrylic fibres ... 72
Table 2.10: Summary of dyestuff and dyeing techniques for polyester-cellulose blends ... 74
Table 2.11: Overview of the typical emissions generated in dyeing processes ... 77
Table 2.12: Percentage of non-fixed dye that may be discharged in the effluent for the principal classes of dyes ... 78
Table 2.13: List of carcinogenic amines ... 81
Table 2.14: Ecological properties of dye formulations additives ... 82
Table 2.15: Proportion of additives and dye in powder and liquid dyes ... 82
Table 2.16: Amount of salt employed in cotton batch dyeing processes with reactive and direct dyes ... 84
Table 2.17: Pollutants that are more likely to be encountered in waste water from printing processes ... 98
Table 3.1: Wool scouring process mass streams overview (fine wool) ... 138
Table 3.2: Wool scouring process mass streams overview (coarse wool) ... 139
Table 3.3: Wool scouring process mass streams overview (extra fine wool) ... 140
Table 3.4: Overview of effluent treatment processes and associated output of COD and sludge ... 146
Table 3.5: Average organochlorine, organophosphate and synthetic pyrethroid biocide content of the wools processed by 12 scourers ... 148
Table 3.6: Performance of effluent treatment plants in removing wool grease, COD, suspended solids and ectoparasiticides from woolscour effluent ... 149
Table 3.7: Sheep treatment chemical residues in incoming greasy wool and in scouring effluent discharged to sewer at six mills ... 149
Table 3.8: Estimated process input and output in the Wooltech cleaning system ... 152
Table 3.9: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from two mills mainly finishing floc material consisting of CV, PES, PAC or CO ... 154
Table 3.10: Overview of consumption and emission levels from four mills finishing WO tops/yarn ... 155
Table 3.11: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from four mills mainly finishing yarns consisting of CO ... 156
Table 3.12: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from eight mills mainly finishing yarns consisting of PES ... 157
Table 3.13: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from seven mills mainly finishing yarns consisting of WO/PAC/CV ... 159
Table 3.14: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of CV yarn with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC) ... 160
Table 3.15: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of PES yarn with disperse dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC) ... 160
Table 3.16: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of CO yarn with vat dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC) ... 161
Table 3.17: Water & energy consumption levels in loose fibre dyeing processes ... 162
Table 3.18: Water & energy consumption levels in yarn dyeing processes ... 162
Table 3.19: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from seventeen mills mainly finishing knitted fabric consisting of cotton ... 164

Table 3.20: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from twelve mills finishing knitted fabric consisting mainly of CO with a significant printing section 166
Table 3.21: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills finishing knitted fabric consisting mainly of synthetic fibres 168
Table 3.22: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from one mill finishing knitted fabric mainly consisting of wool 169
Table 3.23: Typical recipe for the continuous bleaching/washing of cotton knitted fabric 170
Table 3.24: Consumption of chemicals and associated COD values for a continuous pretreatment process (bleaching/washing) of cotton knit fabric 171
Table 3.25: Data for COD, pH and L for exhausted bleaching bath and rinsing water from pre- and full-bleaching with H_2O_2 of cotton knitted fabric; the specific waste water flow for the whole process including rinsing is 30 - 50 l/kg 172
Table 3.26: Data for COD, AOX, pH and conductivity for exhausted bleaching bath and rinsing water from combined bleaching of cotton knit fabric with $NaOCl/H_2O_2$ (L.R. = 1:15) – "ITV, 1992"; the overall specific waste water flow (for the whole process including rinsing is 30 - 50 l/kg) 172
Table 3.27: Typical input factors for exhaust dyeing of cotton knitted fabric with reactive dyestuffs....173
Table 3.28: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing (light shade) of cotton knitted fabric with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) L.R. = 1:25; specific water consumption for the whole process: 142 l/kg (including water consumed when loading the material and direct cooling after dyeing)....174
Table 3.29: Sequence of emitted baths from exhaust dyeing (dark shade) of cotton knit fabric with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) L.R. = 1:8.2; specific water consumption for the whole process: 71 l/kg .174
Table 3.30: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of cotton knitted fabric with direct dyestuffs (light shade) along with values for COD, AOX, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) 174
Table 3.31: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of cotton knitted fabric with sulphur dyestuffs (dark shade) along with values for COD, AOX, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) 175
Table 3.32: Typical input and calculated output factors for exhaust dyeing of PES knitted fabric with disperse dyestuffs....175
Table 3.33: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills mainly finishing woven fabric consisting mainly of CO 180
Table 3.34: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills mainly finishing woven fabric consisting mainly of CO, with a significant printing section ..182
Table 3.35: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from six mills finishing woven fabric consisting mainly of wool 183
Table 3.36: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from six mills finishing woven fabric consisting mainly of synthetic fibres....185
Table 3.37: Data on emissions to air from singeing facilities in five textile finishing mills....187
Table 3.38: Possible sources of air emissions during heat-setting of grey fabrics or inefficiently washed fabrics 188
Table 3.39: Heat-setting: process specific emission data (measured values)....191
Table 3.40: Specific input for water, steam and chemicals in a modern continuous pretreatment line, including desizing, scouring (padding of scouring liquor, steam treatment, washing, drying), bleaching (padding of the bleaching liquor, steaming, washing and drying 194
Table 3.41: Air emission data from drying and fixation after printing (measurements carried out at two finishing mills)....197
Table 3.42: Standard recipe for the finishing of cotton woven fabric with reactive non-iron compounds 197
Table 3.43: Typical finishing recipe for crease and shrink resistance 198
Table 3.44: Two examples for the calculation of air emission factors 199
Table 3.45: Thermal treatments after finishing treatments: process-specific emission data (measured data) 202
Table 3.46: Air emission factors from drying carrier-dyed textiles....203
Table 3.47: Air emission levels during drying/fixation of carrier-dyed fabrics....204
Table 3.48: Emission values from perchloroethylene-cleaned fabrics 205
Table 3.49: Air emission data from coating (measurements carried out in five finishing mills)....206
Table 3.50: Overview of emission and consumption levels for three typical loose fibre dyehouses....208
Table 3.51: Concentrations of compounds present on raw loose fibres, which contribute to the waste water COD load 209

Table 3.52: Annual average pesticide content of scoured wool processed at six reference sites 211
Table 3.53: Overview of emission and consumption levels for four typical carpet yarn dyehouses..... 212
Table 3.54: Literature values for practical energy requirements in yarn dyeing 213
Table 3.55: Concentration of compounds present on raw fibre, which contribute to the waste water load 214
Table 3.56: Concentration values and textile substrate-specific emission factors for waste water from two carpet finishing mills 217
Table 3.57: Overview of the composition of the off gases of two typical carpet backing lines (textile backing and foam backing). Analysis was performed by GC/MS 219
Table 3.58: Example of process-specific emission data (measured data) from carpet baking lines..... 222
Table 3.59: Odour-intensive substances in the textile industry 223
Table 3.60: Typical examples of odour concentrations in some textile processes (OU: odour unit) 224
Table 3.61: Solid and liquid wastes from textile industry 225
Table 4.1: Form for the listing of textile auxiliaries for dyeing and printing 233
Table 4.2: Payback periods for heat insulation of dyeing units..... 242
Table 4.3: Emission factors and corresponding organic-C concentration in the off-gas 243
Table 4.4: COD reduction after replacement of conventional sizing agent by alternative recipe based on polyacrylates 251
Table 4.5: Comparison between conventional and high-efficiency sizing agents..... 252
Table 4.6: Organochlorine pesticide concentrations in the River Calder below Dewsbury Sewage Treatment Works (UK). Data for 2 years to June 2000..... 256
Table 4.7: Textile auxiliaries sold in Germany from 1997 to 2000: number, quantity and percentage of textile auxiliaries in classes I, II, III, according to TEGEWA..... 261
Table 4.8: Qualitative assessment of commercially available complexing agents..... 268
Table 4.9: Effectiveness of complexing agents 269
Table 4.10: Estimate of the economic benefits achievable with the installation of integrated dirt removal/ grease recovery loops 272
Table 4.11: Emissions to water at Mill N, 1982-1995: production specific values..... 276
Table 4.12: Incinerator flue gas emissions at Mill N: concentrations 278
Table 4.13: Solid wastes at Mill N, 1982-1995: production-specific values..... 278
Table 4.14: Energy savings from operating the last bowl at optimum temperature (65°C) 280
Table 4.15: Typical example of annual savings achievable when introducing recovery of sizing agents 287
Table 4.16: Environmental benefits achieved with an enzymatic scouring process..... 291
Table 4.17: Optimisation of warp yarn scouring/bleaching: absolute and specific water consumption and waste water discharge before and after process optimisation..... 300
Table 4.18: Optimisation of warp yarn scouring/bleaching: recipe and operating conditions for the optimised process 301
Table 4.19: Sulphur and sulphite concentration and load in the mixed effluent from typical processes using sodium dithionite or sulphinic acid based reducing agents..... 311
Table 4.20: Comparison of the sequence steps between a conventional and an enzymatic after-soaping treatment (exhaust dyeing) 317
Table 4.21: Quantities of salt required for dyeing 1000 kg of fabric to a medium depth of shade 323
Table 4.22: Comparison between a conventional pad-batch process and the referenced technique applied to mercerised 100 % cotton twill, 300 g/m, 75 % pick-up 329
Table 4.23: Composition and ecological information of six commercial reactive dyestuffs for wool..... 335
Table 4.24: Composition and ecological information of two auxiliaries to be applied with “Lanasol Dyes” 336
Table 4.25: Comparative analysis of the features of chrome dyes and reactive dyes for wool dyeing 336
Table 4.26: Assessment of the economic aspects involved when changing over from chrome to reactive dyes 339
Table 4.27: Environmental benefit associated with optimisation of batch dyeing machines 345
Table 4.28: Comparison of specific input data for cotton dyeing with reactive dyestuffs in a conventional jet (L.R. 1:8 – 1:12) and in the airflow machine described above..... 350
Table 4.29: Comparison of the performance for cotton dyeing with reactive dyestuffs in a conventional machine, a "new generation machine" (typified by having charge tanks, pumped drain & fill options and continuous rinsing systems) and the referenced soft-flow machine..... 352
Table 4.30: Comparison of the performance for cotton dyeing with reactive dyestuffs in a conventional machine (L.R. 1:10 – 1:12), a "new generation machine" (L.R. 1:8 and equipped with latest time-saving devices) and the single-rope machine described above (L.R. 1:6) 354
Table 4.31: Volatile organic carbon emissions in pigment printing..... 361
Table 4.32: Volume of conventional and optimised printing paste supply systems in rotary screen printing machines for textiles..... 362

Table 4.33: Amount of printing paste required for printing various lengths of fabric at different degrees of coverage 363
Table 4.34: Calculation of savings achievable in a typical textile mill by installing the referenced printing paste recovery system (the number of changes as well as the number of printing pastes per design may be higher in industrial practice) 366
Table 4.35: Return on investment for different processes (textiles drying and heat setting), heat recovery systems (air/water and air/air) and number of shifts per day 373
Table 4.36: Overview of formaldehyde release potential of most important cross-linking agents 377
Table 4.37: Indicative emissions from loose fibre dyeing 382
Table 4.38: Achievable specific water consumption levels for continuous washing processes during finishing of open width woven fabric consisting of cotton or viscose and their blends with synthetic fibres 397
Table 4.39: Consumption data: aqueous system and solvent system 401
Table 4.40: Hourly cost figures: aqueous system and solvent system 404
Table 4.41: Characteristics of waste water parameters (input and output) for six treatment plants 413
Table 4.42: Typical characteristics of the different water streams (mean values) at the treatment plant Schiesser, D-Niederfrohna 417
Table 4.43: Measures emission values: off-gas from the thermal regeneration plant 417
Table 4.44: Elemental analysis of fresh and regenerated lignite coke 418
Table 4.45: Capital and operating costs of the Schiesser plant; costs are calculated for the design flow of 2500 m^3/d and 600000m^3/yr, respectively 418
Table 4.46: Waste water treatment techniques: Environmental performance – coarse wool 435
Table 4.47: Waste water treatment techniques: Environmental performance – fine wool 436
Table 4.48: Unit costs 438
Table 4.49: Costs of effluent treatment options for a scouring mill processing 3500 t/yr of coarse wool439
Table 4.50: Costs of effluent treatment options for a scouring mill processing 15000 t/yr of coarse wool 439
Table 4.51: Composting and maturation times, capital and treatment costs, for three types of in-vessel composting plant 442
Table 5.1: BAT for selection of incoming fibre raw material 448
Table 6.1: Enzymatic processes in textile finishing 459
Table 8.1: Overview of the loads of auxiliary agents applied on the fibre and yarn during the production process 485
Table 8.2: Load of preparation agents on non-texturised filament yarns (flat yarns) 486
Table 8.3: Load of preparation agents applied on texturised filament yarns (texturised yarns) 487
Table 8.4: Load of preparation agents applied on chemical staple fibres 487
Table 8.5: Load of conditioning agents and lubricants applied on cotton, viscose (staple fibres) and wool 489
Table 8.6: Amounts of sizing agents applied on different types of substrates 492
Table 8.7: Specific COD and BOD_5 values for the most common sizing agents 493
Table 8.8: Typical compounds used as detergents/ wetting agents 493
Table 8.9: Typical compounds encountered in levelling agents 496
Table 9.1: Overview of the ecological properties of acid dyes 513
Table 9.2: Overview of the ecological properties of direct dyes 516
Table 9.3: Overview of the ecological properties of disperse dyes 518
Table 9.4: Overview of the ecological properties of metal complex dyes 520
Table 9.5: Overview of the ecological properties of chrome dyes 522
Table 9.6: Overview of the ecological properties of naphthol dyes 525
Table 9.7: Typical anchor systems for cellulose fibres 526
Table 9.8: Typical anchor systems for wool and polyamide fibres 527
Table 9.9: Overview of the ecological properties of reactive dyes 529
Table 9.10: Overview of the ecological properties of sulphur dyes 531
Table 9.11: Overview of the ecological properties of vat dyes 534

List of figures

Figure 1.1: Estimates of the amounts of greasy wool scoured during 1997 in the 15 EU Member States ... 5
Figure 1.2: EU Textile Finishing Production ... 6
Figure 1.3: Worldwide production of carpets and rugs in 1999 ... 9
Figure 1.4: Carpet production and consumption in some EU Member States ... 10
Figure 1.5: European carpet and rug production in 1995 for the major producers of carpets and rugs in Europe ... 10
Figure 1.6: Total carpet and rug production in Europe in 1995 ... 10
Figure 1.7: Auxiliaries pattern usage in a typical finishing mill ... 12
Figure 2.1: General diagram of processes in the textile industry ... 15
Figure 2.2: Simplified process sequences for manufacturing of continuous filaments (flat and texturised) and staple fibres ... 23
Figure 2.3: Conventional wool scouring arrangement ... 24
Figure 2.4: Schematic diagram showing a scour line, integrated waste handling process and on-site effluent treatment plant ... 26
Figure 2.5: Simplified scheme of the Wooltech process ... 33
Figure 2.6: Cross-section of a tufted carpet ... 38
Figure 2.7: Simplified representation of a tufting plant ... 39
Figure 2.8: A: Level loop pile; B: Cut and loop pile ... 39
Figure 2.9: Manufacture of needle-felt carpet ... 40
Figure 2.10: Representation of the production process for woven carpets ... 40
Figure 2.11: Example of Mercerising equipment for woven fabric ... 44
Figure 2.12: Example of Mercerising equipment for knitted fabric in tubular form ... 44
Figure 2.13: Representation of a conventional carbonising installation ... 50
Figure 2.14: "Carbosol" system ... 51
Figure 2.15: Schematic representation of discharge printing ... 88
Figure 2.16: Schematic representation of resist printing ... 89
Figure 2.17: Screen printing with automatic squeegee system ... 90
Figure 2.18: Representation of a flat-screen printing machine ... 91
Figure 2.19: Representation of "Mechanised screen printing machine with stationary screens mounted in a frame" ... 91
Figure 2.20: Representation of the rotary-screen printing process ... 92
Figure 2.21: Representation of a rotary-screen printing machine ... 93
Figure 2.22: Printing-paste feeding system for a rotary-screen printing machine ... 93
Figure 2.23: Roller printing machine ... 94
Figure 2.24: More recent example of roller printing machine ... 94
Figure 2.25: Schematic representation of the Millitron system ... 95
Figure 2.26: Schematic representation of the TAK system ... 96
Figure 2.27: Schematic representation of the Hercosett process ... 103
Figure 2.28: Pre-coated tufted carpet ... 108
Figure 2.29: Pre-coating application by slop-padding ... 108
Figure 2.30: Pre-coating application by doctor-blade technique ... 108
Figure 2.31: Foam-coated tufted carpet ... 109
Figure 2.32: Representation of the SBR foam coating process ... 109
Figure 2.33: PU foam coating ... 110
Figure 2.34: Textile backing ... 111
Figure 2.35: Textile backing by means of the laminating glue process ... 111
Figure 2.36: Textile backing by means of the powder lamination (melting glue) ... 112
Figure 2.37: Carpet manufactured with the AdBac process ... 112
Figure 2.38: Representation of the heavy coating process ... 113
Figure 2.39: Solvent washing: representation of the solvent circuit ... 114
Figure 2.40: Solvent washing: representation of the air circuit in a open-loop washing machine ... 115
Figure 2.41: Solvent washing: representation of the air circuit in a closed-loop washing machine ... 115
Figure 2.42: Typical process sequence for the finishing of knitted fabric mainly consisting of cotton ... 122
Figure 2.43: Typical process sequence for the finishing of knitted fabric consisting mainly of man-made fibres ... 123
Figure 2.44: Typical process sequence for the finishing of woven fabric mainly consisting of cotton ... 124
Figure 2.45: Typical process sequence for the finishing of woven fabric mainly consisting of wool ... 125
Figure 2.46: General process flow diagram for wool and wool-blend carpet yarn production ... 126
Figure 2.47: Schematic layout of a hank-scouring machine ... 130
Figure 2.48: Schematic diagram of a "Package to Package" yarn scouring installation ... 131

Figure 3.1: Net specific water consumption plotted against production volume 141
Figure 3.2: Relationship between the detergent feed rate and the rate of discharge of effluent to treatment 143
Figure 3.3: Energy and water consumption in 11 UK scouring mills 144
Figure 3.4: Energy consumption plotted against water consumption for 11 UK scouring mills 144
Figure 3.5: Water consumption against throughput for 11 UK scouring mills 144
Figure 3.6: Diagram showing the ranges of inputs to and outputs from the scouring processes and effluent treatment plants (on- and off-site) at the mills surveyed.....151
Figure 3.7: Example of composition of the COD load for a mill finishing knitted fabric consisting mainly of polyamide 167
Figure 3.8: Composition of the COD load of a mill finishing woven fabric consisting mainly of cotton; semi-continuous and continuous dyeing is carried out with sulphur, vat and reactive dyestuffs 177
Figure 3.9: Analysis of thermal and electric energy consumption for the finishing of viscose fabric.....178
Figure 3.10: Analysis of thermal and electric energy consumption for the finishing of viscose/PES fabric 179
Figure 3.11: Composition of the COD load of a mill finishing woven fabric consisting of polyamide mainly 184
Figure 3.12: Typical continuous process for pretreatment of cellulosic fibres, including desizing (first two compartments), scouring (padding of scouring liquor, steam treatment, washing, drying), bleaching (padding of the bleaching liquor, steaming, washing and drying).....193
Figure 3.13: Waste water: fibre partition coefficients for OC, OP and SP pesticides in wet processing..215
Figure 3.14: Diagram showing the ranges of inputs to and indicative output from wool and wool-blend carpet fibre wet processing 216
Figure 4.1: Scheme for annual input/output overview at site level.....232
Figure 4.2: Example of automated systems for dispensing chemicals.....236
Figure 4.3: Bioelimination curves in the modified Zahn-Wellens Test (EN 29888) of seven combinations of different sizing agents which are bioeliminated to more than 80 % after 14 days 251
Figure 4.4: Residues on Australian fleece wool 1996 to 1999 259
Figure 4.5: Average pesticide residues in New Zealand greasy wool 1994 to 2000.....260
Figure 4.6: Chemical structure of some N- or P- containing complexing agents 267
Figure 4.7: Chemical structure of some N- and P-free complexing agents 268
Figure 4.8: Schematic diagram of the effluent and waste management system at Mill N 276
Figure 4.9: Recovery of sizing agents by ultrafiltration 284
Figure 4.10: Representative example of mass balance for sizing agents and water with and without recovery 285
Figure 4.11: Production of the peroxide radical ion by scavenging hydroxyl radicals (OH^*) using hydrogen peroxide 297
Figure 4.12: Representation of the caustic soda recovery process by evaporation followed by lye purification.....298
Figure 4.13: Comparison between the composition of conventional and new liquid formulations of liquid disperse dyes, before and after biological treatment (the (%) in the y axis indicates the percentage of dispersing agents related to the overall formulation) 307
Figure 4.14: Comparison of the bioelimination rates of conventional and modified dispersing agents, both based on condensation products of naphthalenesulphonic acid with formaldehyde 307
Figure 4.15: Representation of a U-shaft (A) and nip (B) dye liquor application systems 315
Figure 4.16: Dosing curve for ready-made alkali solution 319
Figure 4.17: Two examples of polyfunctional dyestuffs 321
Figure 4.18: Basic chemicals consumption per 10 million metres with pad-dry-pad-steam, pad-batch, pad-dry-thermofix and the reference technique 327
Figure 4.19: Fabric temperature and humidity during the dyeing process using the referenced technique 328
Figure 4.20: Structure of a typical bifunctional reactive dyestuff for wool of the bromo-acrylamide type 335
Figure 4.21: Dyeing curve for the application of reactive dyestuffs for wool exhaust dyeing 337
Figure 4.22: Dyeing of loose wool fibre and combed tops: comparison between the dyeing curve for the conventional process (whole curve) and the optimised process (Lanaset TOP process) (dotted part of the curve).....341
Figure 4.23: Supraflor Carpet Winch 347
Figure 4.24: Illustration of an airflow dyeing machine with indication of air circulation and injection of the bath 349
Figure 4.25: Illustration of the rinsing step in an airflow dyeing machine with indication of the open valve to achieve continuous rinsing.....349

Figure 4.26: Representation of the single-rope dyeing machine 353
Figure 4.27: Recovery of printing paste from the paste supply system by back-pumping an inserted ball 365
Figure 4.28: Chemical structure of cross-linking agents 377
Figure 4.29: Process Map for Mothproofing Dry-Spun Production 385
Figure 4.30: Process map for mothproofing stock dyed – yarn scoured production 390
Figure 4.31: Process map for mothproofing yarn dyed production 393
Figure 4.32: General layout of a conventional solvent scouring installation 400
Figure 4.33: General layout of a modern solvent scouring installation 401
Figure 4.34: Plant 1 – combined treatment of textile effluent and municipal waste water 406
Figure 4.35: Daily average COD concentration measured on the final effluent from Plant 1 in the year 2000 407
Figure 4.36: Plant 2 – combined treatment of textile effluent and municipal waste water 408
Figure 4.37: Daily average COD load measured on the final effluent from Plant 2 in 1999 409
Figure 4.38: Plant 3 – combined treatment of textile effluent and municipal waste water 409
Figure 4.39: Plant 4 – combined treatment of textile effluent and municipal waste water 410
Figure 4.40: Plant 5 –treatment of waste water from one textile finishing mill with 5 % water recycling 411
Figure 4.41: Plant 6 –treatment of waste water from one textile finishing mill 412
Figure 4.42: On-site treatment of mixed textile waste water with partial recycling of the treated effluent 415
Figure 4.43: Thermal treatment of excess sludge from the activated sludge treatment and sludge from flotation 416
Figure 4.44: Treatment of selected segregated waste water streams using a series of membrane techniques (ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis) – the cut-offs are expressed in Dalton (D) 422
Figure 4.45: Layout of a plant for treatment and recycling of waste water from pigment printing paste preparation kitchen (water from scrubbers is treated in the same plant) 425
Figure 4.46: Scheme of the reactor for treatment by catalytic oxidation with O_2/H_2O_2 of some segregated highly concentrated streams; on the left, illustration of the reactor at Schoeller AG, CH-Sevelen in operation since 1996 429
Figure 4.47: Capital cost of recent composting plant start-ups in UK. (Source: The Composting Association, UK) 442
Figure 9.1: Examples of acid dyes 511
Figure 9.2: Examples of typical basic dyes 514
Figure 9.3: Examples of typical direct dyes 516
Figure 9.4: Examples of molecular structures typical of 1.1 metal-complex dyes 519
Figure 9.5: Molecular structure typical of 1.2 metal-complex dyes 519
Figure 9.6: Representation of possible ionic and coordination bonds between wool and chrome dyes ... 521
Figure 9.7: Examples of typical coupling components for naphthol dyes 523
Figure 9.8: Examples of typical developing agents (fast colour base) for naphthol dyes 524
Figure 9.9: Examples of typical fast colour salts 524
Figure 9.10: Reactive Black 5 526
Figure 9.11: Examples of typical vat dyes 532
Figure 10.1: Schematic layout of a conical pan loose fibre dyeing machine 536
Figure 10.2: Schematic diagram of a Hussong type hank dying machine 537
Figure 10.3: Schematic layout of a package dyeing machine 538
Figure 10.4: Schematic representation of a winch beck dyeing machine 539
Figure 10.5: Schematic representation of a jet dyeing machine 540
Figure 10.6: Schematic representation of an overflow dyeing machine 541
Figure 10.7: Schematic representation of jet dyeing machine 542
Figure 10.8: Example of continuous process for knitted fabric in rope form 543
Figure 10.9: Schematic representation of a beam dyeing machine 543
Figure 10.10: Schematic representation of a jigger 544
Figure 10.11: Foulard types 545
Figure 10.12: Illustration of some of the most important dye/finish applicators 546
Figure 10.13: Schematic layout of a pad-batch plant 547
Figure 10.14: Schematic representation of a pad-steam plant (wet steam) for dyeing with vat dyes 548

UMFANG

Dieses Dokument umfasst die industriellen Tätigkeiten, die in Abschnitt 6.2 des Anhangs I der Richtlinie 96/61/EG angegeben sind, nämlich

„Anlagen zur Vorbehandlung (Waschen, Bleichen, Mercerisieren) oder zum Färben von Fasern oder Textilien, deren Verarbeitungskapazität 10 t pro Tag übersteigt."

Die besondere Aufmerksamkeit gilt folgenden Verfahren:

- Faservorbereitung
- Vorbehandlung
- Färben
- Bedrucken
- Ausrüstung.

Auch die vorgeschalteten Verfahren, die einen erheblichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen der nachfolgenden Nassverarbeitung haben können, werden kurz beschrieben.

Dieses Dokument umfasst auch die Teppichrückenbeschichtung, da sie ein wesentlicher Teil der Teppichherstellung ist und die Umwelt verschmutzen kann.

Beschrieben sind die wichtigsten Textilfaserarten, d.h. Naturfasern, aus natürlichen Polymeren hergestellte Chemiefasern wie Viskose und Celluloseacetat sowie aus synthetischen Polymeren hergestellte Chemiefasern, und ihre Gemische.

1 GENERAL INFORMATION

The textile industry is one of the longest and most complicated industrial chains in manufacturing industry. It is a fragmented and heterogeneous sector dominated by a majority of Small and Medium Enterprises, with a demand largely driven by three main end-uses: clothing, home furnishing and industrial use.

The importance of the textile (and clothing) industry in the European economy is shown in Table 1.1. The figures in the table cover only a part of the total number of manufacturing companies in 2000 (i.e. they only cover companies with more than 20 employees).

This part of the industry represented:
- 3.4 % of EU manufacturing
- 3.8 % of the added valued and
- 6.9 % of industrial employment.

2000	Turnover EUR Billion	Added value at f.c. EUR Billion	Employment Million	Turnover %	Added value %	Employment %
Textile	100.5	31.2	0.89	2.1	2.4	3.8
Clothing	61.5	18.2	0.73	1.3	1.4	3.1
Total Textile & cloth.	162	49.4	1.62	3.4	3.8	6.9
Total Manufacturing	4756.8	1308.0	23.62	100	100	100

f.c. : factor costs
Source: [315, EURATEX, 2002]

Table 1.1: Share of the EU-15 textile-clothing industry in the manufacturing industry (only companies with 20 employees or more)

In reality, in 2000 the EU textile and clothing industry actually achieved a turnover of 198 billion euros, involving 114000 companies, who employed about 2.2 million people.

The textile industry's activities are distributed right across Europe, but mainly concentrated in only a few EU states. Italy is the leading European producer, far ahead of Germany, the UK, France and Spain (in that order). These five countries together account for over 80 % of the Community textile and clothing industry [113, EURATEX, 1997].

	Textile % in 2000	Clothing % in 2000	Textile & Clothing % in 2000
Germany	14.4	13.1	13.8
France	13.1	13.0	12.9
Italy	29.7	30.8	30.1
Netherlands	2.0	0.8	1.5
Belgium	5.6	2.2	4.2
United Kingdom	12.5	14.3	13.4
Ireland	0.7	0.5	0.6
Denmark	1.0	1.1	1.1
Spain	8.4	11.4	9.6
Greece	2.1	2.5	2.3
Portugal	6.1	7.9	6.9
Austria	2.8	1.2	2.1
Finland	0.8	1.0	0.9
Sweden	0.8	0.2	0.6
Luxembourg	0	0	0
EU-15	100	100	100
Source: [315, EURATEX, 2002]			

Table 1.2: Country breakdown of the EU-15 textile and clothing industry in 2000

The textile and clothing chain is composed of a wide number of sub-sectors covering the entire production cycle from the production of raw materials (man-made fibres) to semi-processed materials (yarns, woven and knitted fabrics with their finishing process) and final/consumer products (carpets, home textiles, clothing and industrial use textiles).

The complexity of the sector is also reflected in the difficulty of finding a clear-cut classification system for the different activities involved. The old nomenclature system (old NACE 1995) still classified textile industry's activities as follows:

- man-made fibres industry
- wool
- cotton
- silk
- flax/jute
- knitting
- finishing
- carpets
- other textiles
- household linen.

The new nomenclature system (NACE 1997) identifies the following categories:

- yarn and thread
- woven fabric
- textile finishing
- home textiles
- industrial & other textiles (this includes Carpets and Wool Scouring)
- knitted fabrics & articles.

The old nomenclature reflects the historical subdivision of the textile industry's activities according to the fibre processed. This stems from the fact that historically the only textile fibres available were natural fibres, with a predominance of wool and cotton, which resulted in the development of two main sectors, wool and cotton. Because of the different physico-chemical characteristics of these two fibres, different machinery and different techniques were developed. Nowadays, with the proliferation of man-made fibres these two historical sectors now both

process all available fibres and it has become impractical to classify textiles activities by reference to the fibre.

As for the scope of this document, it is confined to those activities in the textile industry that involve wet processes. This means primarily activities falling within the following new NACE classifications:

- textile finishing
- industrial and other textiles (including Carpets and Wool Scouring)
- home textiles.

Because of its very specialised nature, carpet manufacturing has always been considered as a stand-alone sector, even though many of the operations carried out are very close to those carried out elsewhere in textile finishing. This document follows that tradition, hence carpets are the only sector where the end-product is taken as the point of reference.

Some general information is given below about the three sub-sectors of wool scouring, textile finishing (excluding floor-coverings) and carpets.

1.1 Wool scouring sector

1.1.1 Sector organisation

Wool is processed to yarn mainly via two systems: woollen and worsted. Scourers tend to specialise in wools for one system or the other. Woollen system scourers normally only scour the wool, though some may blend it before despatch to the customer. Worsted system scourers (referred to as combers) scour, card and comb the wool and their product is called top.

Within Europe, significant quantities of wool are obtained from the skins of slaughtered animals by fellmongering. Fellmongers normally sell the wool they produce to merchants, who have it scoured on commission. In France there are several fellmongers who also scour the wool they produce.

The wool scouring and combing business in Western Europe is largely carried out on commission. There are a few exceptions to this system, notably in the UK, where three carpet yarn manufacturers have their own wool scouring plants.

1.1.2 Production and economics

Table 1.3 shows estimates of the amounts of wool produced and scoured in the various Member States along with the number of existing scouring mills.

Country	Domestic production of greasy wool	Wool scoured for worsted processing (clean weight)	Wool scoured for woollen processing (clean weight)	Total wool scoured (clean weight)	Total wool scoured (approx. greasy equivalent) (c)	Estimated number of scouring mills
Austria	[a]	0	0	0	0	0
Belgium	[a]	1.8	2.0	3.8	5.4	1
Denmark	[a]	0	0	0	0	0
Finland	[a]	0	0	0	0	0
France	20	56.3	9.1	65.4	93.4	n.d.
Germany	13	34.2	9.2	43.4	62.0	1 [d]
Greece	9	0	0	0	0	0
Ireland	25	0	0	0	0	0
Italy	11	73.6	2.4	76.0	108.6	8 – 9
Luxembourg	[a]	0	0	0	0	0
Netherlands	[a]	0	0	0	0	0
Portugal	9	3.3	2.0	5.3	7.6	2
Spain	36	13.5	12.7	26.2	37.4	n.d.
Sweden	[a]	0	0	0	0	0
UK	65	29.1	50.4	79.6	113.7	13
Other western Europe	10 [b]	0	0	0	0	0
TOTAL	198	211.8	87.8	299.7	428.1	>25

Source: [187, INTERLAINE, 1999]

Notes:
Unit: '000 tonnes/year
[a] Included in "Other western Europe".
[b] Austria, Belgium, Denmark, Finland, Iceland, Luxembourg, Malta, Netherlands, Norway, Sweden and Switzerland.
[c] Assuming an average yield of 70 %.
[d] A second scouring/combing mill in Germany is not believed to be operational.

Table 1.3: Wool production and wool scouring production in EU Member States [187, INTERLAINE, 1999]

As it is possible to see from the reported data, ca. 90 % of the EU scouring activity is concentrated in France, Germany, Italy and UK, while eight EU Member States have no scouring plants.

The UK scouring and combing industry is the largest in Europe, though only slightly larger than that of Italy. About two thirds of the UK scouring production comprises coarse wools for woollen spun carpet yarn.

Figure 1.1 shows the amounts of wool scoured in the 15 EU Member States in terms of greasy wool weight. This is the unit most often used by scourers to express their throughput.

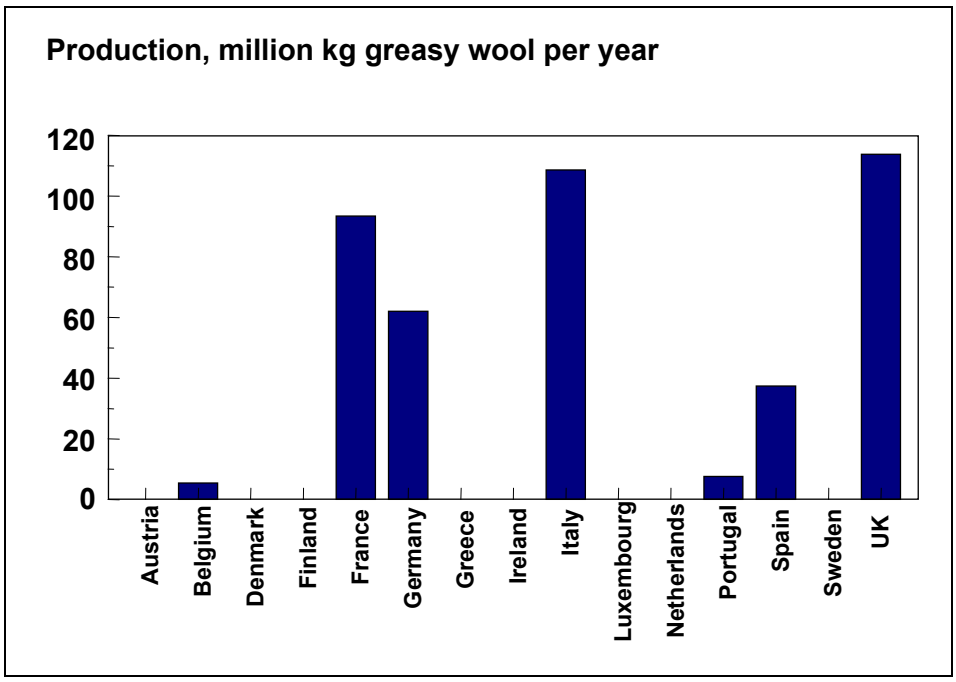


Figure 1.1: Estimates of the amounts of greasy wool scoured during 1997 in the 15 EU Member States
[187, INTERLAINE, 1999]

During the period from 1993 to 1997 the total production in EU Member States has declined almost 10 % from 326 million kg (clean wool) in 1993 to 300 million kg (clean wool) in 1997. Within this overall trend a steeper decline has been observed in northern Europe (Belgium, France, Germany and UK) alongside an increase in production in Italy and Spain. Although the overall decline in production in the European scouring sector has been relatively slow, there have been significant structural changes. The competitive nature of the industry and the cost and technical difficulties of complying with increasingly stringent environmental legislation have been the driving force behind these changes. Several large and small scouring mills have been forced beyond the limits of commercial and economic viability and have ceased trading. In most cases, their market share has been absorbed by competitors, so that now there are fewer companies in the sector, which on average process larger amounts of wool. This tendency towards consolidation is especially true in the UK, where a large part of the scouring industry's trade is the processing of UK and Irish wools. Almost 80 %[1] of the British and Irish wool production, totalling 90000 tonnes is scoured in the UK and this trade is unlikely to be lost to competitors in other countries [187, INTERLAINE, 1999].

1.2 Textile finishing sector (excluding floor covering)

The following information is taken from [278, EURATEX, 2002].

1.2.1 Sector organisation

The essence of textile finishing is giving fabrics the visual, physical and aesthetic properties which consumers demand. The main processes involved are bleaching, dyeing (of yarn, fabric, ready-made garments), printing, coating / impregnating and the application of various functional finishings.

[1] A survey of UK wool scourers, carried out by ENco in 1997, showed that they processed 71 million kg (greasy) of British and Irish wool during the previous year.

In most cases, the textile finishing process is combined with a manufacturing process, which gives the final product its particular shape. The main product categories cover clothing textiles, interior textiles (furnishing fabrics, curtains and carpets, which are discussed in Section 1.3), household textiles (bed / bath and table linen) and technical textiles (automotive fabrics, geo- and medical textiles).

Most companies in the textile finishing sector specialise in one type of process, although there are companies with several production processes. The following main types of companies can be distinguished:

- commission or merchant yarn dyers
- commission or merchant fabric dyers
- commission or merchant printers
- integrated companies, incorporating spinning and / or weaving plus finishing processes.

1.2.2 Production and economics

The total turnover of the EU-textile finishing industry amounted to nearly 11000 million euros in 2000, with more than 117000 employees. The majority of EU textile finishing companies are SMEs. The importance of the Textile Finishing Industry in EU Member States is shown in Figure 1.2.

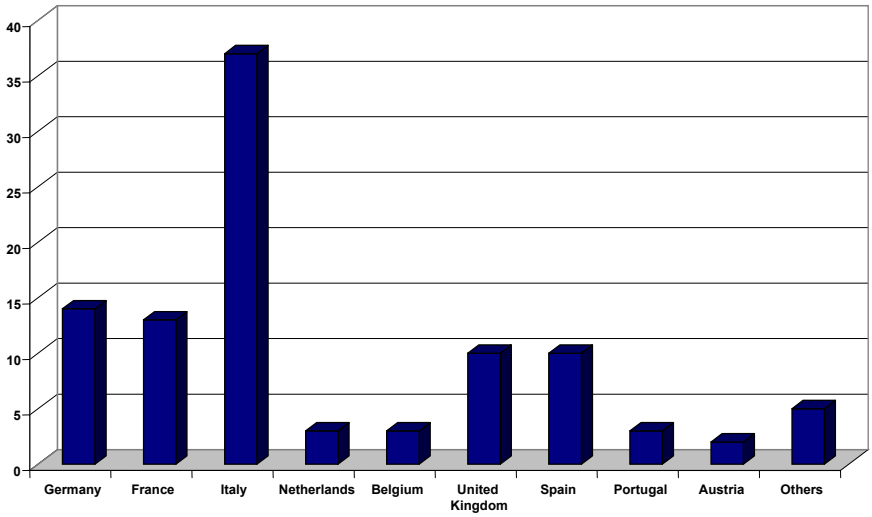


Figure 1.2: EU Textile Finishing Production
[278, EURATEX, 2002]

The share of the main types of fibres used in the textile finishing industry is [315, EURATEX, 2002]:

- cotton	45
- wool	8
- polyester	14
- silk	2
- viscose	12
- acrylic	4
- others	15
Total	**100 %**

The fibres end up in processed goods, the main categories in percentage being:

- clothing textiles	45
- household textiles	20
- interior textiles	10
- technical textiles	18
- others	7
Total	**100 %**

1.3 Carpet

1.3.1 Sector organisation

The strong specialisation of this well integrated sector has already been mentioned. The carpet manufacturing, carpet yarn spinning and associated dyeing industry can be divided into a number of basic sub-sectors, although there may be considerable variations. All sectors may process combinations of 100 % synthetic fibre, 100 % natural fibre and/or blends of the two, as many of the processes and techniques used are not fibre specific.

As Table 1.4 shows there are five main different categories of companies where wet processes are normally carried out (in italics in the table):

- commission loose fibre dyehouses
- commission yarn dyehouses
- integrated yarn manufacturing mills, which in addition to the dyeing processes perform on-site conversion of the loose fibre to yarn, selling the finished yarn as end-product
- commission piece dyeing mills
- integrated carpet manufacturing mills, which carry out all the mechanical processes, dyeing and finishing operations required to convert natural and synthetic fibres into finished carpet.

Sub-Sector	Main Characteristics and Principal Wet Processes (in italics)	End-Product
Commission Loose Fibre Processing	• *Loose fibre dyeing*	Dyed loose fibre for yarn manufacture
Commission Yarn Processing	• *Yarn scouring and chemical finishing* • *Yarn dyeing*	Dyed yarn for carpet manufacture
Yarn Manufacture	Raw material (fibre) purchase or production on site Conversion to yarn • Dyeing/wet processing carried out on commission Marketing of finished yarn	Coloured and ecru yarn for carpet manufacture
Integrated Yarn Manufacture (may be on several sites)	Raw material (fibre) purchase or production on site • *Loose fibre dyeing* Conversion to yarn • *Yarn scouring and chemical finishing* • *Yarn dyeing and chemical finishing* • *Yarn setting* Marketing of finished yarn	Coloured and ecru yarn for carpet manufacture
Commission Tufting, Weaving and Backing	Conversion of yarn to carpet • Backing and mechanical finishing	Finished carpet
Commission Piece Dyeing	• *Dyeing and/or printing* • Backing and mechanical finishing • *Chemical finishing*	Finished carpet
Carpet Manufacturing	Dyed and finished yarn purchase Conversion to carpet • Foam applied chemical treatment • Backing and mechanical finishing Marketing of finished carpet	Carpet for contract and retail sale
Integrated Carpet Manufacturing (may be on several sites) Note (1) Raw wool scouring may be carried out within the group or on commission	Raw material (fibre) purchase/manufacture • *Raw wool scouring* (1) • *Loose fibre dyeing* Conversion to yarn • *Yarn scouring and chemical finishing* • *Yarn dyeing and chemical finishing* • *Yarn setting* Conversion to carpet • *Carpet piece colouration* • Foam applied chemical treatments • Backing and mechanical finishing Marketing of finished carpet	Carpet for contract and retail sale

Table 1.4: Basic structure of the carpet manufacturing industry [32, ENco, 2001]

Table 1.5 indicates the locations of trading entities within the EU. Note that individual units may be part of a larger group, providing services to other members of the same organisation. In a similar way, a yarn spinning company with its own dyeing facilities may, if production schedules require, also have work carried out by a commission dyer or may carry out commission work for other companies if spare capacity is available.

Country	Carpet [a] Manufacturers	Yarn [b] Spinners	Commission [c] Dyers
Austria	4		
Belgium	64	12	9
Denmark	12	2	
Finland	4	1	1
France	16	1	1
Germany	38	4	2
Greece	2		
Ireland	4	1	
Italy	9	1	
Netherlands	34	1	3
Portugal	2	1	
Spain	3		
Sweden	2		
United Kingdom	87	30	9
Luxembourg			

Sources:
[a] International Carpet Yearbook 2000 – includes all, product types and fibres
[b] International Carpet Yearbook 2000 & Wools of New Zealand – includes spinners with dyehouses
[c] ENco and Wools of New Zealand – includes all fibres

Table 1.5: Sector Location and number of trading entities within the EU [32, ENco, 2001]

1.3.2 Production and economics

As Figure 1.3 shows, European carpet industry accounts for 38 % of world production (after the United States, with 58 %).

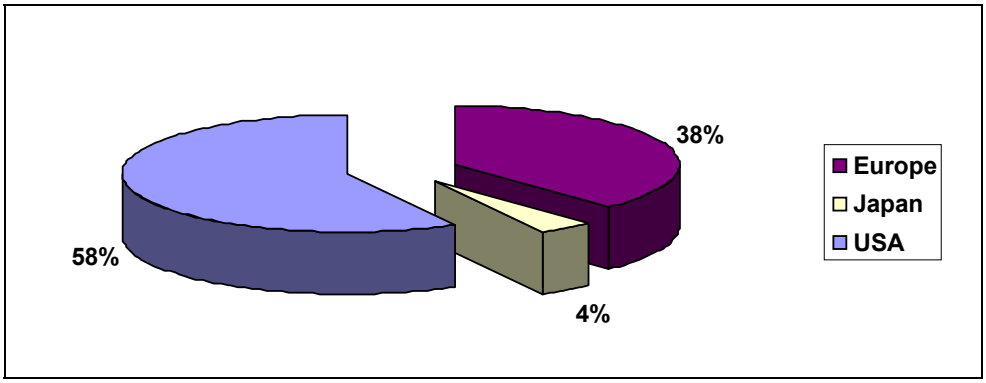


Figure 1.3: Worldwide production of carpets and rugs in 1999 [63, GuT/ ECA, 2000]

Belgium, France, Germany, the Netherlands and the United Kingdom are all major producers for both internal EU consumption and world export markets. European carpet production exceeds carpet consumption by a significant margin (Figure 1.4), indicating the importance of export markets to the European industry.

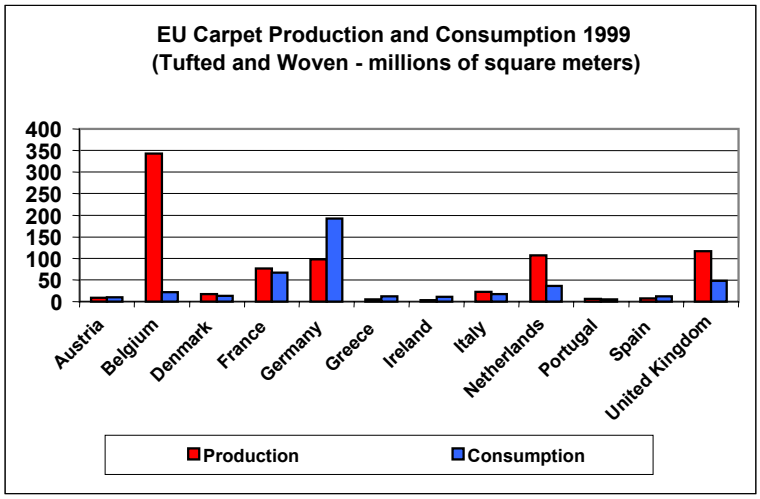


Figure 1.4: Carpet production and consumption in some EU Member States
[32, ENco, 2001]

Among the three typical end-products of the carpet manufacturing industry - tufted carpet, woven carpet and needle felts - tufted carpets account for 66 % of EU production. This is shown in the 1995 production below in Figure 1.5 and Figure 1.6.

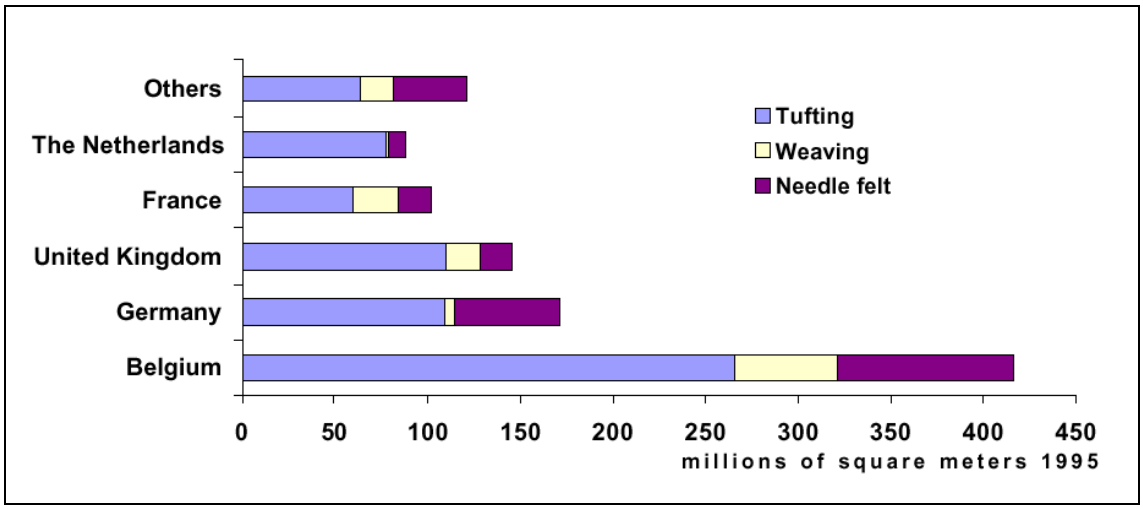


Figure 1.5: European carpet and rug production in 1995 for the major producers of carpets and rugs in Europe
[63, GuT/ ECA, 2000]

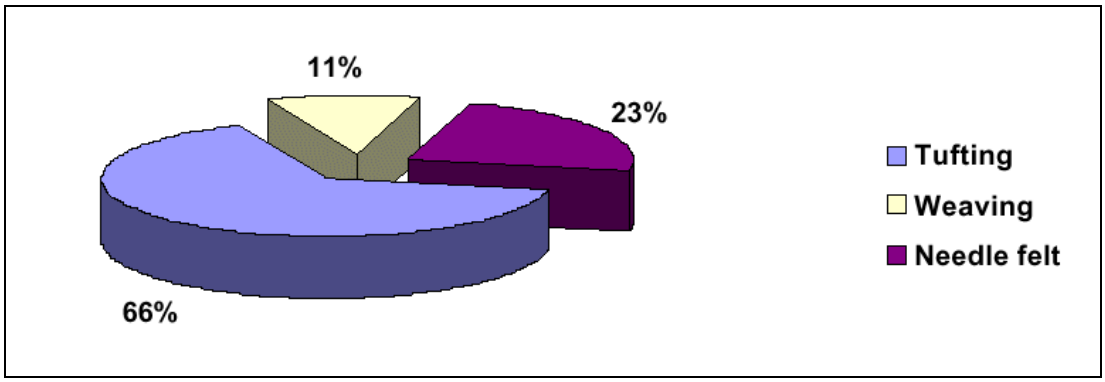


Figure 1.6: Total carpet and rug production in Europe in 1995
[63, GuT/ ECA, 2000]

1.4 Main environmental issues

The main environmental issues arising from the activities in the textile industry which are covered in this document regard primarily emissions to water and air and energy consumption.

Among these, water is the most important concern. The textile industry uses water as the principal medium for removing impurities, applying dyes and finishing agents, and for the generation of steam.

Losses to the product are negligible, therefore, apart from a minor amount of water which is evaporated during drying, the bulk is discharged as aqueous effluent. The main concern is therefore about the amount of water discharged and the chemical load it carries.

An overview of these environmental loads is given in Table 1.6. The reported data have been extrapolated to European level from the results of a research study in Germany and Austria.

Substances	Environmental load (t/yr)
Salts	200000 - 250000
Natural fibres impurities (including biocides) and associated material (e.g. lignin, sericine, wax, etc.)	50000 - 100000
Sizing agents (mainly starch, starch derivatives, but also polyacrylates, polyvinylalcohol, carboxymethylcellulose and galactomannans)	80000 - 100000
Preparation agents (mainly mineral oils, but also ester oils)	25000 - 30000
Surfactants (dispersing agents, emulsifiers, detergents and wetting agents)	20000 - 25000
Carboxylic acids (mainly acetic acid)	15000 - 20000
Thickeners	10000 - 15000
Urea	5000 - 10000
Complexing agents	<5000
Organic solvents	n.d.
Special auxiliaries with more or less ecotoxicological properties	<5000
Source: [77, EURATEX, 2000]	

Table 1.6: Main charging loads from textile industry in Europe

From the reported figures it appears that a large percentage of the total emission load from textile industry activities is attributable to substances that are already on the raw material before it enters the finishing process sequence. Typically these are:

- sizing agents
- preparation agents
- natural fibres impurities and associated material.

Sizing agents are used to assist the weaving process. They are removed from the woven fabric before the finishing process, thus producing high levels of organic load in the water.

Preparation agents and spinning oils, are applied to fibres in various steps of the process, from the manufacture of the fibre itself (for synthetic fibres only) to the formation of the yarn. These organic substances are removed during pretreatment at the finishing mill either through wet processing (washing) or through dry processing (heat-setting). In the former case they contribute to the increase of the organic load of the final water effluent, in the latter case they become airborne.

All natural fibres contain a percentage of impurities and associated material. Associated materials are an essential part of natural fibres (e.g. grease for wool, pectin and hemicellulose for cotton, lignin for flax and sericine for silk). Impurities are metals, mineral and pesticides. All these substances have to be removed from the fibre before it can undergo finishing processes. They therefore also have the potential for considerable environmental impact.

The input of chemicals and auxiliaries added at the finishing mills can be up to 1 kg per kg of processed textiles, which appears to be high. The range of these substances is very extensive: the latest issues of TEGEWA lists more than 7000 auxiliaries. However, as shown in Figure 1.7, in a typical finishing mill, 80 % of the annual consumption is covered by only 20 % of the product types used.

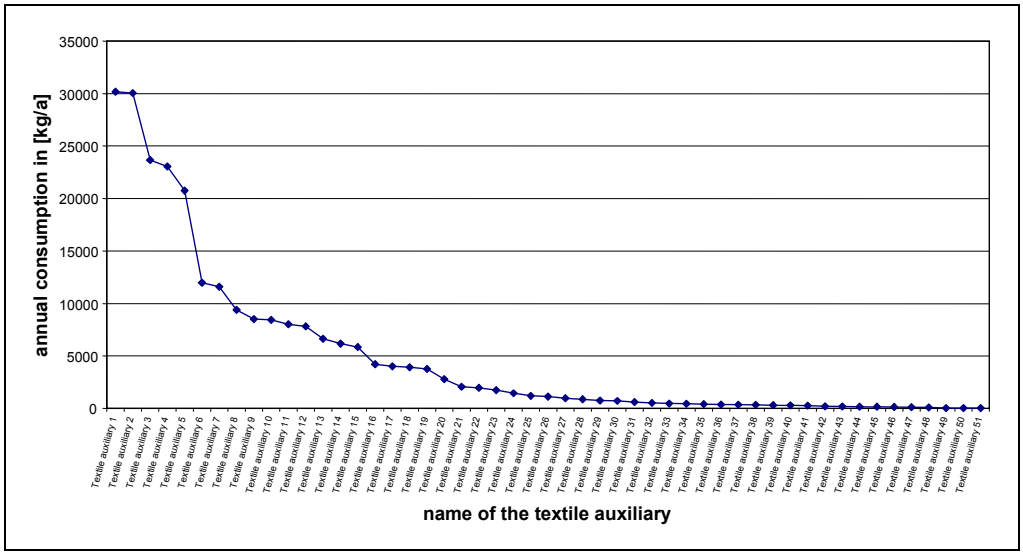


Figure 1.7: Auxiliaries pattern usage in a typical finishing mill
[179, UBA, 2001]

On the basis of the data reported in Table 1.6, among the products applied during the process, the highest environmental loads arise from salts, detergents and organic acids (in that order).

Dyestuffs are not mentioned in the table because they do not represent a significant load compared to other substances used in the process. Nevertheless they are responsible for the colour of the effluent – which is mainly an aesthetic problem, although high doses of colour may also reduce light transmission to aquatic plants. Their presence in the water is therefore important, not only because of the colour, but also in relation with other environmental concerns (e.g. difficult-to-eliminate organic load, AOX, metals), particularly for certain classes of dyestuffs.

A number of chemicals that may be used in the textile process are worth specifically mentioning for their potential negative effects on the environment. These are:

- alkyl phenol ethoxylates (detergents, wetting agents, levelling agents, etc.): their metabolites (octyl- and nonyl phenols) are highly toxic to aquatic life and are reported to disturb the reproduction of aquatic species by disrupting the endocrine system (octyl and nonylphenol are on the list of "Priority Substances" targeted for priority action under the Water Framework Directive 2000/60/EC, in particular nonylphenol is identified has "Priority Hazardous Substance")
- polybrominated diphenyl ethers and chlorinated paraffins (flame retardants), halogenated phenols and benzenes (reagents in the production of flame retardants): some members of these classes of substances (e.g. pentabromodiphenylether, C_{10-13} chloroparaffines) have already been identified as "Priority Hazardous Substances" for their toxicity, persistency and liability to bioaccumulate or they have been evaluated under the scope of Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risks of existing substances. For other members of these classes the debate about their potentially negative effects on the environment is still on-going (see Section 8.8.4)
- mothproofing agents based on permethrin and cyfluthrin (carpet sector) and other biocides: these are highly toxic to aquatic life
- sequestering agents such as EDTA and DTPA and NTA: these are capable of forming very stable complexes with metals (EDTA and DTPA are also poorly bioeliminable)
- chlorine and chlorine-releasing compounds such as sodium hypochlorite (bleaching agent) and sodium dichloroisocyanurate (wool anti-felting agent): these are capable of reacting with organic compounds to form adsorbable organic halogens (AOX)
- metal-containing compounds such as potassium dichromate
- substances with carcinogenic potential, such as a number of aromatic amines, formed by cleavage of some azo dyes (see Section 2.7.8.1), or vinylcyclohexene and 1,3-butadiene, which can be present in polymer dispersions due to an incomplete reaction during polymerisation
- carriers such as trichlorobenzene, o-phenylphenol, etc.

It is reported that [77, EURATEX, 2000]:
- more than 90 % of the organic chemicals and auxiliaries in pretreatment and dyeing operations does not stay on the fibre, whereas the reverse is true in the finishing treatment
- nearly 90 % of the organic raw material load entering the textile process ends up in the waste water, the remaining amount being released to air.

With regard to emissions to air, volatile organic compounds are released from particular activities such as:
- printing processes, in cases when organic solvents are used (e.g. they are contained in pigment printing pastes)
- cleaning with organic solvents
- heat treatments (e.g. thermofixation, drying, curing) when the textile materials contain substances that evaporate or degrade thermally (for example, oils, plasticisers, finishing agents and residues from upstream processes). Emissions of formaldehyde and uncombusted methane can be particularly significant in poorly maintained, directly heated stenters
- vulcanisation of the backing layers (carpet sector).

Moreover, emissions of CO_2, SO_x, NO_x and particulates associated with the on-site burning of fossil fuels to produce thermal energy are also to be taken into account.

Energy is consumed primarily in raising the temperature of the baths (e.g. pretreatment, dyeing, etc.) and in drying and curing operations. To this aim steam is produced on-site. Electrical energy is required for driving the machinery.

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

The textile chain begins with the production or harvest of raw fibre. The basic steps in this chain are schematically represented in the following diagram and will be described in this chapter.

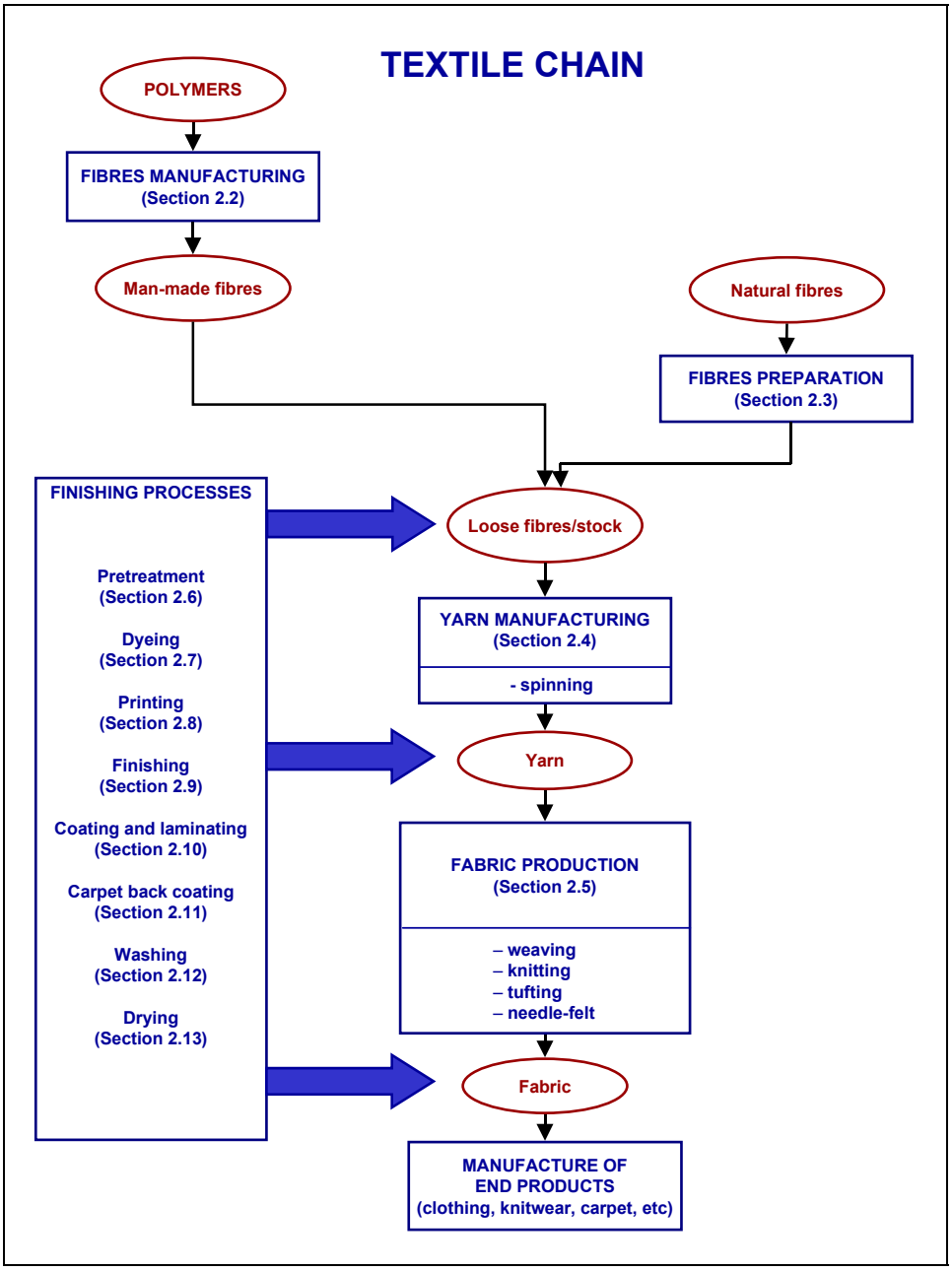


Figure 2.1: General diagram of processes in the textile industry

The main part of this chapter will describe those treatments that are broadly referred to as "finishing processes" (that is pretreatment, dyeing, printing, finishing and coating, including washing and drying). As the diagram shows, they can take place at different stages of the production process: the substrates for finishing can be fabrics, yarns or loose fibres.

“Textile finishing” cannot be defined as a standard sequence of treatments, but rather is a combination of unit processes that can be applied within the production of a textile product, depending on the requirements of the final user. For this reason finishing treatments will be described (from Section 2.6 to Section 2.11) as unit processes without considering the possible sequences in which they can be applied.

In the second part of this chapter (see Section 2.14) a distinction has been made between the carpet finishing sector and the rest of the finishing industry. Some typical categories of industries have been identified within each sector. The wool scouring industry has also been identified as a stand-alone sector. These categories have typical features that are described in brief.

As well as fibres, the raw materials of the textile industry include a wide range of chemicals and auxiliaries. These chemicals and auxiliaries are often not process-specific and can be found in different steps within the process cycle. For this reason it has been considered more practical to report the description of these issues in separate annexes (ANNEX I Textile Auxiliaries and ANNEX II Dyes and Pigments). Only general information about textile raw materials, including common procedures for storage and handling is given in this chapter.

In the same way, because most of the machines have a multifunctional use within the production cycle, equipment is also described in a specific annex (ANNEX III Wet Processes: Machinery and Techniques).

2.1 Raw materials

2.1.1 Fibres

Two general categories of fibres are used in the textile industry: natural and man-made. Man-made fibres encompass both purely synthetic materials of petrochemical origin, and regenerative cellulosic materials manufactured from wood fibres. A more detailed classification of fibres is:

• Natural origin fibres	-	Animal origin	Raw wool Silk fibre Hair	
	-	Vegetable origin	Raw cotton fibre Flax Jute	
	-	Mineral origin	Asbestos (not used in the textile industry)	
• Chemical fibres (man-made)	-	Natural polymer fibres	Viscose, Cupro, Lyocell Acetate Triacetate	
	-	Synthetic polymer fibres	Inorganic polymer	Glass for fibre glass Metal for metal fibre
			Organic polymer	Polyester (PES) Polyamide (PA) Acrylic (PAC) Polypropylene (PP) Elastane (EL)

Fibres included in this document are described in more detail below, highlighting in particular the typical impurities present on them. Part of these impurities will enter the textile process and will influence the associated emissions.

2.1.1.1 Polyester fibres (PES)

Polyester fibres (PES) are made of linear macromolecules containing at least 85 % of an ester in the chain. To date three polyester polymers are commercially available:

- poly(ethylene terephthalate) (PET), which is based on ethylene glycol
- poly(butylene terephthalate) (PBT), which is based on butyl glycol
- and polytrimethylene terephthalate (PTT), which is based on trimethylene glycol.

However, only one of these three polymers, poly(ethylene terephthalate), also known as PET, has so far been widely applied in the textile industry. Therefore in the following sections, unless otherwise specified, the term PES is used to indicate standard polyester fibres based on PET.

PET fibres have a very high degree of crystallinity, which allows for excellent heat-resistance and other mechanical properties. On the other hand, this compact structure inhibits the diffusion of the colourants into the fibre during dyeing. As a result, PET fibres cannot be dyed below 100 °C, unless dyeing accelerants (so-called carriers) are used. Carriers are harmful for the environment and in many cases are toxic for humans. Their use is now in decline, but it has been common practice for many years (see also Sections 2.7.8.1 and 8.6.7).

Carrier-free dyeable PES fibres are now available on the market. They include the "*modified PES fibres"* and the PTT fibres (see list above). "Modified PES fibres" are based on PET. Thanks to physical and chemical alterations made to the structure of the fibre during the manufacturing process, they show lower crystallinity, which makes them easier to dye without need for carriers. Because of their high cost, however, these fibres are applied only in specific segments of the market.

As concerns PTT, this aromatic polyester (polytrimethylene terephthalate) is made by the polycondensation of 1,3-propanediol and terephthalic acid. The high cost of synthesis of 1,3-propanediol has for many years prohibited the commercialisation of this fibre. Recently Shell pursued a new lower-cost synthesis route for the production of this monomer, which has led to renewed interest for PTT polymers [178, VITO, 2001]. More information about these fibres is reported in Section 4.6.2.

On polyester fibres in general, it is also worth mentioning that during the polycondensation reaction, cyclic oligomers with very low water-solubility can be formed (1 - 3 % on the weight of the fibre [77, EURATEX, 2000]). These oligomers tend to migrate to the surface of the fibre during dyeing, thus negatively affecting level dyeing and rub-fastness properties.

2.1.1.2 Polyamide fibres (PA)

The starting polymer comes from the polycondensation reaction between a diamine and a dicarboxylic acid. According to the number of carbon atoms of the end-product one can speak of PA 6,6 or PA 6.

PA 6,6 is made by thermal polycondensation of equimolecular amounts of adipic acid and 1,6-hexamethylendiamine. The equilibrium condensate contains small amounts of monomers and cyclic dimers (2 %).

PA 6 is made by polymerisation of the cyclic monomer epsilon-caprolactame. The caprolactame content in the polymer can be reduced to 0.2 % by extraction with hot water. During the melting process for the production of the fibre (melt spinning), the caprolactame content rises again and is partially emitted during the following thermal treatments.

2.1.1.3 Acrylic fibres (PAC)

The polymer is obtained by radical polymerisation of acrylonitrile in aqueous emulsion or in solvent. The obtained polymer, made of 100 % acrylonitrile (also called PAN), gives fibres with insufficient dye-binding capability, due to the high glass transition temperature (above 100 ºC). For this reason this polymer is no longer used in the textile industry. Acrylic fibres (PAC), commonly found on the market today, are anionic copolymers containing 85 – 89 % of acrylonitrile, 4 – 10 % of a non-ionic comonomer (vinyl chloride, vinyl acetate, methyl acrylate) and 0.5 – 1 % of ionic comonomers containing sulphonic or sulphate groups.

Dry and wet-spinning techniques can be used for the production of the fibre. When dry spinning is used the polymer is dissolved in dimethylformamide (DMF). If the fibre is manufactured through wet spinning, besides DMF, dimethylacetamide, dimethylsulphoxide, ethyl carbonate and aqueous solutions of inorganic salts or acids are also used. Residues of these solvents (0.2 - 2 % of the weight of the fibre) are found in the waste water from pretreatment.

2.1.1.4 Polypropylene fibres (PP)

The isotactic polymer is used for fibre production. Due to the tertiary carbon atom, PP is very sensitive to high temperature and oxidation. Alkylated phenols or p-xylols, together with sulphides or thio-derivatives (dilauryl- or distearyl thiopropionate) are used as stabilizers. Substances with benzotriazol groups, Ni complexes, anthrachinon derivatives and steric hindered diamines are used as UV-absorbents. These low molecular weight substances remain in the PP fibres and are considered as possible emission-relevant substances.

2.1.1.5 Elastane (EL)

Elastane fibres are made out of an elastomer containing at least 85 % of polyurethane (PU). For the production of the fibre (dry spinning) the polymer is dissolved in dimethylacetamide. Residues of this solvent remain in the fibre (<1 % on the weight of the fibre) and are found in the waste water from pretreatment.

To reduce the high adhesive characteristics and to guarantee sufficient gliding properties during processing, preparation agents are applied to the fibre (approximately 6 – 7 % add-on). These auxiliaries contain 95 % silicone oils and 5 % surfactants. The high percentage of silicone oils will cause environmental concerns during pretreatment of the textile material, when these substances have to be removed.

2.1.1.6 Viscose (CV)

The starting material is the cellulose that is extracted from coniferous timber and supplied to the fibre manufacture in sheets about 1cm thick. The wood contains ca. 40 – 50 % cellulose that is useable to make viscose. The cellulose is first allowed to swell in a NaOH solution. The white flakes obtained are then treated with carbon disulphide until the sodium cellulose xantogenate is formed. The xantogenate is soluble in diluted sodium hydroxide and the formed solution (pulp) is already called viscose. The pulp then needs to be spun. Spinning consists in coagulating the xantogenate solution at the outlet of the spinneret in an acid bath containing sulphuric acid, sodium sulphate and zinc sulphate.

2.1.1.7 Cupro (CU)

Cellulose (wood pulp) can also be dissolved in an aqueous solution of ammonia and copper sulphate. Cupro fibres are produced by wet spinning.

2.1.1.8 Acetate fibres

The cellulose molecule contains 3 alcohol groups. When between 2 and 2.5 of the 3 groups are esterified with acetic acid, the polymer is called diacetate. When all the three alcohol groups are esterified then the polymer is called triacetate. The acetate fibres contain less that 92 % of cellulose acetate, but at least 74 % of the hydroxilic groups must be acetylated.

2.1.1.9 Wool

Wool is an animal hair from the body of sheep. This hair is normally sheared once, or sometimes twice, a year and its quality and quantity varies widely, depending on the breed of sheep and its environment. Wool is a member of a group of proteins known as keratin, also found in horns, nails, etc.

In addition to wool fibre, raw wool contains:

- Natural impurities
  - Wool grease — 2 - 25 % of greasy wool weight
  - Suint (dried perspiration) — 2 - 12 % of greasy wool weight
  - Dirt — 5 - 45 % of greasy wool weight
- Residues of insecticides, acaricides or insect growth regulators used as veterinary medicines to protect sheep from ectoparasites, such as lice, mites, blowfly, etc.

The percentage of the above-mentioned components may vary widely depending on the origin of wool. For example, fine wool from merino sheep, used mainly in apparel, typically contains 13 % wool grease, whereas coarser wool of the types used for carpets contains an average of about 5 % grease.

The clean fibre content of raw wool usually lies within the 60 to 80 % range, but may vary from 40 to 90 %.

Wool grease is insoluble in water, but soluble in non-polar solvents such as dichloromethane or hexane. Refined wool grease is a valuable by-product.

Suint is water-soluble material arising from the secretion of the sweat glands in the skin. Suint is soluble in polar solvent such as water and alcohol.

Dirt can include a variety of materials such as mineral dirt, sands, clay, dust and organic materials.

Ectoparasiticides have important implications for the discharge of raw wool scouring effluent and disposal of the sludge generated by the treatment of the effluent. The chemicals known to be present in raw wool include:

- Organochlorine insecticides (OCs)
  - γ-Hexachlorocyclohexane (lindane)
  - Dieldrin
  - DDT
- Organophosphorous insecticides (OPs)
  - Diazinon
  - Propetamphos
  - Chlorfenvinphos
  - Chlorpyriphos
  - Dichlorfenthion

- Synthetic pyrethroids insecticides (SPs)
  - Cypermethrin
  - Deltamethrin
  - Fenvalerate
  - Flumethrin
  - Cyhalothrin
- Insect growth regulators (IGRs)
  - Cyromazine
  - Dicyclanil
  - Diflubenzuron
  - Triflumuron

The organochlorines are hazardous due to their persistence and bioaccumulability. They are thus likely to have long-range effects (in terms of both distance from the source and time after release). γ-Hexachlorocyclohexane (also called lindane) is the most toxic (and also the most active as pesticide) of the hexachlorocyclohexane isomers (α- and β-HCHs). The technical crude product contains α- and β-HCH, the β-isomer being the most persistent. Lindane and DDT compounds are well-studied substances with demonstrated endocrine disrupting capacity.

The synthetic pyrethroid insecticides show high aquatic toxicity (predicted no-effect concentration for cypermethrin is estimated at 0.0001 µg/l, while the corresponding value for the OPs diazinon and propetamphos is 0.01 µg/l – UK environmental quality standards expressed as annual average). Organophosphates have lower aquatic toxicity than synthetic pyrethroids and are less persistent than organochlorines. Nevertheless they have high human toxicity (problems may therefore arise for example, for dyers with steam volatile OPs) [279, L. Bettens, 2001].

All major grower countries have banned the use of organochlorine pesticides for sheep treatment, but there is evidence that wool from some former Soviet Union States and South America contain lindane at detectable concentrations. This would suggest that either their grazing is heavily contaminated or that this compound continues to be used occasionally for sheep treatment against ectoparasites.

Wool from the majority of grower nations contains residual sheep treatment medicines which are used legally to control infestations of lice, ticks and mites. These materials may be organophosphates, typically diazinon, propetamphos and trans-chlorfenvinphos, synthetic pyrethroids, typically cypermethrin and insect growth regulators such as cyromazine. The incidence of these materials on wool is variable and depends on the permitted legal use pattern in each country.

Manufacturers can use a database containing quantitative information on the OC, OP and SP content of wool from major producing countries. ENco maintains one such database. Manufacturers use these data to avoid processing wool from suspect sources. The system is of immediate benefit to manufacturers who purchase and process wool from known sources. Commission processors of either loose fibre or yarn may be not aware of the origin of the fibre they are processing and so find it more difficult to control their raw material inputs using this approach.

More information regarding ectoparasiticides is reported in Section 2.3.1 where the wool scouring process is discussed.

2.1.1.10 Silk

Silk accounts for only 0.2 % of the total fibre production. Nevertheless, this fibre is very important for specific "niche" articles such as ladies' shirts, jackets and scarves.

Silk is derived from the silk worm, which spins a cocoon around itself. It is a protein fibre like wool and it is the only natural filament fibre to be used with success in the textile industry (the length of the thread is in the range of 700 to 1500m).

The silk fibre is composed of fibroin filaments wrapped with sericine (silk gum), which has to be removed during the pretreatment.

2.1.1.11 Cotton and flax

Cotton fibre consists mainly of cellulose and some other components, as shown below.

Substance	Content
Cellulose	88 - 96 %
Pectin substances	0.7 - 1.2 %
Wax	0.4 - 1.0 %
Proteins	1.1 - 1.9 %
Ash	0.7 - 1.6 %
Other organic components	0.5 - 1.0 %
Source: [186, Ullmann's, 2000]	

Table 2.1: Chemical composition of cotton fibre

Cotton production may use chemicals such as pesticides, herbicides and defoliants and these may remain as a residue on raw cotton fibres that reach the textile mill. However, this is of little concern for the textile industry (the problem is rather with the growers). In fact, tests of cotton samples from around the world, performed from 1991 to 1993, reported levels of pesticides below the threshold limit values for foodstuffs [11, US EPA, 1995].

Other sources ([207, UK, 2001]) report that a few years ago bails of cotton were found to be contaminated with pentachlorophenol from its use not only as a defoliant, but also as a fungicide applied on the bales of cotton during transport.

Flax is a bast fibre. Many economic factors have contributed to this fibre losing much of its previous importance. Nevertheless flax remains a noble fibre with a wide range of applications.

2.1.2 Chemicals & auxiliaries

A huge number of organic dyestuffs/pigments and auxiliaries are applied in the textile industry. In this document they will be divided into the following categories:

- dyestuffs and pigments
- basic chemicals (also known as “Commodities”), which include all inorganic chemicals and organic reducing and oxidising agents as well as the aliphatic organic acids
- auxiliaries, which comprise all textile auxiliaries containing mainly organic compounds <u>except</u> organic reducing and oxidising agents and organic aliphatic acids. They are also known as “Specialities” - blends and proprietary formulations whose composition is not fully disclosed.

To give an idea of the variety of products available on the market (in particular, auxiliaries), it is worth noting that in the "2000 Textile Auxiliaries Buyers' Guide" more than 7000 commercial products are reported, based on 400 to 600 active components. They are classified according to the well-established TEGEWA nomenclature, according to their functional use in the production process, although the chemical nature of these products is too varied to allocate them unequivocally to one category.

For practical reasons the information about dyestuffs and textile auxiliaries is reported in this document in separate annexes (see Section 8 and Section 9).

2.1.3 Materials handling and storage

Basic fibrous raw materials arrive on site in press-packed bales and are stored in covered warehousing, which may also be used to store and dispatch finished goods to customers.

Basic chemical intermediates, acids, alkalis and bulk auxiliary chemicals are normally held within a bound or contained storage area. Large bulk containers may be situated in the open. High value and moisture- or environmentally-sensitive materials are normally transferred directly to the preparation area ("colour kitchen") from where they are dispensed.

Some synthetic organic colourants are regarded as a potential health hazard. Therefore colour kitchens are normally equipped with air extraction and filter systems to suppress dust levels in the workplace during dispensing.

The chemicals (dyestuffs, pigments, basic chemicals and auxiliaries) are metered out either in powder form or as solutions. This operation can be done manually or with computer-aided metering devices.

The required measured amounts of products must in general be dispersed, diluted or mixed before being fed to the finishing machinery. Various systems are found in the industry, ranging from completely manual procedures to fully automatic ones. In the case of manual systems the prepared chemicals are added directly into the machine or in a storage container near the equipment, from which they are then pumped into the machine. In larger companies the chemicals are usually mixed in a central mixing station, from which they are supplied to the various machines through a network of pipes. The quantities and the addition of chemicals and auxiliaries are normally called up automatically according to predetermined programmes (further details about dosing and dispensing systems are given in Section 4.1.3).

2.2 Fibre manufacturing: chemical (man-made) fibres

Man-made fibres are typically extruded into continuous filaments. The continuous filaments can then be:

- used directly (in general, following further shaping or texturing)
- cut into staple length and then spun in a process resembling the one used for wool or cotton (see Section 2.4).

Three main methods are used to produce the continuous filaments (primary spinning):

- melt spinning
- dry spinning
- wet spinning.

Melt spinning: The polymer is melted in a melt-extruder. The liquid is forced through the spinner opening under pressure and cooled by a jet of air to form the filament. A spinning preparation (spin finish) is generally applied at the bottom of the spinning duct. The melting process is suitable for thermoplastic fibres such as polyester, polyamide, polyolefins (e.g. polypropylene) and glass fibre.
Dry spinning: The polymer is dissolved in a solvent. The dissolved polymer is extruded through a spinneret into a chamber of heated air or gas where the solvents evaporates and the filament forms. This filament is further after-treated with a spin finish. The dry spinning process is principally used for acetate, triacetate and polyacrylonitrile.

Wet spinning: The polymer is dissolved in solution. The solution is forced under pressure through an opening into a liquid bath in which the polymer is insoluble. As the solvent is dissipated the fibre forms. The solvent can be dissipated through extraction or by means of a chemical reaction between the polymer solution and a reagent in the spinning bath (reactive spinning). The residual solvent can be extracted by simple washing. After the thread is formed and the solvent is washed out, a spin finish can be applied. Wet spinning produces viscose, acrylic fibres.

Following primary spinning, the applied treatments vary, depending on the final product and the processed fibre. Two simplified process sequences can be identified for this stage:
1. process for the manufacturing of continuous filament in flat or texturised form
2. process for the manufacturing of staple fibres.

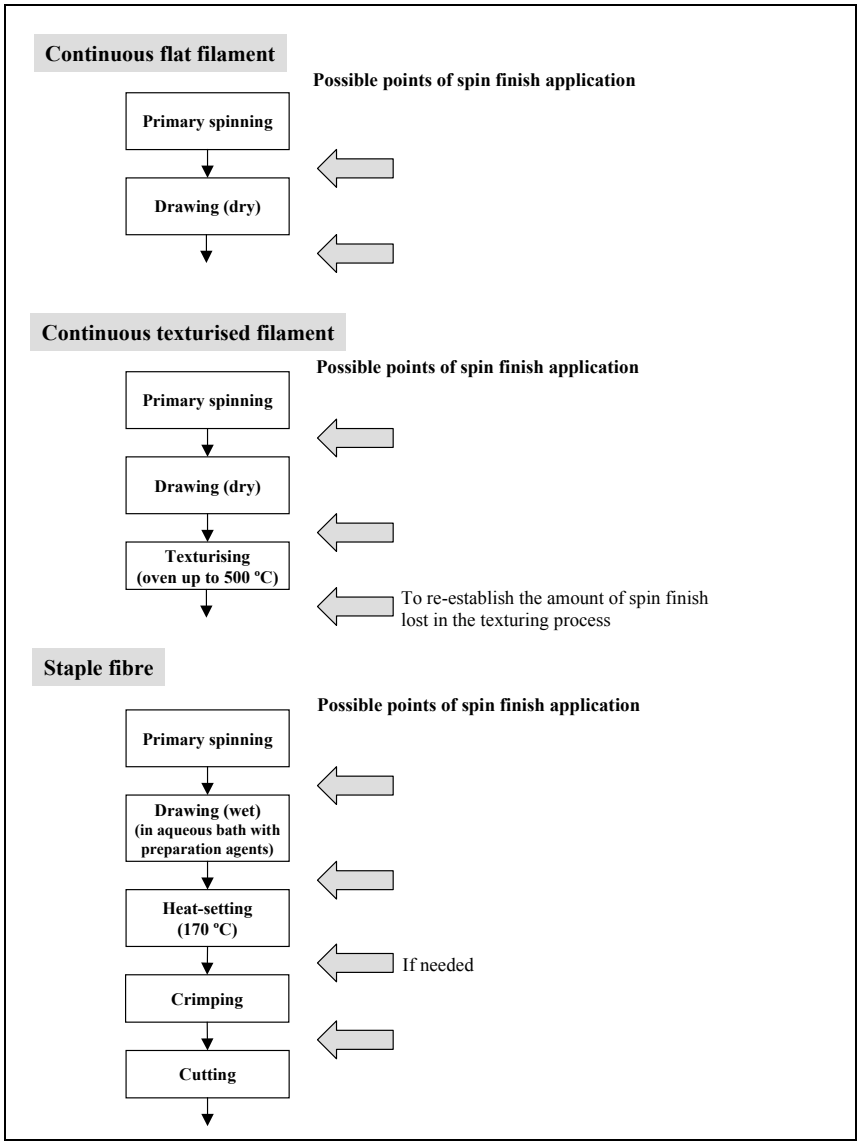


Figure 2.2: Simplified process sequences for manufacturing of continuous filaments (flat and texturised) and staple fibres

As shown in the diagrams above, preparation agents can be applied at various stages during the manufacture of the chemical fibres. Application of preparation agents in primary spinning (fibre manufacturing) is usually followed by further additions during secondary spinning, when the yarn is manufactured, including operations such as coning, twisting, warping, etc.

The preparation agents need to be removed to ensure uniform penetration of dyes and finishing agents and to avoid reaction or precipitation with them. Due to their high organic content and their often-low bioeliminability, these substances are responsible for waste water pollution and air emission in the subsequent fibre pretreatment. Particularly relevant in this respect is the production of continuous filaments destined for the production of knitted fabric and the manufacturing of elastomeric fibres, because in this case the amount of preparation agents applied is higher.

The amount of preparation agents applied varies according to the fibre (e.g. PES, PA, etc.) and make-up (flat or texturised filament, staple fibre). Information about the chemistry of the preparation agents and the amount applied on the fibre is given in Section 8.2.

2.3 Fibre preparation: natural fibres

2.3.1 Wool

Wool is usually opened and de-dusted before it is fed to the scour. This is a mechanical process designed to shake out dirt from the wool and to open the fleeces in order to improve the efficiency of the scour in removing contaminants. The process also roughly blends the wool and produces a layer of fibres suitable for presentation to the scour. The opening and de-dusting processes vary considerably in severity depending on the characteristics of the particular wool being processed. The process produces a solid waste comprising dirt, sand, fibre fragments and vegetable matter.

The object of subsequent raw wool scouring processes is to remove contaminants from the wool fibre and to make it suitable for further processing.

Almost all of the scouring plants are based upon aqueous washing. Solvent scouring is much less widely practised. There are world-wide only about five companies that degrease with organic solvents [18, VITO, 1998].

2.3.1.1 Cleaning and washing with water

A conventional wool scouring set is shown in Figure 2.3. The process is carried out by passing the wool through a series of 4 – 8 wash bowls, each followed by a mangle or squeeze press which removes excess scouring liquor from the wool and returns it to the bowl. Clean water is added at the last bowl and passes via a counter-flow system from bowl to bowl with final disharge from the first bowl in a controlled manner to drain.

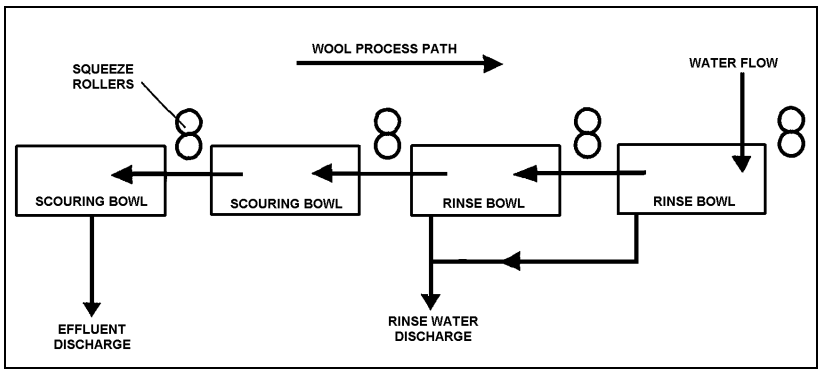


Figure 2.3: Conventional wool scouring arrangement
[8, Danish EPA, 1997]

In the scouring bowls, suint is removed from the wool by dissolution, grease by emulsification and dirt by suspension.

For merino wools, the first bowl may be charged with water only and, in that case, its purpose is the removal of water-soluble suint before the wool enters the scouring process proper (this bowl is usually called “de-suint”).

In order to achieve grease emulsification, the scouring bowls are charged with detergent and often with sodium carbonate, or other alkali, which acts as a detergent builder. Concentrations of detergent and builder are usually highest in the first scour bowl and they decrease in subsequent bowls.

Detergents used by scourers are mainly synthetic non-ionic surfactants, namely alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Some scourers also report the use of "solvent-assisted detergents" for the removal of marking fluids from fleeces.

Finally, the wool is rinsed by passing it through bowls containing water only.

In coarse wool scouring plants the final bowl of the scouring train is sometimes used for chemical treatments. In this case, it is isolated from the countercurrent liquor flow system and may also be isolated from the drain if the chemical treatment uses ecotoxic chemicals. The most commonly used treatment is bleaching, in which hydrogen peroxide and formic or acetic acid are added to the bowl. Other treatments sometimes applied include mothproofing, using a synthetic pyrethroid insecticide and acetic or formic acid, and sterilisation (of goat hairs) using formaldehyde.

Wool grease has a melting point around 40 ºC. Since removal of solid grease from wool by detergents is slow and difficult, 40 ºC is the lowest temperature at which aqueous scouring liquors are effective for removing grease. In addition, non-ionic detergents lose efficiency rather rapidly below 60 ºC, which means that scour and rinse bowls are typically operated at 55 - 70 ºC.

After leaving the final squeeze roller the wool will contain 40 to 60 % moisture. It is therefore dried by convection in a hot-air drier. The drier is usually heated either by closed steam pipes or by direct gas firing. The heat supply to the drier may be controlled by a signal from a device which senses the humidity of the drier atmosphere or the moisture content of the wool at the output end, thus saving energy and avoiding overdrying the wool.

The mechanical design of wool scours and the arrangements for circulating the scour and rinse liquors vary widely. Since these matters have a direct influence on energy and water usage, as well as the partial removal of contaminants from the effluent, it is important to illustrate them in more detail.

New generation scouring plants like the one illustrated in Figure 2.4 have an integrated system for grease and dirt recovery.

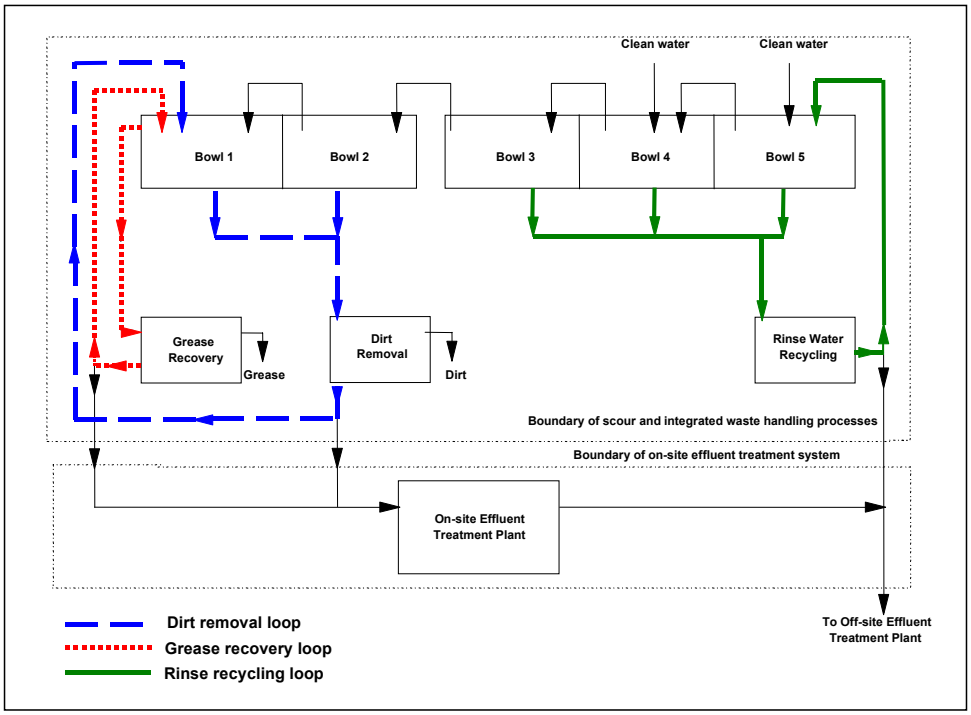


Figure 2.4: Schematic diagram showing a scour line, integrated waste handling process and on-site effluent treatment plant
[187, INTERLAINE, 1999]

The dirt tends to settle at the bottom of the bowl and modern scour bowls usually have hopper-shaped bottoms from which the sludge is removed by gravity through a valve. Opening of the valve may be under the control of a timer or may respond to a signal from a turbidity meter which senses the thickness of the dirt suspension in the hopper bottom. The discharge from the scour bowl hopper bottoms is led to a heavy solids settling tank where it is gravity-settled and the settled liquor partly recycled to scour bowl 1 and partly discharged. Flocculant may be added to the heavy solids settling tank to assist the separation of dirt, or a decanter centrifuge or hydrocyclone may be used in preference to gravity settling for dirt removal.

For grease recovery, modern scour bowls have a side tank in which the grease-rich liquors removed from the wool by the squeeze press are collected. From here, part of the flow may be pumped to the previous bowl or, in the case of bowl 1, to a primary grease centrifuge. The centrifuge separates the liquor into three phases. The top phase, referred to as the cream, is rich in grease and passes to secondary and possibly tertiary centrifuges for further dewatering, finally producing anhydrous grease; the bottom phase is rich in dirt and goes to the heavy solids settling tank; the middle phase is impoverished in both grease and dirt compared with the input and this is split, part being recycled to scour bowl 1 and part being discharged.

In a commonly used variation of the above recycling arrangements, the dirt and grease removal and recycling loops may be combined. In this case, scouring liquor may be removed from the bottoms of the bowls only, or from top and bottom, and passed first through the dirt removal equipment, then through the primary grease centrifuge.

Some scourers recycle rinse water (see Figure 2.4). The flowdown from the first rinse bowl can be treated to make it suitable for addition to the feed to the final rinse bowl. Normally, this is accomplished by removing dirt in a hydrocyclone and processing the water through a membrane filtration plant to remove other impurities.

It is normally necessary to purge dirty liquors which collect at the bottoms of the rinse bowls, but this is not always the case.

Purging of rinse bowls will depend upon the efficiency of the bowls. Some modern scours have rinse bowls discharge controlled by solid detectors, but generally rinse bowls merely have a timed discharge of bottom liquor which operates automatically whatever the state of the liquor [208, ENco, 2001].

The dirt removal and grease recovery loops described above serve several purposes. They save water, by recycling effluent to the scour, and they act as a process-integrated partial effluent treatment. The recovered wool grease can be sold, although the market for this by-product has been variable in most recent years. Finally, since the discharges from the loops are the only points at which heavily contaminated scour liquors are discharged, valves and meters at these points can be used to control the rate of water usage in the scouring section.

For more information about the performance of the dirt removal and grease recovery loops, see Sections 3.2.1, 4.4.1 and 4.4.2.

2.3.1.2 Environmental issues associated with wool scouring (with water)

This section discusses the environmental issues associated with the overall scouring process including the treatment of the process effluent.

The main environmental issues associated with the wool scouring process arise from emissions to water, but solid waste and the air emissions also need to be taken into account.

Potential for pollution of water

The removal of contaminants present on the raw fibre leads to the discharge of an effluent in which the main polluting contributors are:

- highly concentrated organic material in suspension and in solution, along with dirt in suspension
- micro-pollutants resulting from the veterinary medicines applied to protect sheep from external parasites.

There are also detergents in the discharged water, which contribute to the increase of the chemical oxygen demand of the effluent. The detergent is recycled via the grease recovery/dirt removal loop. As a result, low efficiency in this recovery system is associated with higher amounts of detergent in the effluent. Compared to the chemical oxygen demand attributable to wax, dirt, etc., the detergents can be considered minor contributors to water pollution, but this is not the case when harmful surfactants such as alkylphenol ethoxylates are used as detergents (for more detail on environmental issues regarding detergents, see Section 8.1).

As to the organic matter coming from wax and dirt, according to “Stewart, 1988” the COD of effluent and of greasy wool can be calculated using the following equation:

COD(mg/kg) = (8267 x suint(%)) + (30980 x oxidised grease(%)) + (29326 x top grease(%)) + (6454 x dirt(%)) + 1536.

Since the coefficients for top grease and oxidised grease[2] in this equation are similar and since approximately equal quantities of top grease and oxidised grease are present in many wools, it is possible to combine the two grease terms in the above equation as follows:

COD (mg/kg) = (8267 x suint(%)) + (30153 x total grease(%)) + (6454 x dirt(%)) + 1536

It is then possible to calculate the COD content of "typical" merino and crossbred wools:

[2] Top grease is unoxidised grease which is readily separated from scour liquors by centrifuging; oxidised grease is less hydrophobic and is less readily separated.

- Merino wool: suint = 8 %; grease = 13 %; dirt = 15 %

COD = (8.267 x 8) + (30.153 x 13) + (6.454 x 15) + 1.536 = 556 g/kg greasy wool

- Crossbred wool: suint = 8 %; grease = 5 %; dirt = 15 %

COD = (8.267 x 8) + (30.153 x 5) + (6.454 x 15) + 1.536 = 315 g/kg greasy wool.

These high levels of oxygen-depleting substances must be removed from the effluent before it can be discharged to the environment without potential for harmful effects.

Organohalogen, organophosphorus compounds and biocides are among the priority substances listed for emission control in the IPPC Directive.

Worldwide, the most common ectoparasiticides used for treating sheep are diazinon (OP), propetamphos (OP), cypermethrin (SP) and cyromazine (fly-specific IGR), for control of blowfly. Insect growth regulators such as dicyclanil, diflubenzuron and triflumuron are registered only in Australia and New Zealand. Organochlorine pesticides (in particular, hexachlorocyclohexane) are still found on wool coming from the former Soviet Union, the Middle East and some South American countries [187, INTERLAINE, 1999] (see also Section 2.1.1.9).

Concerning the fate of ectoparasiticides when they enter the scouring process, a distinction has to be made between lipophilic and hydrophylic compounds such as cyromazine. The lipophilic compounds – OCs, OPs and SPs – associate strongly with the wool grease and are removed with it during scouring (although a fraction – up to 4 % – is retained by the fibre and will be released in the subsequent finishing wet processes). This behaviour applies also to diflubenzuron (IGR). Recent studies have shown that triflumuron (IGR) associates partially with the dirt and partially with the grease. As a result, compared to other lipophilic compounds, a higher proportion of this pesticide is likely to be retained on-site (on the wool fibre and on the recovered wool grease and dirt) and not be discharged in the aqueous effluent [103, G. Savage, 1998]. On the contrary, IGRs such as cyromazine and dicyclanil are appreciably water-soluble (11 g/l at 20 ºC, for cyromazine), which means that they are not removed in wool grease recovery systems.

In the waste water treatment systems an additional fraction of the pesticide residues is removed. Physico-chemical separation techniques remove the biocide residue at approximately the same rate as the grease and the dirt with which they are associated. On the other hand, evaporation systems remove OCs and SPs in significant quantities, but up to 30 % of the OPs may appear in the condensate because they are steam volatile. The water-soluble compounds, such as the IGR cyromazine are probably not removed from the effluent stream except by evaporating treatments [187, INTERLAINE, 1999].

Despite these treatments, the removal of pesticides is often incomplete and there is potential for pesticides to enter the aquatic environment when the effluent is discharged. The environmental concentrations of ectoparasiticides in the receiving water depend greatly on local circumstances, in particular, the amount of scouring activity concentrated in a given catchment and the dilution available between scouring discharges and the river which receives the treated effluent.

In areas of Europe with a high concentration of scouring activity, there is a risk of high concentration levels of pesticides in the receiving water. In this case, it is preferable to define discharge limits on the basis of risk assessment models. In UK for example, statutory environmental quality standards (EQS) for the OCs and non-statutory standards for the OPs and cypermethrin have been defined. Discharge limits are set up for processing mills by comparing the given EQS targets with predicted environmental concentrations based on tonnage of wool processed and typical effluent treatment systems.

The control of the discharge limits at the scouring mills is carried out by using data from the ENco Wool & Hair Pesticide database (to define the initial amount of residues on the incoming wool) in combination with the above-mentioned water-grease partition factors for the different pesticides. For more detailed information see also Sections 2.1.1.9 and 3.2.1 ("Ectoparasiticides").

Potential for pollution of land

Two main "wastes", grease and sludge, are produced as a consequence of the scouring activities (and related effluent treatment).

Depending on its oxidation extent, it may be possible to recover from 20 to 40 % of the grease initially present on the raw wool. This is to be regarded as a by-product rather than a waste, since it can be sold to lanolin refiners for the production of high-value products in the cosmetic industry. However, high levels of pesticides residues in the grease can also be a problem for the lanolin refiners, especially for the production of lanolin-based pharmaceuticals and cosmetics, since more expensive and sophisticated techniques have to be used to reduce the pesticides to acceptable levels. Acid-cracked grease has no market value and has to be landfilled.

The sludge produced as a result of physico-chemical treatment of waste water also contains grease, dirt and the portion of pesticides which are strongly associated with either grease or dirt. Concentrates and sludges from evaporation or membrane filtration may also contain suint, which is mainly potassium chloride and potassium salts of fatty acids. Suint is a by-product which can be used in agriculture.

Sludge and concentrate disposal may follow several routes:

- incineration (with heat recovery)
- pyrolysis/gasification
- brick manufacturing
- composting or co-composting with other organic material
- landfill.

The first three sludge disposal routes destroy the organic material in the sludge, including grease and pesticides. The ash from incineration may contain potassium salts, derived from suint, and heavy metals characteristic of the soil on which the sheep producing the wool have grazed. The ash is normally disposed of to landfill. The characteristics of the char from pyrolysis/gasification are unknown and this char is also typically disposed of to landfill. The use of wool scour sludges in brick manufacture results in no residues for immediate disposal. These three sludge disposal methods probably have the least potential to pollute land.

Wool scour sludges cannot be composted alone, but require the addition of carbon-rich organic material. Green waste from agriculture or horticulture has been used. Composting is not yet regarded as a fully developed, fail-safe technique and only partly degrades the pesticides present in the sludge. However, since the pesticides present in the sludge are there because of their lipophilicity or their strong propensity to absorb onto solids, they are likely to be immobile in soil, and spreading of compost derived from wool scour sludges on agricultural land is unlikely to pose an environmental risk of any significance.

Landfill is the simplest and often cheapest method of disposal of sludges. In the longer term, however, landfill is not believed to be either economically or environmentally sustainable. The fate of wool scour sludges in landfill is not known, but there is a small potential for the ectoparasiticides present to arise in leachate. Anaerobic degradation of the organic material in the sludge will give rise to methane emissions [187, INTERLAINE, 1999].

Potential for pollution of air

Air pollution is not a main issue for wool scouring processes. Nevertheless two issues can be mentioned.

Hot acid cracking, which involves heating the scour effluent with sulphuric acid, when used near residential areas, has been the subject of odour complaints.
Incineration is used in conjunction with evaporation of the effluent because the surplus heat from the incinerator can be used in the evaporation process. Incineration of wool scour sludges has potential for air pollution. Since sludges contain relatively high levels of chloride (from suint) as well as organically bound chlorine from ectoparasiticides etc., there is potential for the production of polychlorodibenzodioxins and furans, when they are incinerated (catalytic and high temperature incinerators are now available to prevent these emissions). The sludges also contain relatively high levels of sulphur and nitrogen and the combustion process therefore produces SO_X and NO_X. Dust and odours should also be taken into account.

2.3.1.3 Cleaning and washing with solvent

Various solvent processes exist that use a non-aqueous solvent for scouring wool.

The Wooltech wool cleaning system involves the use of trichloroethylene and does not use any water in the washing process. A schematic layout of the process is shown in Figure 2.5.

The following information was submitted by [201, Wooltech, 2001].

Wash bowls

Wool is received in bales, unpacked and then fed into the reception area. This wool is lightly broken up and fed through a series of solvent wash bowls (typically 3 or 4) and washed with a countercurrent flow of solvent. Up to 10 kg of solvent is added for the production of 500 kg of clean wool, however this is a function of plant management and maintenance, the exact plant arrangement, and the quality of wool being processed.

Clean, solvent saturated wool is taken from the last wash bowl to a centrifuge where the solvent concentration is reduced to around 4 wt%. A centrifuge has been found to be particularly effective in this duty owing to the low surface tension and significant density of trichloroethylene. The wool with a small quantity of solvent is taken to a dryer where warm air is used to evaporate the last quantity of solvent. The processing area from the wash bowls through to the centrifuge and the dryer is all fully enclosed and is kept under a slight negative pressure by evacuating air to a vapour recovery system.

The solvent from the first washing bowl is processed through high-speed centrifuge equipment to remove solid particles and recycled back to bowl 1. A proportion of the fluid is drawn off for grease removal and upgrading for recycling.

Dirt separation

The dirt slurry from the Dirt Separation stage is sent to an indirect heated Dirt Dryer, where the solvent is evaporated off (and recovered), leaving a warm, dry, and solvent free dirt stream.

Expected pesticide analysis of dirt will result in no organochlorines (OC), less than 1 ppm organophosphates (OP) and less that 0.1 ppm synthetic pyrethroids (SP). Further reducing these levels requires the relatively simple modification of fitting a small Solid Bowl Centrifuge, such that the dirt slurry, on its way to the dirt dryer, is rinsed with fresh solvent. This will remove the grease-associated pesticides from the dirt and send these back to the evaporator where they will leave with the grease stream.

Solvent evaporation system

Solvent is recycled by various stages of evaporation in the Solvent Evaporation System. The first stage of evaporation is a multiple effect evaporator, which does the bulk of the solvent recovery work. It boils the spent solvent from a concentration of typically 2 wt% grease up to 20 wt% grease (i.e. 90 % recovery of solvent). To recover all possible solvent from the grease, it has been found necessary to use three stages of evaporation – each at progressively lower pressure and higher temperature. It has been found practical to evaporate the grease down to containing <1 wt% solvent, corresponding to a 99.98 % recovery of solvent through the evaporation stage.

Vapour recovery unit

Other areas where solvent is recovered include when the vapour leaves the dirt dryer, when the solvent laden air leaves the wool dryer, and when the air saturated with solvent is extracted from the wash bowl area/ wool centrifuge/ wool dryer area. The combined stream from these areas is sent to a Vapour Recovery Unit. This consists of a refrigerated primary collection system followed by activated carbon adsorption recovery system.

Solvent destruction

As discussed, the Wooltech wool cleaning system does not use any water in the washing process. There is, however, a small flow of water into the solvent system. This is due to moisture in the wool, moisture in the air and some input from vacuum raising equipment (steam ejectors). This water, referred to as fleece and steam moisture, is separated from the clean solvent in the solvent recovery section by gravity. Whilst the solubility of the solvent in this water is low, it is nevertheless saturated in solvent, which is thus removed in a two step process.

In the first step, most of the small proportion of solvent in fleece and steam moisture is removed by heating the water and stripping it with air in the Solvent Air Stripping Unit. The small flow of solvent is recovered by condensing it and then by passing it through the Vapour Recovery Unit.

In the second step, a free radical process based on Fenton's reaction (a redox reaction between iron and hydrogen peroxide) is used to remove the traces of solvent left after stripping in fleece and steam moisture. Using an improved Fenton effect, the Residual Solvent Destruction Unit is effective in eliminating all traces of solvent from water by oxidizing/de-halogenating, thereby destroying the solvent molecules. The solvent is broken down into chloride ions, carbon dioxide and water upon treatment with hydrogen peroxide. Provision is allowed to ensure the water is neutralized prior to discharge. The fine detail of the destruction process is confidential, however processes that use the improved Fenton Effect are well established.

Another source of waste in the Wooltech plant is contaminated liquids from maintenance activities or as a result of recovered spills. These fluids are treated in a very similar manner to process water. The first step of Maintenance/Spill Recovery and Recycle is the recovery of the bulk of the solvent, which is performed by boiling most of the solvent from the water. Finally, the mildly contaminated water is treated in the Residual Solvent Destruction Unit.

It is expected that the Enhanced Fenton Process Residual Solvent Destruction Unit will reduce hazardous substances in water (including solvents, breakdown products and water-solubilized pesticides) to near zero. This is consistent with the long-term objectives (2020) set by OSPAR (protection of the marine environment) and the European Water Framework Directive (for surface waters).

Air emissions

Stack emissions of trichloroethylene (TCE) in air will meet new VOC directives of <2ppm using a scrubbing fluid comprising of activated carbon slurry in water. This fluid will then be treated as outlined above in the Residual Solvent Destruction Unit. It should be noted, however, that TCE is very unstable and is readily broken down by free radicals that are photo-induced in the air by ultraviolet radiation (the Photo-Fenton effect). The hydroxyl radicals involved in the destruction are the same as used in the liquid treatment described above.

Auxiliary water

A small boiler unit is also used as a separate utility with a boiler blowdown of approximately 11 kg/h. The water quality in the boiler is directly related to the characteristics of the local water sources.

Energy consumption

The consumption of electricity in the cleaning process (not including treatment of emissions) is 0.243 kWh/kg of greasy wool. Natural gas consumption is 0.79 MJ/kg of greasy wool.

2.3.1.4 Environmental issues associated with wool scouring (with organic solvent)

The Wooltech system described above, uses trichloroethylene as solvent. Trichlorethylene is a non-biodegradable and persistent substance (trichloroethylene is on the EPER list). Unaccounted losses of this solvent arising from spills, residues on the fibre, etc., if not adequately treated to destroy the solvent, may lead to diffuse emissions resulting in serious problems of soil and groundwater pollution.

As far as water and energy consumptions are concerned, the Wooltech system shows lower consumption levels compared to a typical scouring process using water. A more accurate balance of the inputs and outputs in this process is reported in Section 3.2.2.

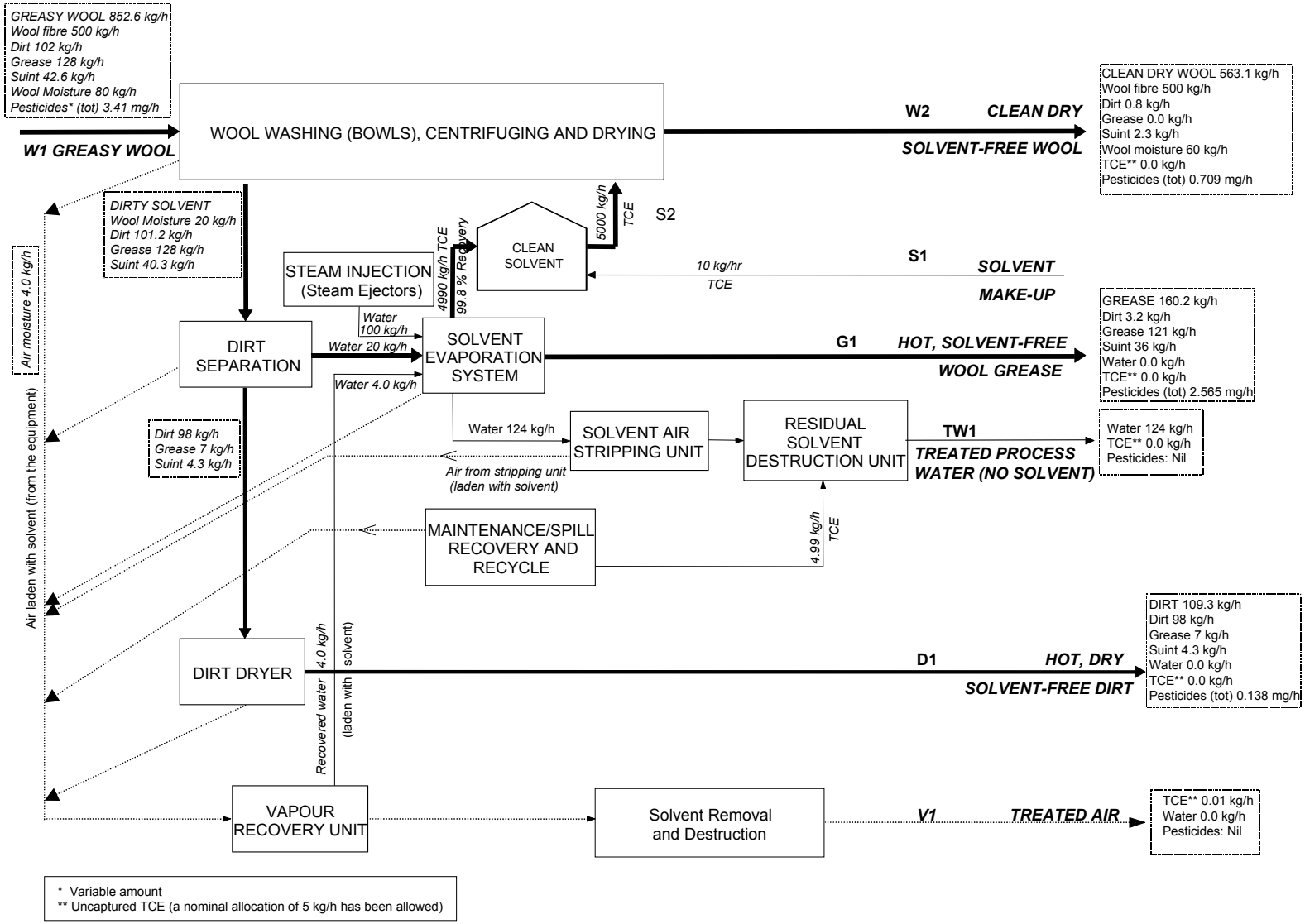


Figure 2.5: Simplified scheme of the Wooltech process

2.3.2 Cotton and flax

Raw cotton is a much cleaner raw fibre than wool and initial operations are mainly dry. The fibres are supplied to the spinning mill in compressed bales. The fibres are sorted by grade, cleaned to remove particles of dirt and blended with fibres from different bales to improve the consistency of the fibre mix. Sorting and cleaning is performed in machines known as openers.

With flax, the isolation of the fibre from the flax stem is done in different steps. After crop (plucking) the flax is retted (dew retting, water retting, enzymatic, microbiotic, steam or chemical retting). Retting is a wet process that can result in waste water with high contents of COD and BOD: pectinic and hemicellulosis substances are degraded in this step. Rovings are produced by further mechanical treatment before spinning.

2.3.3 Silk

For silk production the silk worm is killed with steam and the filament is unwound directly from the cocoon. The filament is submitted to pretreatment processes to remove the silk gum and other organic impurities (see Section 2.6.3).

2.4 Yarn manufacturing

Almost all textile apparel products are made from spun yarns of 100 % natural fibres, 100 % man-made staple fibres or blends. Only a few apparel products, for instance smooth sportswear, are made exclusively of filament yarns (although increasing use is being made of fabrics that contain multifilament yarns, generally textured, and one or more staple fibre yarns).

Secondary spinning is the process by which staple fibres are transformed into yarn suitable for the textile industry. There are two main spinning processes:

- the wool spinning process
- the cotton spinning process.

2.4.1 The wool spinning process

The wool spinning process is mainly used to produce wool and wool-blend yarns. A distinction is made between the worsted and woollen process. In worsted spinning, higher-quality and longer fibres are processed and the result is a fine yarn which is used to produce worsted fabric. In the woollen spinning system, shorter fibres are processed.

In the worsted process the fibres are paralleled in a combing machine and are then drawn and spun. In the woollen system the fibres are only carded and then spun. The resulting yarn is then twisted (if required) and finally prepared for the subsequent treatments (dyeing, weaving, tufting, etc) through an operation called winding.

In both the woollen and worsted systems the various fibres (e.g. wool fibres from different sources, different types of synthetic fibres) are combined during the blending operation. In order to allow efficient mechanical processing in the subsequent operations, spinning lubricants are applied to the fibres at this stage (or later, before or after carding, depending on the system applied).

2.4.2 The cotton spinning process

The cotton spinning process is generally used for cotton and man-made fibres. As has already been described in Section 2.3.2, cotton fibres are first submitted to opening and cleaning operations. The following steps, which are the same for cotton and man-made fibres, are:

- carding
- combing
- drawing
- roving
- spinning
- twisting (if required)
- winding.

2.4.3 Environmental issues

The preparation agents (conditioning agents and spinning lubricants) applied to the fibre during the spinning process have significant environmental implications for the subsequent finishing steps of the textile chain. Since these auxiliaries, together with spin finishes added in primary spinning (in the case of man-made staple fibres), need in general to be completely removed before dyeing, they are found either in the exhaust air from the high-temperature processes or in the water from wet treatments. In the first case they give rise to air pollution, whereas in the second they contribute to the organic load of the final effluent.

Spinning lubricants may be responsible for the emission not only of hard-to-biodegrade organic substances such as mineral oils, but also of hazardous compounds such as polyaromatic hydrocarbons, APEO and biocides.

The resulting pollution depends on the type and amount of lubricant applied to the fibre. In the wool spinning process, for example, a distinction must be made between fabric derived from carded yarn (woollen process) and fabric manufactured using combed yarn (worsted process). There is a substantial difference, in fact, not only from a mechanical point of view, but also in the quantity of lubricants applied. This is approximately 5 % in the woollen process and is always less than 2 % in the worsted process (this consideration only holds for textiles, because in the woollen process for carpet yarn, the amount of lubricants ranges from 1 to 1.5 %).

As regards synthetic fibres (staple fibres), the amount of preparation agents applied at the yarn manufacturing stage is especially relevant in the case of elastomeric fibres where the final content of preparation agents (mainly silicone oils) can be in the order of 7 % of the weight of the fibre.

Additional information about the composition of spinning oils is given in Section 8.2. It is, however, difficult to analyse in detail the environmental aspects associated with the use of these substances because of the large variety of commercial products. Spinning mills usually buy lubricants from dealers, who buy chemical products from large petrochemical producers, and mix them according to the specific needs of each spinning mill. This makes even more difficult the identification of the chemical substances present on the yarn when this enters the finishing mill.

2.5 Cloth production

Raw materials for cloth production are spun yarns and filament yarns. These raw materials can then be converted into:

- woven textiles
- knitted textiles
- floor-coverings and non-woven fabrics.

The last item covers a number of different end-products which are typical of the carpet industry.

2.5.1 Woven textiles

2.5.1.1 Warping

Before weaving, warp yarns are wound onto beams in a process called warping. During this operation there is no consumption of auxiliary agents that could have a negative influence on the emissions from the subsequent finishing processes.

In some cases (wool mills) the warp yarn is not sized, but treated with liquid paraffin.

2.5.1.2 Sizing

In order to lubricate and protect the warp yarn during weaving, sizing agents (in the form of water solutions or water dispersions) are applied after warping. The main sizing agents can be grouped into two classes:

Sizing agents based on native polysaccharides:

- starch
- starch derivates such as carboximethyl starch or hydroxiethyl starch ether
- cellulose derivates, especially carboximethyl cellulose (CMC)
- galactomannans
- protein derivates.

Fully synthetic polymers

- polyvinyl alcohols (PVA)
- polyacrylates
- polyvinyl acetate
- polyester

The ratio of synthetic sizing agents to native sizing agents is variable (e.g. about 1:3 in Germany [179, UBA, 2001], 1:4 – 1:5 in Spain [293, Spain, 2002]).

It is important to bear in mind that:
- the type of sizing agent applied varies according to the fibres to be processed, the weaving technique adopted and the demands of any system used for recycling the sizing agents
- sizing agent formulations are usually mixtures of the substances mentioned above.

With cotton, additional auxiliaries are present in the sizing mixtures. These are mainly [186, Ullmann's, 2000]:
- viscosity regulators: complex formation between borax and the hydroxyl groups of starch increases the viscosity of the paste, while urea reduces it. Important viscosity regulators include starch-degrading agents such as peroxodisulphates, peroxosulphates that act by oxidative cleavage of the macromolecules
- sizing fats: are used to improve the weaving behaviour of the warp. Suitable materials include sulphated fats and oils and mixtures of fatty acid esters with non-ionic and anionic emulsifiers
- antistatic agents (mainly based on polyglycol ethers)
- wetting agents: fatty alcohols poly(glycol ethers) with a low degree of ethoxylation.
- de-foaming agents: their addition is often necessary when the sizing agents tend to produce foam (e.g. with PVA) or if wetting agents are added. Suitable products are based on paraffin oils, phosphoric esters, fatty acid esters or silicone oils
- preservatives: for sizing liquors that are stored for long periods and contain degradable components such as starch and starch derivatives, fungicides and/or bacteriocides are added. Typical preservatives include formaldehyde, phenol derivatives, heterocyclic compounds of the isothiazoline type.

Sizing agents used for synthetic fibres (e.g. polyacrylates, polyesters) do not contain these auxiliaries, except for the preservatives, which are always to prevent bacteria attack present when aqueous systems are used.

Sizing agents are introduced by the weaving firm, but have to be removed by the finisher (during the operation called desizing). This desizing process results in high waste water loads. In the case of woven fabric, sizing agents can represent 30 – 70 % of the total COD load in waste water. The lower percentage is for finishing of woven fabric mainly consisting of flat filament yarns and the higher for staple fibres, especially for cotton and in case of native sizing agents. Therefore it is important to know the COD of these substances and their characteristics in terms of biodegradability and bioeliminability. Note that additives present in the formulations (e.g. the preservatives) also influence the aquatic toxicity and biodegradability of the resulting emissions (toxicity and biodegradability cannot be discriminated by using only COD measurements).

Section 8.3 gives more details about:

- characteristics of the chemical substances commonly used as sizing agents and specific COD and BOD_5 values
- typical amounts applied on the various fibres.

2.5.1.3 Weaving

Weaving is the process by which yarns are assembled together on a loom and a woven fabric is obtained. The process only requires electricity. Lubricants and oils are used to lubricate the loom, but in particular cases they may contaminate the fabric.

2.5.2 Knitted textiles

2.5.2.1 Waxing

The yarn specially made for the knitting industry is lubricated or waxed (generally with paraffin wax) to allow knitting at higher speed and protect the yarn from mechanical stresses. Waxing may be done while re-winding the yarn onto bobbins, in which case the process is normally called “preparation for knitting”.

2.5.2.2 Knitting

Like weaving, knitting is a mechanical process and involves knotting yarn together with a series of needles. Mineral oils are widely used to lubricate the needles and other parts of the knitting machinery. The quantity of oils used depends on the technology of the machine and on the speed of the needles. The value ranges between 4 and 8 % of the weight of the fabric (when mineral oils are used the amount may rise to 10 %).

The oil and the wax that remain on the final fabric will be washed out during the finishing treatments. Their contribution to the total pollution load coming from finishing mills may be significant.

Additional information about knitting oils is reported in Section 8.2.5.

2.5.3 Textile floor-coverings

Textile floor-covering is a collective noun for articles having a usable surface of textile material. This particular class of cloths can be schematically described as composite substrates made up of the following layers:

- a *carrier layer*, which is mainly made of polypropylene strips of fabric (75 %), PP or PES webs (16 % and 8 %, respectively) and less commonly of jute fabric (1 %) [18, VITO, 1998]
- a *pile yarn (or more generically a face fibre)*, which can equally well be made from filament or staple fibre yarns (mainly polypropylene, polyamide, polyester, wool, acrylic fibres).
- a *pre-coating layer*, which is typical of tufted carpet and whose function is to anchor the pile onto the carrier layer. This coating layer is made from synthetic rubber or an artificial dispersion based on carboxylated styrene-butadiene rubber latex.
- a *coating layer,* which is an additional layer applied to the bottom side of the carpet. It is possible to distinguish between foam coating, textile back coating and heavy coating methods. The purposes of this final layer are various. Mainly, it is intended to strengthen the attachement of the pile, improve dimensional stability of the carpet and provide the carpet with properties such as anti-slip, heat insulation, stepping elasticity, or even flame retardancy (carpet coating techniques are described in more detail under the finishing treatments in Section 2.11).

This is, however, a very general definition. In fact, the characteristics of the end-product and the applied manufacturing techniques can vary significantly. The principal methods of manufacturing carpet/floor-coverings are tufting, weaving and needling (other methods are knotting, bonding, knitting, etc.). The best way to describe these techniques is probably to describe the different types of carpets.

2.5.3.1 Tufted carpet

As the figure below shows, tufted carpets are made up of the following different components:
- the face yarn (pile), which can be made from either staple fibres (PA, PP, PES, PAC, wool and cotton) or synthetic filaments
- the primary backing (carrier layer)
- the pre-coating layer
- the back-coating layer (which can consist of a textile back-coating or of a foam coating layer).

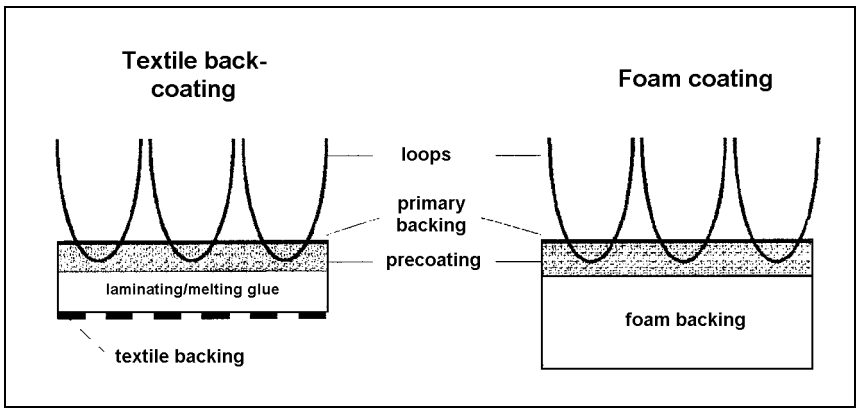


Figure 2.6: Cross-section of a tufted carpet
[63, GuT/ ECA, 2000]

In the tufting process, pile yarns (face) are inserted by needles into a woven or non-woven carrier material (primary backing), made of polypropylene, polyester or jute, across the entire width of the substrate (up to 5m). During subsequent manufacturing processes the base of the pile yarn is anchored in the back of the carpet by means of an applied coating.

Figure 2.7 is a simplified representation of a tufting plant.

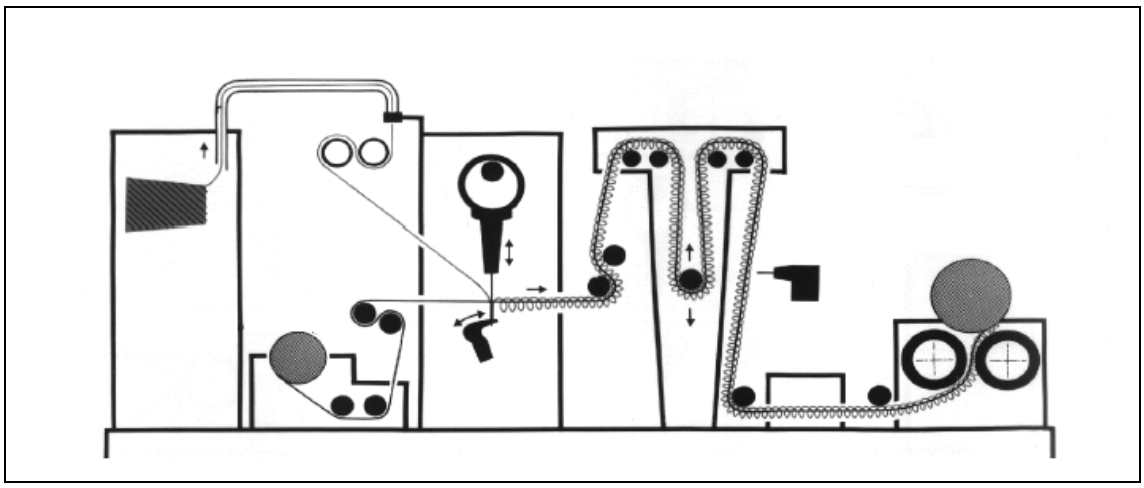


Figure 2.7: Simplified representation of a tufting plant
[63, GuT/ ECA, 2000]

Through variations of the tufting technique, different three-dimensional pile structure can be produced as well as patterned carpets (e.g. level loop pile, multi-level loop pile, cut and loop, velvet and velour, saxony).

Figure 2.8 shows two examples of carpet styles.

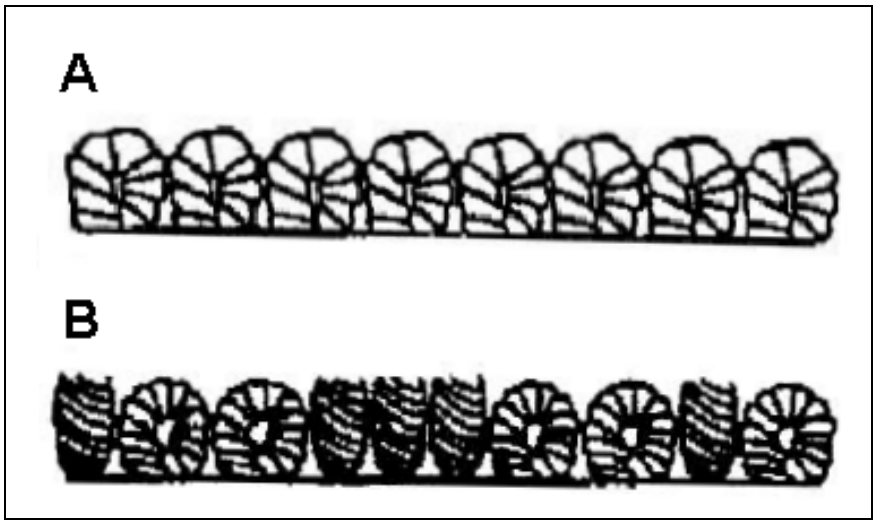


Figure 2.8: A: Level loop pile; B: Cut and loop pile
[63, GuT/ ECA, 2000]

2.5.3.2 Needle-felt carpet

Figure 2.9 shows the manufacturing process for needle felt carpets. The fibres lie criss-cross to each other and are compressed with needles. This compression is fixed with binding agents [18, VITO, 1998]. Needle-pile carpets can consist of one or several layers, with or without a carrier layer. They may be equipped with various types of backings (textile backing, foam, heavy coating). For lasting binding of the fibres, the needled substrate is subsequently subjected to further thermal or chemical treatment (chemical reinforcement).

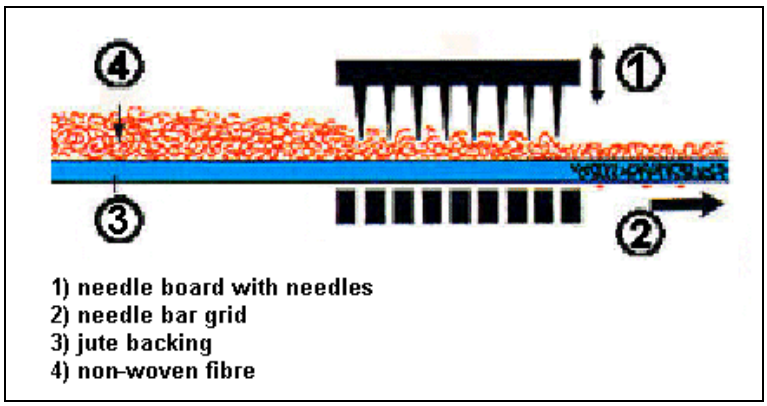


Figure 2.9: Manufacture of needle-felt carpet
[63, GuT/ ECA, 2000]

Almost all fibres may be used for the production of needle felts; however, man-made fibres are mostly used (PP, PA, PES, PAC, wool, jute/sisal, viscose).

2.5.3.3 Woven carpet

The manufacturing process for woven carpets is similar to the manufacturing of any other woven good. Since coarse types of yarns are used for woven carpets, the warp is normally not sized. A scheme of the production process for woven carpets is reported in Figure 2.10.

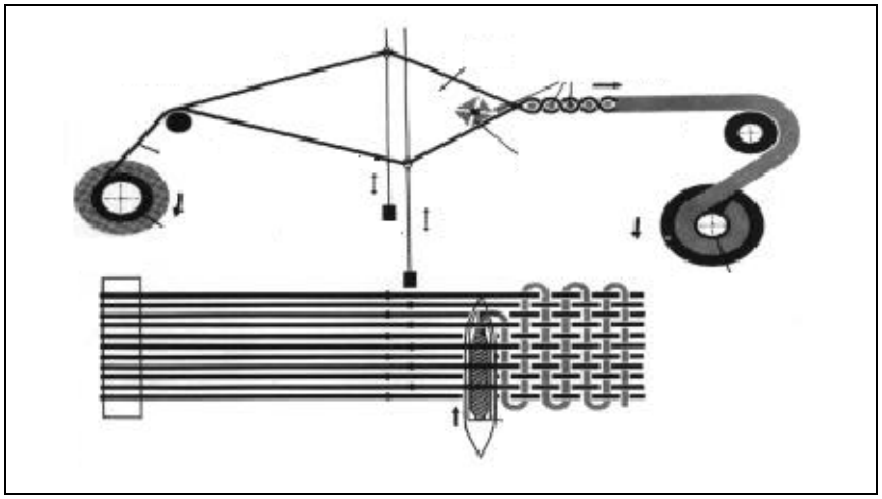


Figure 2.10: Representation of the production process for woven carpets
[63, GuT/ ECA, 2000]

As a rule, woven carpets are provided with a stabilising back-coating. Only in rare cases is an additional heavy coating (e.g. PVC or bitumen) applied.

2.5.4 Non-woven textiles

Textiles manufactured without an intermediate yarn-processing step are called non-wovens. The application of these textiles is quite broad ranging from backings for coatings, filters, geo-textiles and other technical textiles to dishcloths, etc.

In the fabrication of non-woven textiles the only significant environmental impact is normally associated with the off-gases emitted during the thermal and chemical bonding steps. The volatile compounds mainly originate from fibre inherent monomers (especially caprolactame), monomers in the bonding polymers, etc.

2.6 Pretreatment

Pretreatment processes should ensure:

- the removal of foreign materials from the fibres in order to improve their uniformity, hydrophilic characteristics and affinity for dyestuffs and finishing treatments
- the improvement of the ability to absorb dyes uniformly (which is the case in mercerising)
- the relaxation of tensions in synthetic fibres (without this relaxation of tension, unevenness and dimension instabilities can occur).

The position of pretreatment within the production scheme is closely related to the position of dyeing in the sequence. The point is that pretreatment comes immediately before dyeing (and printing).

Pretreatment processes and techniques depend:

- on the kind of fibre to be treated: for raw goods made of natural fibres such as cotton, wool, flax and silk the technical task is more difficult than for those made of synthetic and artificial fibres. Natural fibres in fact are accompanied by a higher amount of substances that can interfere with later processing. Man-made fibres, in turn, usually contain only preparation agents, water-soluble synthetic size and soil
- on the form of the fibre (flock, yarn, woven or knitted fabrics)
- on the amount of material to be treated (for example, continuous methods are more efficient, but are economically viable only for large production capacities).

Pretreatment operations are often carried out in the same type of equipment used for dyeing (in batch processing, in particular, the material is most often pretreated in the same machine in which it is subsequently dyed). For ease of reading of this part of the document, machines that are not specific to a given treatment are described in a separate annex (see Section 10).

2.6.1 Pretreatment of cotton & cellulose fibres

2.6.1.1 Principal manufacturing processes

Cotton pretreatment includes various wet operations, namely:

- singeing
- desizing
- scouring
- mercerising (and caustification)
- bleaching.

Some of these treatments are obligatory steps only for certain make-ups (e.g. desizing is carried out only on woven fabric).

Moreover some of these treatments are often combined together in one single step in order to respond to the need to reduce production time and space as much as possible. Nevertheless, for practical reasons they will be described as separate treatments, leaving the discussion about possible process sequences for specific make-ups to the following sections.

Singeing

Singeing can be carried out both on yarns and woven fabrics, but it is more common on fabrics, especially on cotton, cotton/PES and cotton /PA substrates.

Protruding fibre ends at the fabric surface disturb the surface appearance and produce an effect known as "frosting" when dyed. It is therefore necessary to remove the surface fibres by passing the fabric through a gas flame. The fabric is passed over a row of gas flames and then immediately into a quench bath to extinguish the sparks and cool the fabric. The quench bath

often contains a desizing solution, in which case the final step in singeing becomes a combined singeing and desizing operation.

Before singeing, the fabric is combed under aspiration to eliminate remaining dust and fibres.

Singeing has no effect on the effluents because only cooling water is necessary. During singeing relatively strong odours and emissions of dust and organic compounds are observed [209, Germany, 2001]. Odorous substances can be destroyed using catalytic oxidation techniques (see Section 4.10.9).

Desizing

Desizing is used for removing from woven fabric sizing compounds previously applied to warp (see Section 2.5.1.2) and is usually the first wet finishing operation performed on woven fabric.

Desizing techniques are different depending on the kind of sizing agent to be removed.

Currently applied techniques can be categorised as follows:
1. techniques for the removal of starch-based sizing agents (water-insoluble sizes)
2. techniques for the removal of water-soluble sizes
3. techniques for the removal of water soluble and insoluble sizes.

1. Techniques for the removal of starch-based sizes

Starch-based sizes are difficult to remove and require either catalytic action of an enzyme (catalytic degradation) or other chemical treatment in order to be converted into a washable form. This chemical degradation is mainly achieved by either enzymatic or oxidative desizing.

Enzymatic desizing is the most widely used method for the removal of starch, amylases being particularly suitable. The advantage in the use of enzymes is that starches are decomposed without damaging cellulose fibre.

In order to reduce the number of steps in the pretreatment process, it is common practice to combine desizing with cold bleaching in a single step. In this case the process is also called *"oxidative desizing"*. The fabric is impregnated in a bath containing hydrogen peroxide and caustic soda, together with hydrogen peroxide stabilisers and complexing agents. Persulphate is also usually added to the solution.

Due to the action of NaOH, this treatment, beside a desizing/bleaching effect, also serves as a pre-scouring treatment. Furthermore, oxidative desizing is particularly useful when the textile contains enzyme poisons (fungicides) or when sizes are present that are difficult to degrade. However, because starch scarcely differs from cellulose in the cross-linking of the cellulose rings, chemical oxidation, if not well controlled, can damage the fibre.

Desizing is usually carried out in pad-batch, but discontinuous (e.g. jigger) and continuous (pad-steam) processes can also be applied. In the case of enzymatic desizing, pad-steam is applied only for big lots and with enzymes that are stable under steaming conditions. After the reaction time, the fabric is thoroughly washed in hot water (95 ºC).

2. Techniques for the removal of water soluble sizes

The removal of water-soluble sizes such as PVA, CMC and polyacrylates, theoretically only requires washing with hot water and sodium carbonate. However, the washing efficiency can be increased by:

- adding suitable auxiliaries (wetting agents) to the desizing liquor (with some restrictions in case of size recovery)
- allowing adequate time for immersion in the desizing liquor (this ensures maximum liquor pick-up and adequate time for the size to swell)
- washing thoroughly with hot water in order to remove the solubilised size.

In this case the process is carried out in normal washing machines. Continuous washers are often used, but sometimes the treatment time may be too short to allow complete desizing. Pad-batch and pad-steam or discontinuous processes for prolonging the residence time are therefore also in use.

3. Techniques for the removal of water soluble and insoluble sizes

The "oxidative desizing" technique mentioned above is applicable not only for water insoluble sizing agents, but also for water soluble ones. This technique is particularly useful for textile finishers dealing with many different types of fabrics and therefore sizing agents (see also Section 4.5.2).

Mercerising

Mercerising is carried out in order to improve tensile strength, dimensional stability and lustre of cotton. Moreover an improvement in dye uptake is obtained (a reduction of 30 – 50 % of dyestuff consumption can be achieved thanks to the increased level of exhaustion).

Mercerising can be carried out on yarn in hanks, woven and knitted fabric through one of the following different treatments:
- mercerising with tension
- caustification (without tension)
- ammonia mercerising.

Mercerising with tension

Caustic soda mercerising is the most commonly applied mercerising technique (it is not applied to flax). Cotton is treated under tension in a solution of concentrated caustic soda (270 - 300g NaOH/l, which means also 170 – 350 g NaOH/kg) for approximately 40 - 50 seconds.

During mercerising the temperature is adjusted at low values (5 - 18 ºC) when the lustre is the priority and at slightly higher levels when the improvement of the other characteristics is preferred. Because the reaction between caustic soda and cellulose is exothermic, cooling systems are applied to keep down the temperature of the bath.

Beside the conventional cold treatment, a hot mercerising process is also now increasingly applied (for hanks and fabric). The material is soaked in a solution of caustic soda close to boiling point. After hot stretching, the fabric is cooled down to ambient temperature and washed under tension.

In order to ensure a homogeneous penetration of the liquor, especially when operating at ambient temperature, wetting agents are employed. Sulphonates mixed with non-ionic surfactants and phosphoric esters are the most commonly used.

Caustification

In the caustification process, the material is treated at 20 – 30 ºC with caustic soda at lower concentration (145 – 190 g/l) without applying tension. The material is allowed to shrink, thus improving the dye absorption.

Ammonia mercerising

Cotton yarn and fabric can be treated with anhydrous liquid ammonia as an alternative to caustic soda. Effects similar to mercerising are obtained, although the lustre grade is inferior to caustic soda mercerising. Traces of ammonia have to be removed, preferably with dry heat treatment followed by steaming.

This method is not widely used. Only a few plants are reported to use ammonia mercerising in Europe.

Two examples of mercerising machines respectively for woven fabric (Figure 2.11) and for knitted fabric in tubular form (Figure 2.12) are reported below.

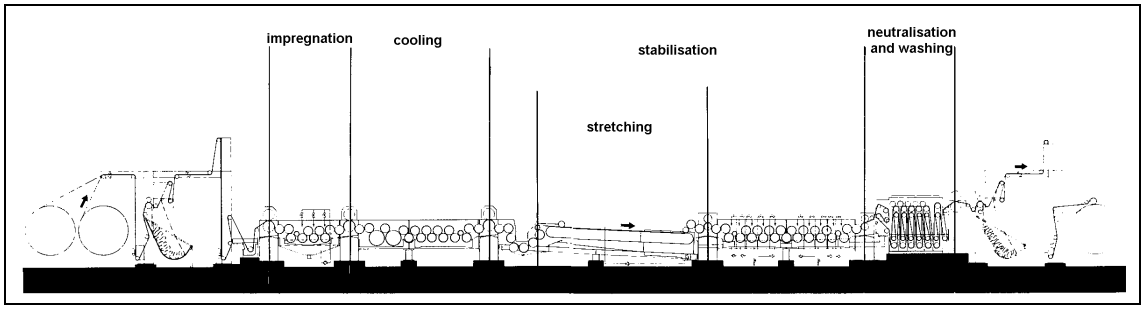


Figure 2.11: Example of Mercerising equipment for woven fabric
[69, Corbani, 1994]

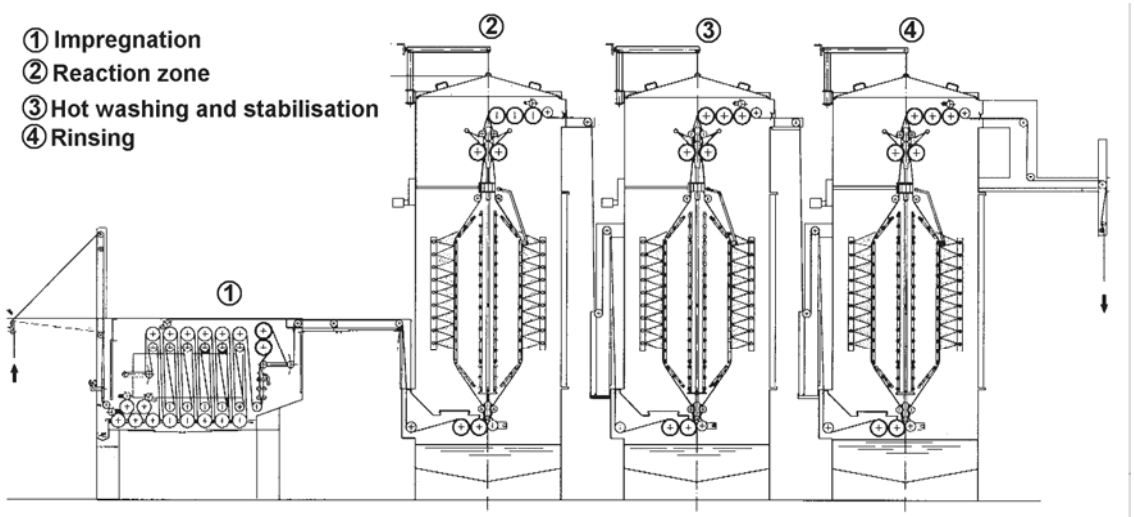


Figure 2.12: Example of Mercerising equipment for knitted fabric in tubular form
[318, Sperotto Rimar, 2002]

Scouring

Scouring (also known as boiling-off or kier boiling) is aimed at the extraction of impurities present on the raw fibre or picked up at a later stage such as:

- pectins
- fat and waxes
- proteins
- inorganic substances, such as alkali metal salts, calcium and magnesium phosphates, aluminium and iron oxides
- sizes (when scouring is carried out on woven fabric before desizing)
- residual sizes and sizing degradation products (when scouring is carried out on woven fabric after desizing).

Scouring can be carried out as a separate step of the process or in combination with other treatments (usually bleaching or desizing) on all kind of substrates: woven fabric (sized or desized), knitted fabric and yarn.

For yarn and knitted fabric, scouring is usually a batch process which is carried out in the same equipment that will subsequently be used for dyeing (mainly autoclaves or hank dyeing machines for yarn and overflows, jets, etc. for knitted fabric). Woven fabric is scoured in continuous mode using the pad-steam process.

The action of scouring is performed by the alkali (sodium hydroxide or sodium carbonate) together with auxiliaries that include:

- non-ionic (alcohol ethoxylates, alkyl phenol ethoxylates) and anionic (alkyl sulphonates, phosphates, carboxylates) surfactants
- NTA, EDTA, DTPA, gluconic acid, phosphonic acids as complexing agents, which are used to remove metal ions (and, in particular, iron oxides, which catalyse the degradation reaction of cellulose when bleaching with hydrogen peroxide)
- polyacrylates and phosphonates as special surfactant-free dispersing agents
- sulphite and hydrosulphite as reducing agents (to avoid the risk of formation of oxycellulose when bleaching with hydrogen peroxide).

Bleaching

After scouring, cotton becomes more hydrophilic. However, the original colour stays unchanged due to coloured matter that cannot be completely removed by washing and alkaline extraction.

When the material has to be dyed in dark colours it can be directly dyed without need of bleaching. On the contrary, bleaching is an obligatory step when the fibre has to be dyed in pastel colours or when it will need to be subsequently printed. In some cases, even with dark colours a pre-bleaching step may be needed, but this is not a full bleaching treatment.

Bleaching can be performed on all kinds of make-ups (yarn, woven and knitted fabric).

The most frequently used for cellulosic fibres are oxidative bleaches, namely:

- hydrogen peroxide (H_2O_2)
- sodium hypochlorite (NaClO)
- sodium chlorite ($NaClO_2$).

Apart from these, peracetic acid is also applicable [7, UBA, 1994]. Also optical brightening agents are commonly used to obtain a whitening effect.

Bleaching with hydrogen peroxide

Bleaching can be carried out as a single treatment or in combination with other treatments (e.g. bleaching/scouring or bleaching/scouring/desizing can be carried out as single operations).

The textile is treated in a solution containing hydrogen peroxide, caustic soda and hydrogen peroxide stabilisers at pH 10.5 – 12 (the optimal pH for scavenging of the OH^* radical is 11.2, as described in Section 4.5.6). Recent investigations ([210, L. Bettens, 1995]) have shown that the bleaching agent of peroxide is not the anion HOO^-, but the dioxide radical anion OO^{*-} (also known as superoxide). In competition with the formation of the bleaching agent, the OH^* radical is formed, which is responsible for attacking and depolymerising the cellulose fibre. The formation of the OH^* radical is catalysed by metals such as iron, manganese and copper. The prevention of catalytic damage as a consequence of uncontrolled formation of OH^* is mostly taken care of by using complex formers that inactivate the catalyst (stabilisers). Sodium silicate together with Mg salts ($MgCl_2$ or $MgSO_4$) and sequestering/complexing agents (EDTA, DTPA, NTA, gluconates, phosphonates and polyacrylates) are commonly used as stabilisers (see also

Section 8.5 for more information about stabilisers and Sections 4.3.4 and 4.5.6 for alternative techniques).

Other auxiliaries used in hydrogen peroxide bleaching are surfactants with emulsifying, dispersing and wetting properties. Employed surfactants are usually mixtures of anionic compounds (alkyl sulphonates and alkyl aryl sulphonates) with non-ionic compounds such as alkylphenol ethoxylates or the biologically degradable fatty alcohol ethoxylates [186, Ullmann's, 2000].

Operating temperatures can vary over a wide range from ambient to high temperature. Nonetheless, a good bleaching action occurs when operating at around 60 – 90 ºC.

Bleaching with hydrogen peroxide in neutral conditions (pH range of 6.5 – 8) is also possible in some cases (e.g. when treating cotton in blends with alkali-sensitive fibres such as wool). At these pH conditions activators are required to give bleaching activity. Note that below pH 6.5 H_2O_2 decomposes into H_2O and O_2 by HOO^{*}- / O_2^{*} disproportionation. Under these conditions hydrogen peroxide is wasted (production of inactive O_2 gas).

A wide range of bleaching processes can be used, including cold pad-batch, bleaching under steaming conditions and bleaching processes in long bath.

Because the bleaching agent of peroxide is anionic in nature (hydrophilic behaviour), it is not possible with this bleaching method to destroy selectively the coloured hydrophobic material present on natural fibres without attacking the polymer itself.

Bleaching with sodium hypochlorite

The high reactivity of this bleaching agent imposes softer operative conditions than hydrogen peroxide (pH 9 - 11 and temperatures not above 30 ºC). Otherwise there is a risk of damage to the cellulose fibre.

The bleaching stage is followed by an anti-chlorine treatment in order to eliminate completely the hypochlorite and decompose the chloroamines generated during bleaching.

Bleaching with sodium hypochlorite can be carried out in batch (e.g. overflow, jet, jigger, winch beck), semi-continuous (pad-batch) or continuous mode. A two-stage process is also in use in which hypochlorite and hydrogen peroxide are used.

The use of hypochlorite as bleaching agent is in decline for ecological reasons. It is still applied for yarn and knitted fabric when a high degree of whiteness is required, for articles that remain white (e.g. linen), or require a white background or in processes where the ground-dye is discharged with a bleach treatment (see also Section 4.5.5 for alternative techniques).

Bleaching with sodium chlorite/ chlorate

Chlorite/chlorate bleaching, although in decline, is still applied for synthetic fibres, cotton, flax and other cellulosic fibres, often in combination with hydrogen peroxide.

The bleaching agent is the chlorine dioxide gas (ClO_2), which follows a completely different working mechanism compared to hydrogen peroxide. Whereas the superoxide radical ion in hydrogen peroxide is hydrophilic and therefore works preferentially in the hydrophilic region of the fibre (attack of the fibre polymer), ClO_2 absorbs preferentially on the hydrophobic associated material, such as the woody part of bast fibres. For this reason it is an excellent bleaching agent (ensuring a high degree of whiteness and no risk of damage of the fibre) especially for synthetic fibres and for bast fibres such as flax where, compared to cotton, there is a higher percentage of hydrophobic impurities.

Because chlorine dioxide is unstable as a gas and can only be stored as a solution of approximately 1 % in water, it must be generated on-site as an aqueous solution. There are two ClO_2 precursor chemicals in present general industrial use, namely sodium chlorite and sodium chlorate. Although sodium chlorate is considerably less expensive than sodium chlorite, it is more difficult and expensive to convert to ClO_2, which explains why it is less commonly used.

Both sodium chlorite and sodium chlorate are used in strong acid conditions (pH 3.5 – 4 by formic or acetic acid). Chlorine dioxide solutions have a great corrosive action on construction materials including stainless steel. Sodium nitrate is used as a corrosion inhibitor to protect the stainless steel parts of equipment. It is also necessary to select detergent/wetting agents that can resist acid conditions. On the other hand, sequestering agents are not necessary because the oxalic acid used for acidification also serves for sequestering metals. The order of introduction of the different auxiliaries has to be controlled to avoid direct contact between the concentrated sodium chlorite/ chlorate solution and acids.

The textile material is bleached by padding or in long bath processes. The temperature is normally kept at 95 ºC, but cold procedures have also been developed to diminish toxicity and corrosion problems, using formaldehyde as an activator for sodium chlorite.

The advantages of chlorine dioxide bleaching are the high degree of whiteness and the fact that there is no risk of damage to the fibre. The main disadvantages are the high stresses to which the equipment is subjected and the chlorine residues that may be left on the fibre, depending on the way chlorite (or chlorate) is produced and activated. Recent technologies using hydrogen peroxide as the reducing agent of sodium chlorate are now available to produce ClO_2 without generation of AOX (see also Section 4.5.5).

Bleaching with peracetic acid

Peracetic acid is produced from acetic acid and hydrogen peroxide. It can be purchased as ready-made product or produced in-situ. Its optimal bleaching action is reached only in a very narrow pH range between 7 and 8. Below pH 7 the degree of whiteness decreases sharply and above pH 9 depolymerisation of the fibre with consequent damage of the fibre occurs.

Peracetic acid is sometimes applied for synthetic fibres (e.g. polyamide) where hydrogen peroxide cannot be used.

2.6.1.2 Environmental issues

The main environmental issues associated with cotton pretreatment arise from emissions to water.

The characteristics of the emissions vary according to a number of factors: the make-up, the sequence adopted, the fact that some treatments are often combined in a single step, etc.

The most relevant issues are highlighted below for the various operations involved in pretreatment.

Desizing and scouring

In a typical mill processing cotton or cotton-blend woven fabric, desizing represents the main emission source in the overall process. As already stated in Section 2.5.1.2, the washing water from desizing may contain up to 70 % of the total COD load in the final effluent, especially in the case of native sizing agents. Neither enzymatic nor oxidative desizing allows size recovery, while for some synthetic sizing agents size recovery is technically feasible, but difficult to apply for commission companies (see also Section 4.5.1).

Compared to woven cotton fabric, the removal of impurities from yarn and knitted fabric is less significant in terms of pollution load. Nevertheless, consideration must be given to the COD load associated with the removal of knitting oils (for knitted fabric), spinning oils and preparation agents (when cotton is in blend with synthetic fibres) and the biodegradability of these compounds. Substances such as synthetic ester oils are readily emulsified or soluble in water and easily biodegraded. More problems are posed by the presence of substances that are difficult to emulsify and poorly biodegradable such as silicone oils, which are found in elastane blends with cotton or polyamide.

Mercerising

Mercerising is responsible for a large amount of strong alkali that is discharged in waste water and needs to be neutralised. The corresponding salt is formed after neutralisation. In this respect, the cold process involves higher emission loads than the hot one. In order to allow the required retention time and make possible the cooling of the bath in continuous mode, a portion of the bath needs to be taken out and cooled down in continuous mode. This means that higher volumes of bath are necessary in cold mercerising, which result also in higher emissions if the caustic soda is not recovered. Mercerising baths are usually recovered and re-used. When this is not possible, they are used as alkali in other preparation treatments (caustic soda recovery is discussed in Section 0).

Bleaching with hydrogen peroxide

The decomposition of hydrogen peroxide, which takes place during the bleaching reaction, forms only water and oxygen. However, environmental concerns associated with the use of stabilisers have to be taken into account (see Section 8.5). These products may contain complexing agents such as EDTA and DTPA with poor bio-eliminability, which may pass undegraded through the waste water treatment systems. Their ability to form very stable complexes with metal makes the problem even more serious because they can mobilise heavy metals present in the effluent and release them in the receiving water (see also Section 4.3.4 and 4.5.6 for alternative techniques).

It has been reported ([77, EURATEX, 2000]) that, depending on concentration, pH, time and temperature, effluents containing inorganic chlorides (e.g. NaCl from dyeing and printing, $MgCl_2$ from finishing) can be oxidised to their chlorites/hypochlorites when they are mixed with hydrogen peroxide bleach waste water. In this way AOX may be found in waste water even if bleaching is carried out without chlorine-based bleaching agents. However, experimental measurements have shown that this does not play an important role, if any [7, UBA, 1994].

Bleaching with sodium hypochlorite

For ecological reasons the use of sodium hypochlorite is now limited in Europe to just a few particular cases, connected with knitted fabric and, in some cases, bleaching of yarn when a high degree of whiteness is required. Bleaching with sodium hypochlorite leads, in fact, to secondary reactions that form organic halogen compounds, commonly quantified as AOX.

Trichloromethane (which is suspected of being carcinogenic) accounts for the bulk of the compounds formed, but other chlorinating subsidiary reactions might occur, besides haloform reaction (see also Section 4.5.5).

When bleaching with hypochlorite, air emissions of chlorine may also occur (although only under strong acid conditions [281, Belgium, 2002]).

According to the Institute of Applied Environmental Research (Stockholm University), in 1991 – 1992 dioxins were found in sludge from a textile plant that bleached with sodium hypochlorite. Further investigations showed that pentachlorophenol was present in the hypochlorite [316, Sweden, 2001].

Bleaching with sodium chlorite

Sodium chlorite bleaching may also be responsible for AOX generation in the waste water. However, compared to sodium hypochlorite, the amount of AOX formed during chlorite bleaching is much lower (on average only 10 % to a maximum of 20 % of the amount of AOX generated by hypochlorite) and it is not correlated with sodium chlorite concentration or with temperature [7, UBA, 1994]. Recent investigations have shown that the formation of AOX is not originated by the sodium chlorite itself, but rather by the chlorine or hypochlorite that are present as impurities or are used as activating agent. Recent technologies (using hydrogen peroxide as the reducing agent of sodium chlorate) are now available to produce ClO_2 without generation of AOX (see also Section 4.5.5).

As already mentioned earlier, handling and storage of sodium chlorite need particular attention because of toxicity and corrosion risks. Mixtures of sodium chlorite with combustible substances or reducing agents can constitute an explosion hazard, especially when they are subject to heat, friction or impact. Sodium chlorite forms chlorine dioxide when put in contact with acids. Moreover, sodium chlorite decomposition produces oxygen, which supports combustion.

2.6.2 Wool preparation before colouring

Typical preparation wet treatments applied on wool fibre before dyeing are:

- carbonising
- washing (scouring)
- fulling
- bleaching.

Other possible treatments are those that go under the definition of anti-felt and stabilisation treatments. Although they are often carried out before dyeing, they are not obligatory preparation steps. For this reason they have been described under finishing operations (Section 2.9.2.8).

2.6.2.1 Principal manufacturing processes

Carbonising

Sometimes scoured wool contains vegetable impurities that cannot be completely removed through mechanical operations. Sulphuric acid is the chemical substance used for destroying these vegetable particles and the process is called carbonising.

Carbonising can be carried out on floc/loose fibre or on fabric (this operation is not applied in the carpet sector).

Loose fibre carbonising is performed only on fibres that are later used to produce fine fabric for garments (worsted fabrics) and usually takes place at the scouring mill.

In typical equipment for carbonisation of loose fibre, the still damp scoured wool is soaked in a solution containing 6 – 9 % of mineral acid (generally sulphuric acid). Excess acid and water are removed by pressing or by centrifugation until on average 5 – 7.5 % of sulphuric acid and 50 – 65 % of water remain. The fibres are then dried at 65 – 90 ºC to concentrate the acid and baked at 105 – 130 ºC (carbonising).

As soon as the wool is dried, it is fed into a machine, which consists of two counter-rotating rolls. These rolls crush the carbonised particles into very small fragments, which are then easily removed. The addition of small quantities of detergent to the sulphuric acid improves the yield

and reduces the attack on the wool. In order to prevent the fibre from being gradually degraded, the pH is finally set to 6 by neutralisation with sodium acetate or ammonia.

Sulphuric acid can be replaced by gaseous HCl or by aluminium chloride. The latter releases HCl when it is heated: this method is useful for the carbonisation of wool/synthetic fibres mixtures such as wool/PES, that are too sensitive to sulphuric acid.

After carbonising, the fibre can be carded and then spun before being dyed or it can be dyed directly in floc form.

Fabric carbonising is typical of woollen fabrics. The operation can be carried out by either the traditional or the more modern "Carbosol" system.

The conventional procedure is substantially similar to that used for loose fibre. The fabric can be previously soaked in a water or solvent bath and squeezed, but this step is optional. Then it is impregnated in a concentrated sulphuric acid solution (acidification) and squeezed (hydro-extraction) before passing through the carbonising chamber. The carbonised particles are then removed by mechanical action and subsequent washing. In modern carbonising plants all these steps are carried out in continuous mode.

The "Carbosol" process, licensed by SPEROTTO RIMAR, uses an organic solvent instead of water. The equipment consists of three units. In the first one the fabric is impregnated and scoured with perchloroethylene, in the second the material is soaked in the sulphuric acid solution and in the third, carbonising and solvent evaporation take place. At this stage the perchloroethylene is recovered by distillation in a closed loop.

The “Carbosol” system is reported to have several technical advantages over the traditional process. The level of acidity of the fabric after carbonising is much lower and the risk of damage to the wool fibre is reduced. Thanks to full recovery of the organic solvent, the process can also be considered more efficient from the environmental point of view.

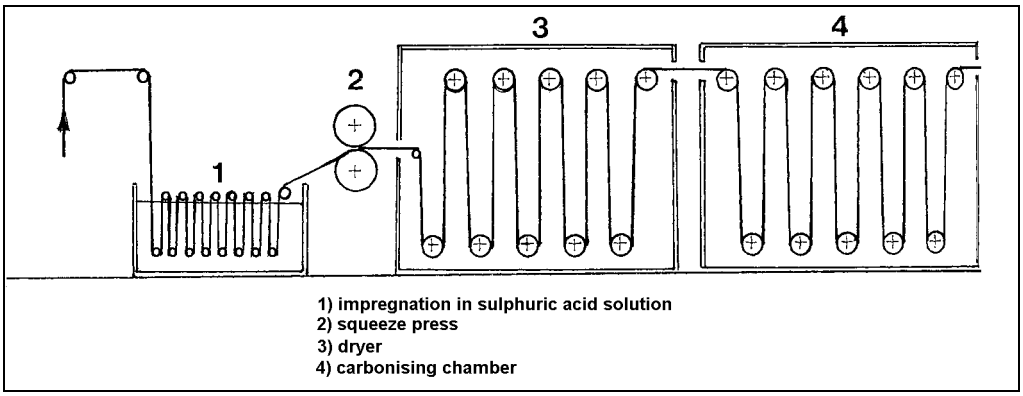


Figure 2.13: Representation of a conventional carbonising installation [71, Bozzetto, 1997]

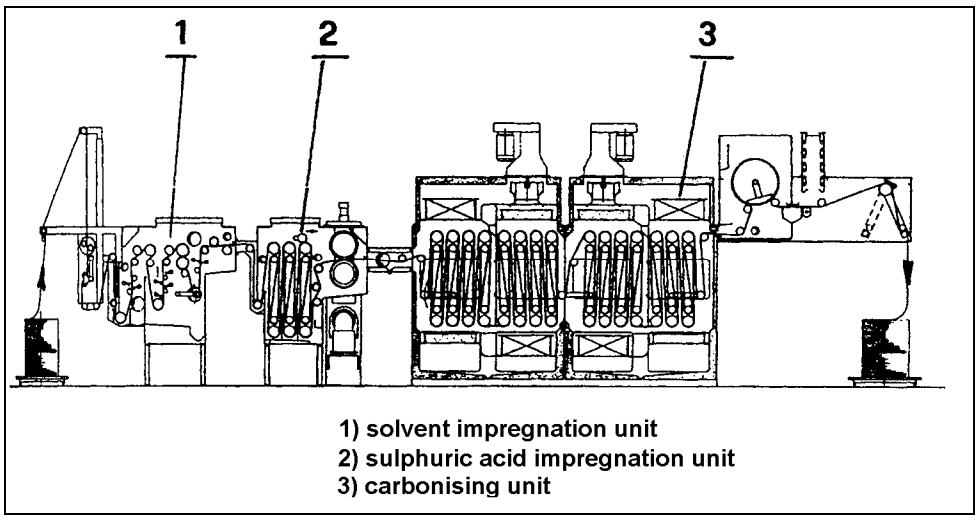


Figure 2.14: "Carbosol" system
[71, Bozzetto, 1997]

Scouring

Both *yarn* and *fabric* contain, besides accidental impurities, a certain amount of spinning oils and in some cases also sizing agents such as CMC and PVA. All these substances are usually removed before dyeing in order to make the fibre more hydrophilic and allow the penetration of the fibre by dyestuffs. However, this operation is not always necessary. In some cases, if the preparation agents are applied in low amounts and they do not interfere with the dyeing process, a separate scouring/ washing step can be omitted.

As pointed out in Section 2.4.1, the percentage of spinning oils on woollen wool is quite relevant and it is always above 5 %, while on worsted wool it never reaches 2 %.

Typical substances that have to be removed by scouring can be classified as:
- soluble in water
- insoluble in water, but emulsifiable thanks to the action of surfactants
- insoluble in water and non-emulsifiable (or difficult to emulsify) with surfactants. These substances can be removed only by using organic solvents (in general, halogenated solvents like perchloroethylene).

As a result the material can be washed (scoured):
- with water or
- with solvent (dry cleaning)

Water washing is carried out in neutral or weakly alkaline conditions (by sodium carbonate or bicarbonate) in the presence of detergents. Commonly used detergents are mixtures of anionic and non-ionic surfactants such as alkyl sulphates, fatty alcohols and alkylphenol ethoxylates. In wool carpet yarn production the scouring process can include simultaneous chemical setting of yarn twist with reductive agents (sodium metabisulphite) and/or application of insect-resist agents (see also Section 2.14.5.1).

Water scouring is normally a batch operation which is carried out in the equipment in which the textile material will be subsequently dyed. This means that an autoclave is the commonly used equipment for yarn, while jets and overflows are the machines typically applied for fabric. In this respect, the carpet sector is an exception. Wool yarn for carpet is scoured on continuous or semi-continuous basis in tape scouring machines (hanks) or in package-to-package scouring machines (package yarn), where the yarn is passed through a series of interconnected bowls (see Section 2.14.5.1.2).

Dry cleaning is less common and is applied when the fabric is heavily soiled and stained with oils from the weaving or knitting process. The most widely used solvent is perchloroethylene. In some cases water and surfactants are added to the solvent to provide a softening effect.

Solvent washing can be carried out either in discontinuous mode in a tumbler (generally for knitted fabric) or in continuous mode in open-width (for woven and knitted fabric). Impurities are carried away by the solvent, which is continuously purified and recycled in a closed loop (see also Section 2.12.2).

Fulling

This treatment takes advantage of the felting tendency typical of wool fibre when it is submitted to friction under hot humid conditions and is a typical pretreatment for woollen fabric.

It is usually carried out after carbonising, but in some cases (e.g. heavy woollen fabrics) it can be done directly on raw fabric. The material is kept in circulation in a bath containing fulling auxiliaries. Both acids (pH <4.5) and alkali (pH >8) speed up the fulling process. Fulling auxiliaries available on the market, however, also produce excellent results under neutral conditions. As a result, fulling either in acid or alkaline conditions is becoming less common. After fulling, the fabric is washed.

Machines specially designed for this process are still in use. However, today they have been largely replaced by multifunctional machines, where both fulling and washing can be carried out by simply adjusting the set-up of the equipment.

Bleaching

Wool is bleached with hydrogen peroxide (sodium hypochlorite may discolour and damage the wool). An additional reductive bleaching is, however, indispensable for achieving high levels of whiteness (full bleach). A typical reductive bleaching agent is sodium dithionite (hydrosulfite), which is often used in combination with optical brightners to enhance its effect.

In the oxidative bleaching step, hydrogen peroxide is applied in the presence of alkali and stabilisers, which slow down the decomposition of the hydrogen peroxide (see also Section 8.5).

When wool has been previously submitted to an anti-felt treatment it is preferable to use hydrogen peroxide in weakly acid conditions.

2.6.2.2 Environmental issues

Wool pretreatment gives rise mainly to water emissions, although there are also specific operations (e.g. carbonising with the “Carbosol” system and dry cleaning) where halogenated (mainly perchloroethylene) solvents are employed. The use of halogenated organic solvents solvents can produce not only emissions to air, but also contamination of soil and groundwater if their handling and storage is not done using the necessary precautions. Preventive and end-of-pipe measures include closed-loop equipment and in-loop destruction of the pollutants by means of advanced oxidation processes (e.g. Fenton reaction). See Sections 4.4.4, 4.9.3 and 4.10.7 for more detailed information. The process also involves the generation of exhausted active carbon from the solvent recovery system. This solid waste has to be handled separately from other waste material and disposed of as hazardous waste or sent to specialised companies for regeneration.

Due to the predominantly batch nature of wool pretreatment operations for all types of make-ups, the resulting emissions will be discontinuous and with concentration levels largely influenced by the liquor ratios used. An exception is represented by carpet yarn which can be scoured/ bleached and mothproofed on tape or "package to package" scouring machines (see Section 2.14.5.1.2) giving rise to continuous flows.

The pollutants that can be found in the waste water, originate in part from the impurities that are already present on the fibre when it enters the process sequence and in part from the chemicals and auxiliaries used in the process.

Pollution originating from impurities present on the raw material

Residues of pesticides used to prevent the sheep becoming infested with external parasites can still be found on scoured wool in amounts which depend on the efficiency of the scouring process. These are mainly organophosphates (OPs) and synthetic pyrethroid (SPs) insecticides and insect growth regulators (IGRs), but detectable residues of organochlorine pesticides (OCs) can be observed. They partition between the fibre and the water according to their stronger or weaker lipophylic character and, as a consequence, traces of these compounds are released in the waste water. More information about ectoparasiticides can be found in Sections 2.1.1.9 and 2.3.1.2. The partition factors of the different classes of pesticides are discussed in more detail for the carpet sector in Sections 3.4.1.1 and 3.4.1.2.

Note that because of their steam volatility some pesticides (OPs) end up in the air emissions from open machines. This must be taken into account in input/output balances.

Spinning lubricants (see 8.2.3), knitting oils (see 8.2.5) and other preparation agents also represent an important issue in wool pretreatment. These substances are removed during the scouring process, contributing to the COD load and aquatic toxicity in the final effluent. The main concerns are about:

- poorly refined mineral oils (content of aromatic hydrocarbons)
- APEO (non-biodegradable and giving rise to toxic metabolites)
- silicones (non-biodegradable and difficult to remove without scouring assistants)
- biocides (toxic to aquatic life).

The dry spinning route in the carpet sector, described in Section 2.14.5.1, represents one exception because in this case spinning lubricants do not reach the water effluent.

Pollution originating from chemicals and auxiliaries used in the process

Considerable amounts of surfactants are used in pretreatment as detergents, wetting agents, etc. Surfactants with good biodegradability with acceptable performance are now available (see Section 4.3.3). Nevertheless, the use of alkylphenol ethoxylates is still common in some companies due to their low cost. Alkylphenol ethoxylates (APEOs) and in particular nonylphenol ethoxylates (NPEs) are under pressure due to the reported negative effects of their metabolites on the reproduction system of aquatic species. The environmental issues arising from surfactants in common use are discussed in Section 8.1.

Other pollutants of concern that may be found in water effluent from pretreatment activities are:

- reducing agents from bleaching treatments and chemical setting of carpet wool yarn (sodium metabisulphite): they contribute to oxygen demand in the waste water
- poorly bio-eliminable complexing agents (e.g. EDTA, DTPA, phosphonates) from hydrogen peroxide stabilisers, etc.
- AOX from sodium hypochlorite bleaching
- insect-resist agents in wool carpet yarn production.

More details regarding environmental issues associated with the above-mentioned substances are given elsewhere in this document, in particular in Section 2.6.1.2 and Section 8.5.

2.6.3 Pretreatment of silk

The following information has been submitted by Italy [206, Italy, 2001]

Scouring

To prepare a silk yarn for dyeing and silk fabrics for dyeing and printing, it is necessary to partially or completely remove sericin, as well as natural oils and organic impurities. Depending on the percentage of sericin removed during scouring (sericin is present in raw silk in a ratio between 20 % to 25 %), the end-product is defined as unscoured (used only for shirts and suits), 'souple' or degummed.

Scouring can be carried out either on the yarn or on the fabric. It is easier to remove sericin more evenly by performing the operation on the yarn itself. Nevertheless, the operation is generally carried out on the fabric, in order to exploit the protective action of this "natural size" against possible damage during weaving.

The scouring treatment can be carried out in a neutral, acid or alkaline solution, depending on the desired results. At the industrial level, treatment in alkaline conditions is by far the most common. It is extremely important to control the temperature.

Scouring baths present a high total organic charge; the concentration of nitrogen organic components in particular is high.

"Unscoured" silk

The process to produce "unscoured" silk consists in removing from raw silk fabrics all residual substances from previous operations, with a minimal elimination of sericin (1 % - 2 %), so that the fabric keeps the characteristic stiff-handle. The operation is carried out in a slightly alkaline soap bath at low temperature.

"Souple" silk

The process is carried out on weft yarns under acid conditions. The loss of weight is approximately 10 %.

Degummed silk

This treatment is carried out on both yarns and fabrics and ensures a complete elimination of sericin, as well as substances added in previous operations, without modifying the fibroin.

Hydrolytic degradation of the sericin protein macromolecule can be obtained by simply using soaps, by using synthetic surfactants or mixtures of soaps and synthetic surfactants, by means of an enzymatic treatment, or by treating the silk in water at high temperature and under pressure.

In the *degumming process with soap,* yarn and fabric are plunged into two baths (degumming baths). Each bath contains green soap at different concentrations. The treatment is followed by washing with ammonia and rinsing. The process temperature varies between 95 °C and 98 °C. The soap concentration in the degumming bath varies between 10 g/l and 15 g/l. On average the entire treatment lasts for 2 hours. It is possible to re-use exhausted baths after appropriate addition of soap.

Degumming with synthetic detergents implies the partial or total replacement of soap with synthetic non-ionic surfactants (e.g. ethoxylate fatty alcohol). It is also possible to combine a degumming treatment with an oxidizing or reducing bleaching and, in some cases, even with dyeing, thus improving water and energy saving. Generally, alkali and detergent mixtures are used at temperatures around 95 °C - 98 °C. Such a treatment is suited to continuous processing.

Degumming under pressure at high temperature is a specific treatment essentially used to degum yarns. It is necessary to prepare an aqueous bath without surfactants and the temperature should be between 110 °C and 140 °C. A post-treatment washing is required to eliminate substances used in previous processes.

Weighting

The weighting operation is carried out mostly on yarns to promote recovery of the weight loss after the removal of the sericin. The treatment consists in the deposition of tin salts or in grafting polymer chains to the functional groups of the fibroin protein chain.

Weighting is defined as "equal" if the final substrate weight is the same as it was before degumming, and as "higher" if the weight is higher. Weighted silk is different in touch and in draping. The most frequently applied procedure is a "mix weighting" process.

Weighing with minerals

The silk yarn undergoes a treatment using tin tetrachloride in baths at different concentrations (strong or weak baths) in an acid medium. In a strong bath, silk can increase its weight by about 10 % simply by absorbing the salt. The procedure is followed by accurate washing cycles to eliminate unfixed salt and to hydrolyse the salt present on the fibre. Such operations can be repeated to further increase the silk weight. To ensure fixation of tin salts, weighting is completed with a treatment in a sodium phosphate bi-basic solution, followed by a second treatment in sodium silicate.

Disadvantages of this procedure are the long processing time and the high water and energy consumption. The high amount of tin in the waste water is an environmentally undesirable effect of this process.

Weighing with vinyl monomers

Grafting vinyl monomers onto silk represents an alternative to the traditional mineral weighting. Such a method not only allows the desired weight increase to be achieved, but also improves silk characteristics and performance. Co-polymerization with vinyl monomers is carried out using radical activation methods (redox systems, UV, γ rays and so on).

Methacrylamide (MAA) is one of the most frequently applied monomers at the industrial level. MAA weighting is a simple application. Radical activation is obtained through ammonia or potassium persulphate. Other radical activators, which consist of redox systems described in the literature, are not currently applied at the industrial level.

Silk dyeing behaviour can be modified through the weighting treatment. Studies prove how the dyeing affinity of silk weighted with MAA towards the most widely used dyes changes according to the percentage of acquired weight. They also show that wet fastness is reduced in dyeing after weighting.

For the weighting of silk for ties, methacrylamide is the only technique used by industry; at present no MAA substitute is available on the market.

Mix weighting

To achieve a hybrid of the final characteristics of compounds submitted to mineral or MAA weighting, a fairly widely used weighting process on the industrial level is mix weighting with tin/MAA.

2.6.4 Pretreatment of synthetic material

2.6.4.1 Principal manufacturing processes

Typical operations before colouring are washing and thermofixing (heat-setting).

Washing is necessary to remove from the yarn the preparation agents that have been applied to its surface in the previous treatments (usually 2 – 3 %, but can be up to 4 % of the weight of the fibre). Most preparation agents (about 95 %) are removed at this stage (ethoxylated fatty alcohols are commonly used as emulsifying agents). Elastomeric fibres (elastan) are an exception because they contain preparation agents mainly made up of silicone oils in the order of 6 - 7 %. Silicones are more difficult to remove and partly still remain on the fibre (40 % of the initial add-on) after washing. To improve their removal it is common practice to use ethoxylated nonylphenols.

When pretreating woven fabric the removal of sizing agents is a crucial step. The extraction of these substances is achieved thanks to the synergistic action of:

- surfactants (non-ionic or mixtures of non-ionic and anionic): they act as wetting and emulsifying agents and promote the solubilisation of the size
- complexing agents (e.g. phosphonates): they are used when there is a risk of re-precipitation of the components of the sizing agents. An increase in hardness level can occur, particularly, in continuous lines when processing synthetic blends with cellulose fibres (characterised by the presence of Ca, Fe and Mg salts as natural impurities)
- alkali (caustic soda or sodium carbonate): the alkali is chosen according to the sizing agent employed (for example for the removal of sizing agents based on polyacrylates ammonium salts the use of caustic soda is obligatory, while a polyester sizing agent would precipitate in the same pH conditions).

Thermofixation is also another important operation in synthetic fibres pretreatment. Its position within the process can be different, depending on the make-up and the fibre. As a result the following possible sequences are possible:

1. thermofixation – washing – dyeing
2. washing – thermofixation – dyeing
3. washing - dyeing - thermofixation.

If white fabrics are to be produced, bleaching of the fabric may be necessary after thermofixation.

2.6.4.2 Environmental issues

Potentially harmful impurities and additives are already present on synthetic fibres before they are processed at the finishing mill and they account for a large fraction of the pollution load coming from pretreatment.

Some of these impurities are produced during the manufacture of the fibre. They are polymer synthesis by products such as unreacted monomers (for example caprolactame, in the production of PA 6) low-molecular-weight oligomers, and residual catalysts and they are emitted to air during thermal treatments.

Other substances are intentionally added to the fibre to improve subsequent processing. These are the preparation agents used in fibre and yarn manufacturing and the sizing agents.

The average amount of preparation agents applied on man-made fibres (except for elastomeric, where the load can be much higher) ranges between 2 and 4 % of the weight of the fibre (see also Section 8.2).

When the textile is washed, about 80 % of these substances are released to the waste water and the remaining 20 % can be emitted to exhaust air in the subsequent high temperature treatments (drying and thermofixation). Conversely, when thermofixation is carried out on the grey material before washing (which is the case when fine woven and knitted fabric are processed), the main percentage of pollution load is found in the exhaust air.

During high-temperature treatments the lower molecular weight components of the preparation agents (basically lubricants and surfactants) either decompose — resulting in smaller, more volatile molecules — or they react with each other, forming tar. Volatility and tar are undesirable effects because they lead to air emissions and damage to the yarn.

However, thanks to considerable technological improvements achieved by the technology in the field of synthetic fibres, the fibres/filaments leaving the primary spinning process (fibre production) no longer cause fuming. The remaining problems today are connected with those cases where, after the fibre/filament production, lubricants such as coning oils are added to the fibre at a rate of over 2 or even 3 % of the yarn weight [48, VITO, 2001].

The main concerns, as regards waste water, arise from the discharge of poorly or non-biodegradable substances such as mineral oils, EO/PO adducts, silicone oils, hard surfactants, etc. Furthermore, biocides, which are normally contained in the aqueous formulations, contribute to aquatic toxicity of the waste water.

Likewise for air emissions, as for water emissions, the main charging load in waste water again comes from the preparation agents (coning oils, overspray, etc.) that are applied to the fibre/filament after the primary spinning stage. These substances (secondary spinning agents) are applied in significantly higher amounts than primary spinning agents. Moreover, they usually have low affinity with water and are therefore difficult to remove.

For woven fabric, sizing agents also have to be considered. Sizing agents do not give rise to air emissions during HT treatments, but they may be responsible for poorly biodegradable substances and aquatic toxicity.

Information about alternative preparation agents for man-made fibres is given in Section 4.2.1.

2.7 Dyeing

In the following sections the general principles of dyeing and the most commonly used dyeing techniques for the different fibres are described. For practical reasons, detailed information concerning dyeing auxiliaries, dyestuffs and dyeing equipment is given in specific annexes (namely, Sections 8.6, 9 and 10).

2.7.1 General principles of dyeing

Dyeing is a method for colouring a textile material in which a dye is applied to the substrate in a uniform manner to obtain an even shade with a performance and fastness appropriate to its final use. A dyestuff is a molecule which contains a chromophoric group (conjugated system) capable of interacting with light, thus giving the impression of colour.

Textile dyeing involves the use of a number of different chemicals and auxiliaries to assist the dyeing process. Some of them are process-specific, while others are also used in other operations. Some auxiliaries (e.g. dispersing agents) are already contained in the dyestuff formulation, but more commonly auxiliary agents are added at a later stage to the dye liquor. Since auxiliaries in general do not remain on the substrate after dyeing, they are ultimately found in the emissions.

Various dyeing techniques exist:

- mass dyeing/gel dyeing, in which a dye is incorporated in the synthetic fibre during its production (this technique is the most commonly applied process for PP fibres and is of interest also for PAC, but will not be described in this document)
- pigment dyeing, in which an insoluble pigment, without affinity for the fibre, is deposited onto the textile substrate and then fixed with a binder
- dyeing processes which involve the diffusion of a dissolved or at least partially dissolved dye into the fibre.

This last group of processes is the one that will be discussed in more detail in the following sections. From a molecular point of view, four different steps are involved:

1. first, the dye, previously dissolved or dispersed in the dye liquor, diffuses from the liquor to the substrate
2. the second step consists in the accumulation of the dye on the surface of the textile material. This process is controlled by the affinity (substantivity) of the colourant for the fibre
3. the dye diffuses/migrates into the interior of the fibre until this is uniformly dyed. This step is much slower than the transport of the dissolved dye within the dye bath. The penetration of the dye into the fibre requires that the fibre itself is accessible. In the case of hydrophilic fibres the dye penetrates through the available micro-pores, while in hydrophobic fibres, whose molecular structure does not allow a continuous water phase, cavities need to be developed in order to make the penetration of the dye possible. In general, access to the fibre is enhanced by temperature. Hydrophobic fibres can only be penetrated by the dye above the glass transition temperature, which sometimes lies above 100 ºC. During the diffusion into the micro-pores an electrostatic barrier, which develops on the surface of the fibre, still has to be overcome. In some cases large amounts of salt have to be added to the dyeing bath in order to reduce the electrostatic forces on the surface of the fibre and promote an even penetration of the dye
4. the dye must be anchored (fixation) to suitable places within the substrate. Different mechanisms of fixation are known, ranging from chemical reaction of the dye with the fibre to form a covalent bond (reactive dyes) to formation of Van der Waals and other short range forces between the fibre and the dye (direct dyes). An important role is also played by hydrogen bonding responsible for long-, medium-, short-distance interactions between fibre and dyestuff, dyestuff to dyestuff, water to fibre and water to soluble substances present in the liquor, such as surfactants. This is more fully explained in Section 9.

2.7.2 Dyeing processes

Textiles can be coloured at any of several stages of the manufacturing process so that the following colouring processes are possible:

- flock or stock dyeing
- top dyeing: fibres are shaped in lightly twisted roving before dyeing
- tow dyeing: it consists in dyeing the mono-filament material (called tow) produced during the manufacture of synthetic fibres
- yarn dyeing
- piece (e.g. woven, knitted and tufted cloths) dyeing
- ready-made goods (finished garments, carpet rugs, bathroom-sets, etc.).

Dyeing can be carried out in batch or in continuous/semi-continuous mode. The choice between the two processes depends on the type of make-up, the chosen class of dye, the equipment available and the cost involved. Both continuous and discontinuous dyeing involve the following steps:

- preparation of the dye
- dyeing
- fixation
- washing and drying.

Batch- dyeing

In batch dyeing (also called exhaustion dyeing) a certain amount of textile material is loaded into a dyeing machine and brought to equilibrium with a solution containing the dye and the auxiliaries over a period of minutes to hours.

The dyeing process starts with the absorption of the colourant onto the external surface of the fibre, then the diffusion and migration of the colourant through the fibre takes place. The use of chemicals and controlled temperatures accelerates and optimises exhaustion and fixation (rate/level) of the dye. When the dyeing is judged to be the right shade, the spent dye bath is drained and the textile material is washed to remove unfixed dyes and chemicals. Washing is usually carried out in the same equipment. However, separate washing machines can also be used in the case of fabric.

All these operations can be carried out with different degrees of automatisation. In fully automated dyehouses all steps going from the preparation of recipes and laboratory trials to dyestuffs and chemicals feeding, material transportation, loading and unloading of the machines and control of dyeing parameters (e.g. level, heating, injection at selected speed, pH, temperature, etc.) are performed under computer guidance.

In a manual regime the dyestuffs and chemicals are dosed and fed to the machines manually. A manual dyeing approach used for wool is to carry out trial laboratory dyeing on a sample of the particular fibre and then to apply 5 – 10 % less dye in the full scale dyeing. The final shade is achieved by adding additional dye in small portions to achieve the final shade. Depending on the dyestuffs, it may be necessary to cool the dye bath for each of these additions in order to promote even migration of the added dye. Shade matching is carried out by eye, the dyer comparing the dyed material with a reference pattern under standard illumination.

Dyeings which are “overshade” can be corrected by stripping dyestuff from the fibre using an excess of levelling agent or reducing conditions, and then adding further colour to achieve the correct shade. This is a very costly and polluting practice and is only used as a last resort in most dyehouses.

An important parameter in discontinuous dyeing is the *liquor ratio* of the equipment. This is the weight ratio between the total dry material and the total liquor. So, for example, a liquor ratio of 1:10 means 10 litres of water on 1 kg textile material.

This parameter not only influences the amount of water and energy consumed in the dyeing process, but also plays an important role in the level of exhaustion of the dye and in the consumption of chemicals and auxiliaries.

The liquor ratio is related to the exhaustion level of the bath through the equation: $E = K/(K+L)$, where:

K (affinity) = 50 to 1000 for various dye/fibre combinations
L (liquor ratio) = 5 to 50 for various machines
E (exhaustion) = 0.5 to 1 (50 to 100 % exhaustion)

From this equation it can be inferred that when L increases, E decreases and less dye is absorbed onto the fibre when the equilibrium is reached. The effect is more pronounced on low-affinity dyes.

As stated earlier, the liquor ratio also has an influence on the consumption levels of chemicals and auxiliaries. Most are dosed on the basis of the amount of bath (o.w.b) rather than the weight of the fibre (o.w.f). For example, in a 1:5 bath ratio, 50 g/l of salt will mean 250g/kg of fibre, but at 1:40 liquor ratio, the same 50 g/l of salt correspond to 2 kg/kg of fibre.

Dyeing machines vary greatly in their liquor ratios, depending also on the type of substrate to be dyed and its hydrophilicity. Equipment manufacturers provide a range of nominal liquor ratios for each type of machine. This is defined as the range of liquor ratios at which the machine can be operated when it is loaded at its optimum/ maximum capacity. In each range the lowest values normally refer to synthetic fibres (PES is usually taken as reference), while the highest figures apply to cotton. This is due to the lower amount of liquor retained by synthetic fibres compared to cotton.

Table 2.2 shows typical ranges of nominal liquor ratios for each type of machine. It should also be noted that each type of machine has its own limitations and range of applicability.

The features of a number of typical machines are described in more detail in Sections 10.1 to 10.4.1.2, whereas the latest developments in selected types of machines are reported in Sections **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** to 4.6.21.3.

Make-up		Process	Equipment	Liquor ratio
Loose/stock fibre (also card sliver and tow)		Loose stock dyeing	Autoclave (loose stock dyeing)	1:4 - 1:12 (1)
Yarn	Bobbins/ cones	Yarn dyeing	Autoclave (package dyeing)	1:8 - 1:15 (2)
	Hank	Hank dyeing	Hank dyeing machines	1:12 - 1:25 (3)
Woven and knitted fabric, tufted carpet	Rope	Piece dyeing in rope form	Winch beck	1:15 - 1:40 (4)
			Overflow	1:12 - 1:20 (2)
			Jet - for fabric - for carpet	1:4 - 1:10 (4) 1:6 - 1:20 (4)
			Airflow	1:2 - 1:5 (5)
	Open-width	Piece dyeing in open-width form	Winch (only for carpet)	1:15 - 1:30 (4)
			Beam dyeing Beam + washing machine	1:8 - 1:10 (6) 1:10 - 1:15 (7)
			Jig dyeing Jigger + washing machine	1:3 - 1:6 (6) 1:10 (7)
Ready-made goods (e.g. garments, rugs, bathroom-sets, etc.)		Piece dyeing	Paddle	1:60 (not exceptional)
			Drum	Very variable

Source:
(1) [32, ENco, 2001]
(2) [294, ETAD, 2001]
(3) The typical range is 1:15 – 1:25 as reported in the Comment from BCMA [208, ENco, 2001]. A L.R. of 1:12 has been reported for hank carpet wool (semi-worsted) [281, Belgium, 2002]
(4) [171, GuT, 2001]
(5) According to one major supplier (THEN) and textile finishing companies [209, Germany, 2001]
(6) [3, RIZA, 1998]
(7) [293, Spain, 2002]

Table 2.2: Discontinuous dyeing equipment and liquor ratios

Continuous and semi-continuous dyeing

In continuous and semi-continuous dyeing processes, the dye liquor is applied to the textile either by impregnation (by means of foulards) or by using other application systems. Most commonly, textiles are fed continuously in open width through a dip trough filled with dye

liquor. The substrate absorbs an amount of dye solution before leaving the dip trough through rollers that control the pick-up of the dye. Surplus stripped dye flows back into the dye bath. In the carpet industry (and for open goods that must pick-up and retain large volumes of liquor), thickening agents are added to the pad liquor to prevent dye migration. Moreover, special application systems are also encountered, where the dyestuff is poured, jet-sprayed, injected or applied in the form of foamed liquor (see Section 10.4.2).

Dye fixation is usually achieved in a subsequent stage using chemicals or heat (steam or dry heat). The final operation is washing, which is usually carried out in washing machinery at the end of the same line.

The only difference between continuous and semi-continuous processes is the fact that in semi-continuous dyeing the application of the dye is performed continuously by padding, while fixation and washing are discontinuous.

In general, dyes with low affinity are favoured in continuous dyeing to prevent tailing (attributable to undesirable exhaustion of the padding solution) and to make washing-off of the unfixed dye easier.

In continuous and semi-continuous processes the liquor ratio is not of practical importance and it is not used as a parameter. In these processes the factor to be taken into account is the *wet pick-up %* (grams of liquor picked up by 100 grams of substrate) and the concentration of the dye.

An overview of the most common techniques and machinery utilised in continuous and semi-continuous processes is given in Table 2.3.

Make-up		**Process**		**Equipment**
Woven & knitted fabric, tufted carpet	Rope	Continuous		Padding machine for piece in rope form + J-box or conveyor + washing machine
	Open-width	Semi-continuous	Pad-batch (or Carp-O-Roll for carpet)	Padding machine + washing machine
			Pad-roll (or Carp-O-Roll for carpet)	Padding machine + washing machine
			Pad-jig	Padding machine + jigger + washing machine
		Continuous	Pad-steam	Padding machine (1) + steamer + washing machine
			Pad-dry	Padding machine (1)+ stenter frame + washing machine
			Thermosol	
Notes: (1) different applicators are used to dye carpets on continuous ranges (see also Section 10.4.2)				

Table 2.3: Semi-continuous and continuous dyeing processes and equipment

2.7.3 Cellulose fibres dyeing

Cellulose fibres can be dyed with a wide range of dyestuffs, namely:

- reactive
- direct
- vat
- sulphur
- azoic (naphtol).

Reactive dyes

One third of dyes used for cellulose fibres today are reactive dyes. They are mostly applied according to the pad-batch and continuous processes for woven fabric, while batch processes are the most common for knitted fabric, loose stock and yarn.

In *batch dyeing,* dye, alkali (sodium hydroxide or sodium carbonate or bicarbonate) and salt are added to the dye bath in one step, at the start of the process, or stepwise. In the stepwise process the alkali is added only after the dye has absorbed to the fibre. Its amount is determined by the reactivity of the system and the desired depth of shade (cold dyers are applied at lower pH compared to warm and hot dyers). Salt is added to improve bath exhaustion: the concentration employed depends on the substantivity of the dye and on the intensity of the shade. Higher concentrations are required for deep shades and low-affinity dyes, as shown in the table below.

Shade	High-affinity dyes	Low-affinity dyes
<0.5 % >4 %	10 - 30 g/l NaCl ~50 g/l NaCl	Up to 60 g/l NaCl Up to 80 - 100 g/l NaCl
Source: [186, Ullmann's, 2000], [11, US EPA, 1995]		

Table 2.4: Salt concentration required for reactive dyes

After dyeing, the liquor is drained off and the material is rinsed and then washed off with the addition of auxiliaries.

In *pad dyeing processes* dye and alkali can be added together to the dye liquor or in separate steps into two separate padders (or other types of application systems). When all the chemicals are applied in one step, the stability of the pad liquor is important. In fact with increasing reactivity of the dye there is a risk that the dye, after a long dwell time in the pad box, is hydrolysed by the alkali, before reacting with the fibre. For this reason dye and alkali are commonly metered separately into the padder. In addition, pad boxes are now constructed so that the liquor volume is as low as possible, so that it is replaced on average within 5 minutes [186, Ullmann's, 2000].

Among *semi-continuous processes* the cold pad-batch is by far the most important one for reactive dyes. After the textile has been padded with dye and alkali, it is rolled up into batches. Fixing takes place during storage.

In *continuous processes*, padding, fixing, washing-off and drying are carried out in the same process line. Fixation is commonly achieved either by dry-heating or by steaming. The following processes are commonly used:

- pad-steam processes (one common method is the pad-dry-pad-steam process which includes dye application by padding - intermediate drying - alkali application by padding - dye fixation with saturated steam - washing - drying)
- pad-dry thermofix processes (dye and alkali are padded at the same time; then the material can be dried and fixed in a single step or it can be thermofixed after an intermediate drying stage).

In all cases, after fixation the material is always carefully washed off in open width or in a rope washing machine to remove completely the hydrolysed colourant and is then dried.

In pad-dry thermofix processes, urea is usually added to the padding liquor to act as a solvent for the dye during fixation. Urea melts at 115°C and binds water above 100 °C. It can therefore be used as solvent for the dye in dry heat. A recently developed dyeing process is now available that does not require the addition of urea (see Section 4.6.13).

Urea is also sometimes used in pad-batch processes as dyeing solvent to increase the solubility of the dye. As early as 1992 the use of urea as dyeing solvent was already in decline [61, L. Bettens, 1999]. New highly soluble reactive dyes have been introduced in the market which do not need urea even for deep dyeing in highly concentrated dye liquor.

Direct dyes

Direct dyes are also quite important in cellulose fibres dyeing: 75 % of the total consumption of these colourants is used, in fact, to dye cotton or viscose substrates [186, Ullmann's, 2000].

Direct dyes are applied directly from the dye bath together with salt (sodium chloride or sodium sulphate) and auxiliary agents, which ensure a thorough wetting and dispersing effect. Mixtures of non-ionic and anionic surfactants are used for this purpose.

In the *batch process* the dye is made into paste, then dissolved in hot water and added to the dye bath. The electrolyte is then added to the dye bath. After the dye bath has been drained, the fabric is washed with cold water and generally subjected to after-treatment.

Pad processes encompass the following techniques:
- pad-steam
- pad-roll
- cold pad-batch
- pad-jig process (the material is padded with the dye and then passed through a salt liquor in a jigger).

In all processes the material is rinsed at the end with cold water.

With increasing depth of colour the wet fastness can decrease to such an extent that after-treatment must generally be carried out [186, Ullmann's, 2000]. Two methods exist:
1. removing the unfixed dye by washing with complexing agents or surfactants with a dispersing effect
2. reducing the solubility of the dye by blocking the hydrophilic groups ("enlargement of the molecule").

Various techniques can be applied to achieve this enlargement of the molecule. Namely, the dyed textile can be treated with:
- fixative cationic agents: these are complex substances that form with the anionic dye a salt-like compound less soluble than the original dye. Quaternary ammonium compounds with long hydrocarbon chains, polyamines and polyethyleneimine derivatives can be used for this purpose
- metal salts: copper sulphate and potassium dichromate can form with certain azo dyes metal-complex with higher light fastness
- agents based on formaldehyde condensation products with amines, polynuclear aromatic phenols, cyanamide or dicyandiamide (the use of these condensation products leads to the formation of sparingly soluble adducts with the dye molecules)
- diazotised bases: after dyeing, the material is submitted to diazotisation and is then coupled with aromatic amines or phenols that must not contain hydrosolubilising groups [186, Ullmann's, 2000].

Environmental concerns arise when after-treating with formaldehyde condensation products or metal salts. The method using fixative cationic agents is, therefore, the most frequently applied. However, quaternary ammonium compounds are often non-biodegradable, fish-toxic and contain nitrogen.

Vat dyes

Vat dyes have excellent fastness properties when properly selected and are often used for fabrics that will be subjected to severe washing and bleaching conditions (towelling, industrial and military uniforms, etc.).

Vat dyes are normally insoluble in water, but they become water-soluble and substantive for the fibre after reduction in alkaline conditions (vatting). They are then converted again to the original insoluble form by oxidation and in this way they remain fixed into the fibre.

When applying vat dyes in batch processes the textile is dyed very rapidly and unevenly due to the high affinity of the dye. Nevertheless, level dyeing can be achieved by:

- adding levelling agents
- increase of the temperature under a controlled profile ("High Temperature" process and "Semi-pigmention" method)
- impregnation of the textile with the dye as water-insoluble dispersion, followed by addition of the reductive agent in a subsequent step (pre-pigmentation process).

In all cases, oxidation and after-treatment follow. After-treatment consists in washing the material in a weakly alkaline bath with a detergent at boiling temperature.

Continuous processes are used almost exclusively for dyeing woven fabrics and to only a small extent for knitwear. The most commonly applied continuous process is the pad-steam process. The textile is padded with the aqueous dye dispersion in the presence of anti-migrant (polyacrylates, alginates, etc.) and dispersing/wetting agents, if required. After drying, the fabric is passed through a chemical padder, which contains the required amount of alkali and reducing agent and is fed immediately to a steamer. The material is finally rinsed, oxidised and soaped in an open-width washing machine.

A more rapid, one-step process is also possible (see Section 4.6.4), but only for pastel to pale shades.

Voluminous open fabrics can be dyed according to a wet-steam process. Unlike the pad-steam process, this process does not require intermediate drying before steaming.

The following chemicals and auxiliaries are applied in vat dyeing:

- reducing agents: mainly sodium dithionite (hydrosulphite) and sulphoxylic acid derivatives (Zn-sulphoxylate). The latter, in particular, is used when the pad-steam process is applied. Sulphur-free organic reducing agents such as hydroxyacetone are also now available for some applications
- oxidising agents, such as hydrogen peroxide, perborate, or 3-nitrobenzenesulphonic acid
- alkali (caustic soda)
- salt
- dispersing agents: they are already present in the dye formulation and are further added in the subsequent steps of the dyeing process
- levelling agents: they form adducts with the dye, thus retarding its absorption onto the fibre.

Sulphur dyes

Sulphur dyes are used in piece dyeing (cellulose and cellulose-polyester blends), yarn dyeing (sewing thread, warp yarn for denim fabric, yarn for coloured woven goods), dyeing of flock, card sliver (wool-man-made fibres blends) [186, Ullmann's, 2000].

Like vat dyes, sulphur dyes are insoluble in water, and, under alkaline conditions, are converted into the leuco-form, which is water-soluble and has a high affinity for the fibre. After adsorption into the fibre the colourant is oxidised and converted to the original insoluble state. The

reducing agent, salts, alkali and unfixed dye are finally removed from the fibre by rinsing and washing.

Mostly continuous dyeing methods are applied, although batch dyeing (in jigger, jet, and winch beck) is also possible.

In *continuous processes* the material is impregnated with dye, reducing agent and wetting agent through a one-bath or a two-bath procedure. With the one-bath procedure (pad-steam process) the reducing agent and the dye are added at the same time. With the two-bath procedure (pad-dry/pad-steam) the material is padded in the liquor containing the dye and the wetting agent, while the reducing agent is applied, if necessary, in a second step, after intermediate drying. The material is then submitted to air-free steaming. After that, rinsing, oxidation and re-rinsing are carried out.

Because the exhaustion is not too high, it is possible to re-use dyeing baths in continuous processes.

Chemicals and auxiliaries applied to the substrate during the dyeing process are:

- reducing agents: sodium sulphide, sodium hydrogensulphide and thiourea dioxide are the most commonly employed (although their use has decreased over the past decade [281, Belgium, 2002]). Binary systems made of glucose and sodium dithionite, hydroxyacetone and glucose or formamidine sulphinic acid and glucose are also used as alternative reducing agents (see Section 4.6.6)
- alkali (caustic soda)
- salt
- dispersing agents (they are necessary in the process steps in which the pigment has not yet been reduced or has been re-formed by oxidation)
- complexing agents: EDTA or polyphosphates are used in some cases, especially in circulating-liquor dyeing to avoid the negative effects of alkaline-earth ions on dyeing
- oxidising agents: mainly hydrogen peroxide and halogen-containing compounds such as bromate, iodate and chlorite.

Azoic dyes (naphthol dyes)

Naphthol AS dyes allow colours with outstanding fastness, but their popularity has declined because of application costs and the complexity of the process for the preparation of the colourant [77, EURATEX, 2000].

Dyeing with azoic colourants is a complex process which involves a number of delicate steps:

- preparation of the naphtholate solution by the hot solution process (the naphthol is dissolved by boiling with caustic soda) or by the cold solution process (the naphthol is solubilised with alcohol or cellosolve, caustic soda and cold water). For certain naphthols the addition of formaldehyde is also necessary to prevent the formation of free naphthol
- application of the naphtholate to the fibre by batch or padding techniques
- preparation of the diazotized base by reaction with sodium nitrite and hydrochloric acid (this step can be avoided when using fast colour salts)
- formation of the azoic dye into the fibre, by passing the textile, previously impregnated with the naphtholate solution, through a bath containing the diazotized base or the fast colour salt (addition of buffering agents is necessary to control the pH, in order to increase the coupling capacity)
- after-treatment by rinsing the material to remove the excess naphthol from the fibre.

Dyestuff	Chemicals and auxiliaries/ typical application conditions	Technique
Reactive	- pH 9.5 - 11.5 by addition of sodium carbonate and/or sodium hydroxide - Salt is used to increase dye bath exhaustion: higher concentrations are used for low-affinity dyes and for deep shades - Application temperatures vary from 40 ºC to 80 ºC depending on the class of the dyestuff - In padding processes urea or cyanoguanidine is usually added to the pad liquor (the Econtrol® process described in Section 4.6.13 does not need urea) - After dyeing, the material is soaped and then washed off with addition of surfactants to remove unfixed dye	Batch Pad-batch Pad-steam Pad-dry
Direct	- Salt is used to increase bath exhaustion - Mixtures of non-ionic and anionic surfactants are used as wetting/dispersing agents - After-treatment is usually necessary to improve wet-fastness (possible use of fixative cationic agents, formaldehyde condensation products)	Batch Pad-batch Pad-jig Pad-steam
Vat	- Alkali and reducing agents (sodium dithionite, sulphoxylic acid derivatives, thiourea dioxide, and other organic reducing agents) are applied to convert the dye to the sodium leuco form - Poorly degradable dispersants are present in the dye formulation and are further added in other steps of the process - Levelling agents are sometimes necessary - Temperature and the amount of salt and alkali required vary according to the nature of the dye (IK, IW, IN) - Dye is fixed to the fibre by oxidation, generally using hydrogen peroxide, but halogen-containing oxidising agents can also be used - After-treatment takes place in a weakly alkaline detergent liquor at boiling temperature - In continuous processes, anti-migration and wetting agents are used	Batch Pad-steam
Sulphur	- Reducing agents (Na_2S, NaHS, glucose-based combination of reducing agents) and alkali are applied to convert the dye into soluble form, unless ready-for-use dyes are used - Dispersants and complexing agents are used in batch dyeing - In batch dyeing, the dye generally absorbs at 60 - 110 ºC, while in the pad-steam process the material is padded at 20 - 30 ºC and then subjected to steaming at 102 - 105 ºC - Oxidation is carried out mainly with hydrogen peroxide, bromate and iodate	Batch Pad-steam Pad-dry/ pad-steam
Azoic	- Preparation of the naphtholate (caustic soda and, in some cases, addition of formaldehyde is required to stabilise the naphthol on the fibre) - Impregnation of the naphtholate by exhaustion or padding processes - Preparation of the diazotised base (with $NaNO_2$ and HCl) - Developing stage (the textile is passed through the cold developing bath or the developing solution is circulated through the stationary textile in the dyeing machine)	Batch Padding methods

Table 2.5: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques applied for cellulose fibres

2.7.4 Wool dyeing

Wool can be dyed with the following dyestuffs:

- acid (metal-free)
- chrome
- 1:1 and 1:2 metal complex
- reactive.

Acid dyes

Acid dyes are typically applied in acidic conditions, but the pH range used varies depending on the type of acid dye. The greater the affinity of the dyestuff for the fibre, the more the hydrophobic interaction must be repressed by applying the dye at higher pH.

Therefore *level-dyeing colourants* are applied under strongly acidic conditions (1 – 3 % formic acid) in the presence of sulphate ions (5 – 10 % sodium sulphate) to assist migration and levelling. HCOOH and HSO_4^- compete with the sulphonated dyes acting as levelling agents. As a result, other levelling agents are not generally required and the rate of dye uptake is controlled initially by increasing the temperature of the dye bath slowly (1 ºC/min.) and then extending the time at the boil to allow the dye to migrate from areas of high initial uptake.

Fast acid dyes **(**also known as half-milling dyes or perspiration-fast dyes) exhibit superior fastness properties to level-dyeing acid dyes, while retaining some of the migration properties. Application is from a moderately acidic dye bath (1 – 3 % acetic acid) in the presence of sodium sulphate (5 – 10 %) and levelling agent to assist migration.

Acid milling dyes (including 1:2 metal-complex dyes mentioned later) have good affinity for the fibre and do not migrate well at the boil. They are therefore applied at more neutral pH (5 - 7.5 with acetic acid) in the presence of sodium acetate (2g/l) or ammonium sulphate (4 %) and levelling agent (1 – 2 %). Sodium sulphate is usually avoided as it has little effect on migration and can promote uneven dye adsorption.

Levelling agents play an important role in acid dyeing. A number of non-ionic, cationic, anionic and amphoteric surfactants belong to this category.

Chrome dyes

A number of techniques have been developed for the application of chrome dyes. The *Chrome mordant* process relies on chroming the fibre prior to dyeing with a chromable dye; the *Metachrome* process applies both dye and chromium salt simultaneously. Both processes have been largely superseded by the *Afterchrome* process in which the dye is applied first and the fibre is then chromed in a separate step, utilising the exhausted dye bath and thus conserving water.

Application of the dyestuff takes place from a moderately acid dye bath (1 % acetic acid) often with an addition of formic acid towards the end of the boiling period to promote exhaustion of the dye. The dye bath is then cooled back from the boil to approx. 80 ºC, the pH is lowered to approx. 3.5 with formic acid and the pre-dissolved chromium salt added. The dye bath is then returned to the boil and boiling continued for 20 - 30 minutes. Chromium is added to the dye bath as either sodium or potassium dichromate. In solution the chroming species present vary according to pH, with the dichromate anion $Cr_2O_7^{2-}$ predominating at pH between 3 and 7. Although it is the chromium (VI) anion which is initially adsorbed by the wool, the dye complex is formed with chromium (III), formed by the action of reducing groups in the fibre itself. Strong acids have an activating effect on this process; organic acids (tartaric, lactic, formic acid) or thiosulphate can also be used to enhance the degree of conversion of Cr VI (see also Section 4.6.15).

Metal-complex dyes

Application of *1:1 metal-complex dyes* is carried out at pH 1.8 - 2.5 with sulphuric acid or at pH 3 – 4 with formic acid, in the presence of sodium sulphate (5 - 10 %) and other organic levelling agents. Owing to these particular operative conditions, this class of dyestuffs is particularly suitable for piece-dyeing of carbonised wool.

1:2 metal-complex dyes form the most important group in this class and may be divided into two sub-groups: weakly polar and strongly polar 1:2 complexes. Application is usually carried out in moderately acidic conditions:

- pH range 4 - 7 (acetic acid) in the presence of ammonium acetate, for weakly polar complexes
- pH range 5 - 6 (acetic acid) in the presence of ammonium sulphate, for strongly polar complexes.

The use of levelling agents is very common when dyeing with metal-complex dyes. The groups of substances used for acid dyes also apply in this case.

Reactive dyes

Reactive dyes are generally applied at pH values of between 5 and 6, depending on the depth of shade, in the presence of ammonium sulphate and specialised levelling agents (amphoteric substances, which form complexes with the dye at low dye bath temperatures and then break down as the dyeing temperature increases).

The dyeing method may include a temperature hold step at 65 – 70 ºC, during which the dye bath is maintained at this temperature for 30 minutes in order to allow the dye to migrate without fibre reaction. When dyeing of the very highest fastness is required, the fibre is rinsed under alkali conditions (pH 8–9 with ammonia) to remove unreacted dyestuff.

Dyestuff	Chemicals and auxiliaries/ typical application conditions	Technique
Acid dyes (metal-free)	- Strongly acidic conditions for equalising dyes (by formic acid) - Moderately acidic conditions for half-milling dyes (by acetic acid) - More neutral conditions for milling dyes (by acetic acid and sodium acetate or ammonium sulphate) - Salt: sodium sulphate or ammonium sulphate - Levelling agents other than sulphate and formic acid are not necessary for level-dyeing colourants	Batch dyeing
Chrome dyes (mordant)	- pH 3 to 4.5 - sodium sulphate - organic acids: acetic and formic acid (tartaric and lactic acids can also be used) - reducing agent: sodium thiosulphate - after-chrome with Na or K dichromate	Batch dyeing (After-chrome method)
1:1 metal-complex dyes	- pH 1.8 to 2.5 (pH 2.5 in the presence of auxiliary agents such as alkanolethoxylates) - sulphuric or formic acid - salt: sodium sulphate - ammonia or sodium acetate can be added to the last rinsing bath	Batch dyeing
1:2 metal-complex dyes	- pH 4.5 to 7 - ammonium sulphate or acetate - levelling agents (non-ionic, ionic and amphoteric surfactants)	Batch dyeing
Reactive dyes	- pH 4.5 to 7 - formic or acetic acid - levelling agent - after-treatment with ammonia for highest fastness	Batch dyeing

Table 2.6: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for wool fibre

2.7.5 Silk dyeing

Silk is dyed with the same dyes as wool, excluding 1:1 metal complex dyes. In addition, direct dyes can be used. The dyeing pH is slightly higher than with wool. For reactive dyeing 20 - 60 g/l of salt and 2 - 5g/l of soda ash is needed for fixation [294, ETAD, 2001].

For more a detailed description, reference is made to the "Wool dyeing" section.

2.7.6 Synthetic fibres dyeing

2.7.6.1 Polyamide fibres

Polyamide fibres (PA 6 and PA 6,6) are easily dyed with various types of dyes. Due to their hydrophobic characteristics, they can be dyed with disperse dyes (non-ionic), whereas thanks to the presence of the groups NH-CO- and NH_2- in the polymer chain, acid, basic, reactive and 1:2 metal-complex dyes (ionic) can also be used. However, in practice acid levelling dyes are increasingly used.

Before dyeing, fabrics must generally be pre-fixed to compensate for material-related differences in affinity and to reduce the sensitivity to creasing during the dyeing process. Pre-fixing can be performed in a stenter frame.

Disperse dyes

Disperse dyes used for polyamide fibres are mainly azo compounds and anthraquinones. They are applied especially for lighter shades.

The material is dyed in acidic conditions (pH 5) by acetic acid. A dispersing agent is always added to the liquor.

Acid dyes

As with acid dyeing of wool, with increasing dye affinity, the hydrophobic interaction in the initial phase must be repressed to achieve uniform absorption. This means that for high-affinity dyes the liquor must be sufficiently alkaline at the start and then slowly decreased to optimise exhaustion. The level of acidity of the liquor is regulated either by dosing with acids during dyeing or by adding acid-donors (e.g. ammonium sulphate, sodium pyrophosphate or esters of organic acids) at the start of the process (see also Section 4.6.14).

Optimal exhaustion and uniform dyeing can also be achieved by controlling the temperature profile.

Auxiliary agents (anionic, cationic, non-ionic surfactants) are normally used to improve the levelling effect.

The wet-fastness of dyeing with acid dyes on polyamide fibres is often unsatisfactory. After-treatment with syntans (synthetic tanning agents) is often necessary. The syntans are added to the exhausted bath or to fresh liquor at pH 4.5 by formic or acetic acid. The material is treated at 70 - 80 ºC and is then rinsed.

Metal-complex dyes

Among 1:2 metal-complex dyes, molecules containing sulphonic groups are the most suitable for polyamide fibres.

The absorption of the dye increases with decreasing pH. Dyeing conditions vary from weakly acidic by addition of ammonium sulphate and acetic acid to neutral or moderately alkaline for

high-affinity dyes. For high-affinity dyes amphoteric or non-ionic levelling agents are usually added.

Reactive

In principle, the reactive dyes used for wool are also suitable for polyamide. The dyeing process is carried out in weakly acidic conditions (pH 4.5 - 5). The process is started at 20 – 45 ºC and then temperature is increased near to boiling. Non-ionic surfactants and sodium bicarbonate or ammonia are used in the after-treatment step.

Dyestuff	Chemicals and auxiliaries/ typical application conditions	Technique
Disperse	- PH 5 by acetic acid - dispersing agents (sulphoaromatic condensation products or non-ionic surfactants) - dyeing is conducted at near-boiling temperature	Batch
Acid dyes	- pH conditions from acid to neutral depending on the affinity of the dye - optimal bath exhaustion and level dyeing are achieved by either pH or temperature control methods (levelling agents are also used) - in the acidic range, electrolytes retard the exhaustion - with levelling dyes, wet-fastness is often unsatisfactory and after-treatment with synthanes can be necessary	Batch
1:2 metal-complex dyes	- dyes containing sulphonic groups are preferred because they are more water-soluble and produce better wet-fastness - to improve absorption of low-affinity dyes (especially for disulphonic) dyeing is carried out in weakly acidic conditions using acetic acid - high-affinity dyes are applied in neutral or weakly alkaline medium using amphoteric or non-ionic levelling agents	Batch
Reactive dyes	- in principle the reactive dyes used for wool are also suitable for PA - dyeing is conducted at near-boiling temperature in weakly acidic conditions - after-treatment is performed at 95 ºC using a non-ionic surfactant and sodium bicarbonate or ammonia	Batch

Table 2.7: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyamide fibres

2.7.6.2 Polyester fibres

Articles made of pure PES are dyed almost exclusively using batch dyeing techniques and among these, dyeing under high-temperature conditions is the most commonly applied.

Dyeing polyester fibres under atmospheric conditions (below 100 ºC) was also frequently done in the past with the aid of carriers. Since these substances are ecologically harmful (see Section 2.7.8.1 and 8.6.7), dyeing below 100 ºC is no longer in use today for pure PES fibres, unless *carrier-free dyeable* fibres are employed (see Section 4.6.2).

Concerning high-temperature dyeing, the process is usually carried out in acidic conditions (pH 4 - 5) with addition of acetic acid under pressure at 125 – 135 ºC. In these conditions levelling agents are necessary to prevent excessively rapid absorption.

Provided that alkali-stable dyes are used, dyeing in alkaline medium (pH 9 - 9.5) is also possible. This technique has been developed in order to counteract the migration and deposition of oligomers typical of PES fibres (see Section 2.1.1.1). In fact, oligomeric components (cyclic trimers of ethylene terephthalate are especially harmful) tend to migrate out of the fibre during dyeing, thus forming with the dye agglomerates that can deposit on the textile or on the dyeing equipment. To achieve level effects, ethoxylated products are used as levelling agents.

The thermosol process is another applied technique, although it is primarily used for PES/cellulose blends. The dye is padded on the textile together with an anti-migration agent. A drying step at 100 – 140 ºC is carried out. Then the dye is fixed (200 – 225 ºC for 12 - 25 seconds).

For light shades, the material needs only to be rinsed or soaped after dyeing. For dark shades, in order to ensure high light fastness, an after-clearing step is normally necessary. This usually consists of an alkaline reductive treatment followed by post-rinsing in weakly acidic conditions. Information about alternative processes is reported in Section 4.6.5.

PES fibres can be dyed with cationic dyestuffs, provided that acidic components (e.g. sulphated aromatic polycarboxylic acid) are used as co-monomers during the manufacturing of the fibre (creation of anionic sites).

Dyestuff	Chemicals and auxiliaries/ typical application conditions	Technique
Disperse	- pH 4 - 5 by acetic acid - levelling agents (aliphatic carboxylic esters, ethoxylated products, combinations of alcohols, esters or ketones with emulsifying agents) - possible addition of complexing agents (EDTA) for dyes sensitive to heavy metals	Batch dyeing at 125 - 135 ºC under pressure (HT)
	- this techniques requires the use of carriers unless modified polyester fibres are employed	Batch dyeing below 100 ºC
	- pH 4 - 5 by acetic acid - thickeners such as polyacrylates and alginates are added to the padding liquor in order to prevent migration of the dye during drying - after-treatment with a solution containing sodium hydrosulphite and sodium hydroxide (dispersing agents are added to the last washing bath)	Thermosol process

Table 2.8: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyester fibres

2.7.6.3 Acrylic fibres

So called PAC fibres are hydrophobic and contain anionic groups in the molecule. As a result, they can be dyed with disperse and cationic dyes. With the introduction of cationic co-monomers in the polymer, the fibre can also be dyed with acid dyes.

Batch dyeing is commonly applied for cable or stock (package dyeing), yarn in hank form or packages and for fabric. Piece dyeing can be performed on beam, overflow, paddle (for knitwear, ready-made bath sets), or drum (socks).

Stock, cable and top can be also dyed on special machine, using the pad-steam process, preferably with pressurised steam to obtain short fixing times. Piece goods, especially upholstery material (velour), are also dyed according to the pad-steam process, but in this case fixing is carried out with saturated steam. This implies longer fixing times, which means that rapidly diffusing cationic dyes and dye solvents are required.

Disperse dyes

Disperse dyes are used to produce light to medium-deep shades. The dyeing techniques correspond to those used on polyester fibres. However, dyeing can be performed at temperatures <100 ºC without carriers. Furthermore, due to the good migration properties of disperse dyes, levelling agents are not required.

Cationic dyes

Typical recipes used in *batch dyeing* include an electrolyte (sodium acetate or sodium sulphate), acetic acid, a non-ionic dispersant and a retarding agent. Dyeing is conducted by controlling the temperature in the optimum range for the treated fibre. Finally the bath is cooled down and the material is rinsed and submitted to after-treatment.

Continuous processes commonly applied are:

- pad-steam process (fixation with pressurised steam at more than 100 ºC) - this process has the advantage of reducing fixing time. Pad liquor typically contains a steam-resistant cationic dye, acetic acid and a dye solvent
- pad-steam process (fixation with saturated steam at 100 - 102 ºC) - this process requires a longer fixing time. Rapidly diffusing cationic dyes and dye solvents, which exhibit a carrier effect, are required.

When dyeing with basic dyes, special levelling agents (also called retarding agents) are widely used to control the absorption rate of the colourant on the fibre, thus improving level dyeing.

Dyestuff	Chemicals and auxiliaries/ typical application conditions	Technique
Disperse	- dyeing conditions correspond to those used for polyester - addition of carriers is not required	
Cationic	- Acetic acid (pH 3.6 - 4.5) - Salt (sodium sulphate or sodium acetate) - Retardant auxiliaries (usually cationic agents) - Non-ionic dispersing agents	Batch
	- Acetic acid (pH 4.5) - Dye solvent - Steam-resistant, readily-soluble dyes (usually liquid) are required	Pad-steam process with pressurised steam
	- Dye solvent - Rapidly diffusing dyes are required	Pad-steam process with saturated steam

Table 2.9: Summary of the most common dyestuffs and dyeing techniques for polyacrylic fibres

2.7.6.4 Cellulose acetate (CA) and cellulose triacetate (CT)

In contrast to the other regenerated cellulose fibres, CA and CT are hydrophobic and therefore they can be dyed with disperse dyes under conditions which are very similar to those applying to PES fibres.

Cellulose acetate is dyed by the exhaustion method with disperse dyes in the presence of non-ionic or anionic dispersing agents in weakly acidic conditions (pH 5 - 6). Dyeing is normally done at 80 – 85 ºC. However, a series of less wetfast dyes already absorb onto the fibre at 50 - 60 ºC, whereas more wetfast dyes require temperatures up to 90 ºC.

Compared to CA, CT dyeing and finishing characteristics are more similar to purely synthetic fibres. CT, like CA, is dyed with disperse dyes in a weakly acidic medium in the presence of levelling auxiliaries. Applied dyeing techniques for CT are:

- batch dyeing process, usually at 120 ºC, but if these conditions are not possible a dyeing accelerant (based on butyl benzoate or butyl salicylate) is required
- thermosol process.

2.7.7 Fibre blends dyeing

Natural/synthetic fibre blends are becoming more and more important in the textile industry because this allows combining the favourable technological properties of synthetic fibres with the pleasant feel of natural fibres.

Of the worldwide consumption of PES fibres, 55 – 60 % is used in blends with cellulose fibres or wool. About 40 % of polyamide is used in blends, while 50 % of polyacrylic fibres is used especially in blends with wool for knitwear [186, Ullmann's, 2000].

Fibre blends can be produced according to three different methods:
- fibres of different types in the form of staple fibres are mixed at the yarn manufacturing stage, during spinning
- fibres of different types are separately spun and the resulting yarns are wound together to give a mixed yarn
- fibres of different types are separately spun and combined together only at the weaving stage where one or more fibre yarns are used as warp and the other ones as weft.

Dyeing of blend fibres is always longer and more difficult as an operation compared to pure fibre dyeing. Despite these disadvantages, dyeing tends to be placed as close as possible towards the end of the finishing process. In fact this enables the dyer to satisfy the requests of the market without the need to store large amounts of material already dyed in flock or yarn form in all available shades.

When dyeing blend fibres, the following methods can be applied:
- the two fibres are dyed in the same tone ("tone on tone") or in two different shades using the same dyes
- only one fibre is dyed (the colourant is not absorbed by the other ones)
- the different fibres are dyed in different tones.

For "tone on tone" dyeing, it is sometimes possible to use the same dye for the different fibres. When dyes of different classes have to be employed, the dyeing process is easier to control when the selected colourants have affinity only for one fibre and not for the other one. In reality, however, this situation is exceptional and the dyeing of fibre blends remains a complex operation.

Blend fibres dyeing can be done in batch, semi-continuous and continuous processes. Batch processes include:
- dyeing in one bath and one step (all dyes are added in the same bath in one single step)
- dyeing in one bath and in two steps (dyes are added to the same bath in subsequent steps)
- dyeing in two baths (dyes are applied in two steps in two different baths).

The most common fibre blends will be discussed in the following sections.

Polyester-cellulose blends

A large part of the entire production of PES (ca. 45 %) is used to make this mixture. Polyester-cellulose blends are used for all types of clothing and for bed linen. The cellulose component is usually cotton, but viscose staple fibres and occasionally linen are also used. The preferred mixing ratio is 67:33 PES: cellulose (for textiles worn close to the skin), 50:50 and 20:80 [186, Ullmann's, 2000].

In dyeing PES-cellulose mixtures, disperse dyes are used for the polyester component, while the cellulose portion is usually dyed with reactive, vat and direct dyes. Pigment dyeing is also commonly used for light shades.

Disperse dyes stain cellulose fibres only slightly and they can easily be removed by subsequent washing or, if necessary, by reductive aftertreatment. Most of the dyes used for cellulose stain PES only slightly or not at all.

PES-cellulose blends are commonly dyed in continuous processes. Nevertheless, for yarn and knitwear, batch dyeing is of major importance.

In *batch dyeing,* the application of dyes can be done in one or two steps in one bath or in two different baths in subsequent stages. The disperse dye is generally applied at high-temperature (HT) conditions without the use of carriers.

In the one-bath/ one-step procedure, special auxiliaries, so-called acid donors, are used, which lower the pH when the temperature is increased. In this way, it is possible to fix the reactive dyes in alkaline conditions and then reach the optimal dyeing conditions (pH 5 - 6) for disperse dyes by increasing the temperature. Alternatively, it is advantageous to operate at pH 8 - 10 using alkali-stable disperse dyestuffs, which also avoid oligomer problems.

The one-bath/ one-step procedures are preferred, being more economic, but present more difficulties. For example, the presence of salt increases the tendency of disperse dyes to stain the cotton fibre of the blend. Recently developed low-salt reactive dyes are claimed to show good performance and high reproducibility in this application (see Section 4.6.11).

In *continuous processes* the dyes are usually applied in one bath. The fabric is subsequently dried and disperse dye is fixed to the PES component by the thermosol process. Afterwards, the second dye is developed according to the procedure typical of each class, using in general pad-steam, pad-jig or pad-batch processes.

Table 2.10 presents a summary of the most frequently applied processes is presented. Dyes are applied according to application conditions typical of their class. For more details regarding a given class of colourant, see the specific section.

Technique			**Disperse /vat**	**Disperse/ reactive**	**Disperse /direct**	**Pigment**
Batch	One-bath process				Y K	W [(1)]
	Two-bath process			Y K		
	One-bath two-step process		Y K	Y K	Y K	
Continuous	I stage	II stage				
	Application of all dyes in one bath by padding + drying followed by:	Thermosol + pad-jig	W			
		Thermosol + pad-batch		W		
		Thermosol +pad-steam	W	W	W	

Y = yarn
W = woven fabric
K = knitted fabric
(1) Pigment dyeing includes padding with the pigment, a binder and auxiliaries, drying and polymerisation at 140 ºC for 5 min.

Table 2.10: Summary of dyestuff and dyeing techniques for polyester-cellulose blends

Polyester-wool blends

Polyester-wool blends are widely used, especially for woven goods and knitwear. The most frequently found ratio is 55:45 PES: wool.

Wool cannot be dyed at the high temperatures typical of the HT dyeing process for PES fibres and PES-cellulose blends. The dyeing time should also be as short as possible so that the wool is not damaged. For large productions it is therefore preferable to dye wool and PES separately in top, blending the two fibres at the yarn manufacturing stage. However, quick changes in fashion and short-term planning frequently do not allow separate dyeing.

When dyeing polyester-wool blends, disperse dyes are used for polyester and anionic (acid and metal-complex dyes) for wool.

Only disperse dyes that stain wool as slightly as possible or are easily removed by washing can be used for dyeing wool-polyester blends. Disperse dyes, in fact, tend to stain wool and a reductive after-treatment is not always possible (appropriately stable dyes are required).

PES-wool blends are typically dyed according to the following batch processes:
- at boiling temperature with carriers
- at 103 – 106 ºC with little carrier
- at 110 – 120 ºC with the addition of formaldehyde as a wool protective agent and with low amounts of carriers or none at all (HT conditions).

Because of the environmental concerns associated with the use of carriers (see Sections 8.6.7 and 2.7.8.1), the first dyeing technique is avoided when possible. In this respect, carrier-free dyeable fibres are also available, which can be dyed at boiling temperature without the use of carriers (see Section 4.6.2 for more information about carrier-free dyeable fibres and Section 4.6.1 for environmentally optimised carriers).

The one-bath process method is preferred in practice; the two-bath process is applied when deep shades and high fastness are required. The material is first dyed with disperse dyes. A reductive intermediate treatment may be applied before dyeing the wool part. In both dyeing methods, after dyeing, an after-treatment is applied to remove any disperse dye attached to the wool, if the dye used for wool can withstand it. The material is treated with ethoxylated fatty amine in weakly acid liquor at 60 ºC.

Polyamide-cellulose blends

Since PA fibres have an affinity for almost all dyes used for cellulose, different possibilities are available for dyeing this blend:
- direct and disperse dyes (pH 8)
- acid or 1:2 metal-complex dyes (pH 5 - 8)
- vat dyes (exhaust and pad-steam process are used)
- reactive dyes.

Application conditions are those typical of each class of dye. They have already been described in the specific sections.

Polyamide-wool blends

Blends with polyamide/ wool ratios varying from 20:80 to 60:40 are used. This blend is particularly important in the carpet sector. More detailed information is therefore reported in the specific section dedicated to this sector (see Section 2.14.5).

As general information about the dyeing processes suitable for this type of blend, both fibres have affinity for acid and 1:2 metal-complex dyes. However, since PA is more accessible to the dye than wool, it is dyed more deeply, particularly in the case of light colours. To counteract this effect, special levelling agents (also called PA reserving/ blocking agents) are used (mainly aromatic sulphonates). These auxiliaries have a relatively high affinity for the PA fibre and retard the absorption of the colourant on this part of the blend.

Dyeing is performed in the presence of acetic acid and sodium sulphate. Due to limited fastness of acid dyes, 1:2 metal-complex dyes are required for dark shades [186, Ullmann's, 2000].

Acrylic-cellulose blends

PAC-cellulose blends are used for household textiles (drapery and table linen) and imitation fur ("peluche", in which the pile consists of PAC fibres and the back is made of cotton). The percentage of PAC in the mixtures varies between 30 and 80 %.

PAC can be dyed with cationic or disperse dyes, while direct, vat or reactive dyes can be used for the cellulose component.

The following methods are the most commonly used for dyeing this blend:

- *continuous dyeing* with cationic and direct dyes according to the pad-steam process (to avoid precipitation of cationic and anionic dyes present in the pad liquor at relatively high concentration, combination of anionic and non-ionic surfactants are added to the solution)
- *batch dyeing* (usually according to the one-bath, two-steps method) with cationic and vat dyes or with cationic and reactive dyes.

Acrylic-wool blends

Among synthetic fibres, PAC fibres are the most suitable for obtaining blends with wool that keep a wool-like character. This makes this blend widely used, especially for knitwear and household textiles. The blending ratio of PAC to wool varies from 20:80 to 80:20.

Metal-complex, acid and reactive dyes are the dyestuffs typically used for the wool part, while PAC is dyed with cationic dyes.

Cationic dyes stain wool fibre. As a matter of fact cationic dyes attach first to wool and then migrate to PAC fibre at higher temperature. Even if well-reserving dyes are selected, dyeing must be conducted for a sufficiently long time (from 60 to 90 minutes) in order to obtain good wool reserve [186, Ullmann's, 2000].

PAC-wool blends can be dyed using the following exhaustion methods:

- one-bath one-step
- one-bath two-step
- two-bath.

The first one allows shorter dyeing times and lower consumption of water. However, it is not always applicable because the simultaneous presence in the dye bath of anionic and cationic compounds can produce the precipitation of the formed adducts on the fibre. Precipitation can be prevented using dispersing agents and selecting adequate dyes.

When dyeing with the one-bath, two-step method the use of reserve agents is not necessary. In fact, wool absorbs the cationic dye and slowly releases it, acting as a retarding agent (exerting a retardant effect on PAC).

2.7.8 Environmental issues

Potential sources and types of emissions associated with dyeing processes are summarised in the following table.

Operations	Emission sources	Type of emission
Colour kitchen operations	Dye preparation	Discontinuous, low-concentration water emission at the end of each batch (cleaning step)
	Auxiliaries preparation	Discontinuous, low-concentration water emission at the end of each batch (cleaning step)
	Dispensing of dyes and auxiliaries (manual)	Indirect pollution from inaccurate dosing and handling of chemicals (spillage, poor shade repeats, etc.)
	Dispensing of dyes and auxiliaries (automatic)	No emission, provided that the system is regularly calibrated and verified for accuracy
Batch dyeing	Dyeing	Discontinuous, low-concentration water emission at the end of each cycle
	Washing and rinsing operations after dyeing	Discontinuous, low-concentration water emission at the end of each cycle
	Cleaning of equipment	Discontinuous, low concentration water emission
Semi-continuous and continuous dyeing	Application of the colourant	No emission from the process unless dye bath is drained
	Fixation by steam or dry-heat	Continuous emission to air (generally not significant, except for specific situations such as, for example, the thermosol process, drying of carrier-dyed fabrics, etc.)
	Washing and rinsing operations after dyeing	Continuous, low concentration water emission
	Discharging of leftovers in the chassis and feed storage container	Discontinuous, concentrated water emission at the end of each lot
	Cleaning of equipment	Discontinuous, low concentration water emission (it can contain hazardous substances when reductive agents and hypochlorite are applied)

Table 2.11: Overview of the typical emissions generated in dyeing processes

As the table shows, most of the emissions are emissions to water. Due to the low vapour pressure of the substances in the dye bath, emissions to air are generally not significant and can be regarded more as problems related to the workplace atmosphere (fugitive emissions from dosing/dispensing chemicals and dyeing processes in “open” machines). A few exceptions are the thermosol process, pigment dyeing and those dyeing processes where carriers are employed. In pigment dyeing the substrate is not washed after pigment application and therefore the pollutants are quantitatively released to air during drying. Emissions from carriers are to air and water.

In the first part of the following discussion the environmental issues related to the substances employed will be described, while in the second part the environmental issues related to the process will be mentioned.

2.7.8.1 Environmental issues related to the substances employed

Water-polluting substances in the above-mentioned emissions may originate from:

- the dyes themselves (e.g. toxicity, metals, colour)
- auxiliaries contained in the dye formulation
- basic chemicals (e.g. alkali, salts, reducing and oxidising agents) and auxiliaries used in dyeing processes
- contaminants present on the fibre when it enters the process sequence (residues of pesticides on wool are encountered in loose fibre and yarn dyeing and the same occurs with spin finishes present on synthetic fibres).

Dyes

Spent dye baths (discontinuous dyeing), residual dye liquors and water from washing operations always contain a percentage of unfixed dye. The rates of fixation vary considerably among the different classes of dyes and may be especially low for reactive dyes (in the case of cotton) and for sulphur dyes. Moreover, large variations are found even within a given class of colourants. This is particularly significant in the case of reactive dyes. Fixing rates above 60 % cannot be achieved, for example, in the case of copper (sometimes nickel) phthalocyanine reactive dyes especially used for turquoise-green and some marine shades. In contrast, the so-called double anchor reactive dyes can achieve extremely high rates of fixation (see Sections 4.6.10 and 4.6.11).

The degree of fixation of an individual dye varies according to type of fibre, shade and dyeing parameters. Therefore fixation rate values can be given only as approximations. However, they are useful to give an idea of the amount of unfixed dyes that can be found in waste water. Information from different authors is given in the table below.

Dyestuffs	EPA	OECD	ATV	Bayer [1]	Euratex	Spain
Acid dyes - for wool - for polyamide	 10 20	}7 - 20	}7 - 20	-	}5 - 15	5 - 15
Basic dyes	1	2 - 3	2 - 3	2	-	0 - 2
Direct dyes	30	5 - 20	5 - 30	10	5 - 35	5 - 20
Disperse dyes - for acetate - for polyester 1 bar - for polyester HT	 25 15 5	}8 - 20	}8 - 20	}5	}1 - 15	}0 - 10
Azoic dyes	25	5 - 10	5 - 10	-	10 - 25	10 - 25
Reactive dyes [2] - for cotton - for wool	 }50 - 60	 }20 - 50	 }5 - 50	 }5 - 50	 20 – 45 3 – 10	 }10 - 35
Metal-complex	10	2 - 5	2 - 5	5	2 - 15	5 - 15
Chrome dyes	-	-	1 - 2	-	-	5 - 10
Vat dyes	25	5 - 20	5 - 20	-	5 - 30	5 - 30
Sulphur dyes	25	30 - 40	30 - 40	-	10 - 40	15 - 40

Source: [11, US EPA, 1995], [77, EURATEX, 2000] and [293, Spain, 2002]
EPA: US Environmental Protection Agency
OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development
ATV: Abwasser Technishe Vereinigung (Waste Water Technical Association)
Notes: [1] Now Dystar (including BASF) [2] New reactive dyestuffs with higher fixation rates are now available (see Section 4.6.10 and 4.6.11)

Table 2.12: Percentage of non-fixed dye that may be discharged in the effluent for the principal classes of dyes

As stated earlier, as a consequence of uncomplete fixation a percentage of the dyestuff used in the process ends up in the waste water.

Dyestuffs are not biodegradable in oxidative conditions, although some of them may degrade under other conditions (e.g. azo dyes may cleave under anoxic and anaerobic conditions). Less water-soluble dyestuffs molecules (typically, disperse, vat, sulphur, some direct dyestuffs and pigments) can be largely bio-eliminated from waste water by coagulation/ precipitation or absorption/ adsorption to the activated sludge. The quantity of activated sludge in the waste water treatment plant and the quantity of dyestuff to be eliminated are key factors in determining the efficiency of removal of a dyestuff from the effluent.

Another factor to take into consideration is the colour strength of the colourant. For example, with reactive dyestuffs a lower amount of colourant is needed to achieve a given shade compared to other classes of dyes (e.g. direct, vat and sulphur dyes). As a result a lower amount of dyestuff will need to be removed from the waste water.

Dyestuffs that are poorly bio-eliminable (unless they are submitted to destructive treatment techniques) will pass through a biological waste water treatment plant and will ultimately end up in the discharged effluent. The first noticeable effect in the receiving water is the colour. High doses of colour not only cause aesthetic impact, but can also interrupt photosynthesis, thus affecting aquatic life. Other effects are related to organic content of the colourant (normally expressed as COD and BOD, but could be better expressed as organic carbon, using TOC, DOC as parameters), its aquatic toxicity and the presence in the molecule of metals or halogens that can give rise to AOX emissions.

These issues are discussed in more detail for each class of dyestuff in Section 9. Only some general key issues are considered in this section.

AOX emissions

Vat, disperse and reactive dyes are more likely to contain halogens in their molecule.

The content of organically bound halogen can be up to 12 % on weight for some *vat dyes*. Vat dyes, however, usually show a very high degree of fixation. In addition, they are insoluble in water and the amount that reaches the effluent can be eliminated with high efficiency in the waste water treatment plant through absorption on the activated sludge.

Reactive dyes, on the contrary, may have low fixation degrees (the lowest level of fixation is observed with phthlocyanine in batch dyeing) and their removal from waste water is difficult because of the low biodegradability and/or low level of absorption of the dye onto activated sludge during treatment. The halogen in MCT (monochlorotriazines) reactive groups is converted into the harmless chloride during the dyeing process. In calculating the waste water burden it is therefore assumed that the MCT reactive groups react completely by fixation or hydrolysis so that they do not contribute to AOX emissions. However, many commonly used polyhalogenated reactive dyes, such as DCT (dichlorotriazine), DFCP (difluorochloropyrimidine) and TCP (trichloropyrimidine) contain organically bound halogen even after fixation and hydrolysis. Bound halogen is also found in discharges of dye-concentrate (pad, kitchen) and non-exhausted dye baths that may still contain unreacted dyestuff.

For the other classes of colourants the AOX issue is not relevant because, with few exceptions, halogen content is usually below 0.1 %.

PARCOM 97/1 recommends strict limits for AOX. Even stricter limits are set by the EU-Ecolabel and German legislation. Extensive investigation of AOX in textile effluents was performed, but AOX as an indicator remains a matter of discussion.

Dyestuffs containing organically bound halogens (except fluorine) are measured as AOX. The only way to limit AOX from dyeing is by dye selection, by more efficient use of dyes or by treating the resulting effluent by decolouration. Effluent decolouration can be achieved using destructive techniques, such as the free radical oxidation or non-destructive techniques (e.g. coagulation, adsorption).

However, it should be noted that AOX from dyes do not have the same effect as the AOX derived from chlorine reactions (haloform reaction, in particular) arising from textile processes such as bleaching, wool shrink-resist treatments, etc.

Dyestuffs are not biodegradable compounds and the halogens in their molecule should not give rise the haloform reaction (main cause of hazardous AOX).

In this respect it is interesting to consider that PARCOM 97/1 does not set a general discharge limit value for AOX, but rather allows discrimination between hazardous and non-hazardous AOX [50, OSPAR, 1997].

Heavy metals emissions

Metals can be present in dyes for two reasons. First, metals are used as catalysts during the manufacture of some dyes and can be present as impurities. Second, in some dyes the metal is chelated with the dye molecule, forming an integral structural element.

Dye manufacturers are now putting more effort into reducing the amount of metals present as impurities. This can be done by selection of starting products, removal of heavy metal and substitution of the solvent where the reaction takes place.

ETAD has established limits in the content of heavy metal in dyestuffs. The values have been set to ensure that emission levels from a 2 % dyeing and a total dilution of the dye of 1:2500, will meet the known waste water requirements [64, BASF, 1994].

Examples of dyes containing bound metals are copper and nickel in phthalocyanine groups, copper in blue copper-azo-complex reactive dyes and chromium in metal-complex dyes used for wool silk and polyamide. The total amount of metallised dye used is decreasing, but there remain domains (certain shades such as greens, certain levels of fastness to light) where phthalocyanine dyes, for example, cannot be easily substituted.

The presence of the metal in these metallised dyes can be regarded as a less relevant problem compared to the presence of free metal impurities. Provided that high exhaustion and fixation levels are achieved and that measures are taken to minimise losses from handling, weighing, drum cleaning, etc., only a little unconsumed dye should end up in the waste water. Moreover, since the metal is an integral part of the dye molecule, which is itself non-biodegradable, there is very little potential for it to become bio-available.

It is also important to take into account that treatment methods such as filtration and adsorption on activated sludge, which remove the dye from the waste water, also reduce nearly proportionally the amount of bound metal in the final effluent. Conversely, other methods such as advanced oxidation, may free the metal.

Toxicity

Dyestuffs showing aquatic toxicity and/ or allergenic effects are highlighted in Section 9. Here it is also important to mention that about 60 % to 70 % of the dyes used nowadays are azo dyes [77, EURATEX, 2000]. Under reductive conditions, these dyes may produce amines and some of them are carcinogenic. A list of carcinogenic amines that can be formed by cleavage of certain azo dyes is shown in the Table 2.13.

1	4-aminodiphenyl
2	Benzidine
3	4-chloro-o-toluidine
4	2-naphthylamine
5	o-aminoazotoluene
6	2-amino-4-nitrotoluene
7	p-chloroaniline
8	2,4-diaminoanisol
9	4,4´-diaminodiphenylmethane
10	3,3´-dichlorobenzidine
11	3,3´-dimethoxybenzidine
12	3,3´-dimethylbenzidine
13	3,3´-dimethyl-4,4´-diaminodiphenylmethane
14	p-cresidine
15	4,4´-methylene-bis-(2-chloraniline)
16	4,4´-oxydianiline
17	4,4´-thiodianiline
18	o-toluidine
19	2,4-diaminotoluene
20	2,4,5-trimethylaniline
21	4-aminoazobenzene
22	o-anisidine

Table 2.13: List of carcinogenic amines

The use of azo-dyes that may cleave to one of the 22 potentially carcinogenic aromatic amines listed above is banned according to the 19th amendment of Directive 76/769/EWG on dangerous substances.

However, more than 100 dyes with the potential to form carcinogenic amines are still available on the market [77, EURATEX, 2000].

Auxiliaries contained in dye formulations

Depending on the dye class and the application method employed (e.g. batch or continuous dyeing, printing) different additives are present in the dye formulations. Since these substances are not absorbed/ fixed by the fibres, they are completely discharged in the waste water. Typical additives are listed in the table below.

Additive	Chemical composition	COD mg O_2/kg	BOD_5 mg O_2/kg	TOC elimination (1)
Dispersants	- Lignin sulphonates - Naphthalene sulphonates condensation products with formaldehyde - Ethylene oxide/ propylene oxide copolymers	1200 650	50 50	15 % 15 %
Salts	Sodium sulphate, sodium chloride			
Powder binding agents	Mineral- or paraffin oils (+ additives)			
Anti-foaming agents	Acetyl glycols			
Anti-freeze agents	- Glycerine - Glycols	1200 1600	780 10	90 % 95 %
Thickening agents	- Carboxymethyl cellulose - Polyacrylates	1000	0	30 %
Buffer systems	Phosphate, Acetate			
Source [18, VITO, 1998] Notes: (1) Statistical elimination test (Zahn-Wellens Test) Blank cells mean that data are not available				

Table 2.14: Ecological properties of dye formulations additives

While these additives are not toxic to aquatic life, they are in general poorly biodegradable and not readily bioeliminable. This applies in particular to the dispersants present in the formulations of vat, disperse and sulphur dyes. These dyes are water-insoluble and need these special auxiliaries in order to be applied to the textile in the form of aqueous dispersions. These dispersants consist mainly of naphthalene sulphonate-formaldehyde condensation products and lignin sulphonates, but sulphomethylation products derived from the condensation of phenols with formaldahyde and sodium sulphite can also be found. Other not readily eliminable additives are acrylate and CMC-based thickeners and anti-foam agents.

The difference between liquid and powder formulations should also be mentioned. Dyes supplied in liquid form contain only one third of the amount of dispersing agent normally contained in powder dyes (see Table 2.15). The reason for this difference stems from the manufacturing process of powder dyes: the very small particles generated during grinding must be protected during the subsequent drying process and this is possible only by adding high proportions of dispersing agents.

Formulation component	Powder formulation	Liquid formulation
Dye	30 - 50 %	20 - 40 %
Dispersing agent	40 - 60 %	10 - 30 %
Salts	0 - 20 %	-
Powder binding agents	0 - 5 %	-
Anti-foaming agents	0 - 5 %	0 - 5 %
Anti-freeze agent	-	10 - 15 %
Thickening agent	-	0 - 5 %
Water	5 - 10 %	40 - 60 %
Source [18, VITO, 1998]		

Table 2.15: Proportion of additives and dye in powder and liquid dyes

Note that liquid formulations include liquid dispersions and true solutions (solutions without solubilising aids), whereas powder dyes can be supplied as dusting, free-flowing, non-dusting powders or granulates.

Basic chemicals and auxiliaries used in the dyeing process

Regarding the environmental concerns associated with the chemicals and auxiliaries used in dyeing processes it is worth mentioning the following key issues.

Sulphur-containing reducing agents

Waste water from sulphur dyeing contains sulphides used in the process as reducing agents. In some cases the sulphide is already contained in the dye formulation and in some other cases it is added to the dye bath before dyeing. In the end, however, the excess of sulphide ends up in the waste water. Sulphides are toxic to aquatic organisms and contribute to increasing COD load. In addition, sulphide anions are converted into hydrogen sulphide under acidic conditions, thereby giving rise to problems of odour and corrosivity.

Sodium hydrosulphite (also called sodium dithionite) is another sulphur-containing reducing agent, which is commonly used not only in sulphur and vat dyeing processes, but also as reductive after-cleaning agent in PES dyeing. Sodium hydrosulphite is less critical than sodium sulphide. However, during the dyeing process sodium dithionite is converted into sulphite (toxic to fish and bacteria) and in some cases this is further oxidised into sulphate.

In the waste water treatment plant sulphite is normally oxidised into sulphate, but this can still cause problems. Sulphate, in fact, may cause corrosion of concrete pipes or may be reduced under anaerobic conditions into hydrogen sulphide.

Hydroxyacetone, although it produces an increase in COD load, is recommended to lower the sulphur content in waste water, but it cannot replace hydrosulphite in all applications. New organic reducing agents with improved reducing effects have been developed (see Section 4.6.5 and Section 4.6.6 for further details).

Consumption of the reducing agent by the oxygen present in the machine (partially-flooded dyeing machines) needs also to be taken into account. Instead of applying only the amount of reducing agent required for the reduction of the dyestuff, a significant extra amount of reducing agent often needs to be added to compensate for the amount consumed by the oxygen contained in the machine. This obviously increases oxygen demand of the effluent.

Oxidising agents

Dichromate should no longer be used in Europe as an oxidising agent when dyeing with vat and sulphur dyes, but it is still widely used for the fixation of chrome dyes in wool dyeing. Chromium III exhibits low acute toxicity, while chromium VI is acutely toxic and has been shown to be carcinogenic towards animals. During the dyeing processes with chrome dyes, Cr VI is reduced to Cr III if the process is under control. Nevertheless, emissions of Cr VI may still occur due to inappropriate handling of dichromate during dye preparation (care must be taken as dichromate is carcinogenic and may cause health problems for workers handling it). Emissions of trivalent chromium in the waste water can be minimised (see Section 4.6.15), but cannot be avoided, unless alternative dyestuffs are applied (see Section 4.6.16).

The use of bromate, iodate and chlorite as oxidising agents in vat and sulphur dyeing processes and the use of hypochlorite as stripping agent for decolouring faulty goods or for cleaning dyeing machines (e.g. before subsequent lighter-coloured dyeing) may produce AOX emissions. However, only hypochlorite and elemental-chlorine-containing compounds (e.g. certain chlorite products that contain Cl_2 or use chlorine as activator for formation of chlorine dioxide gas) are likely to give rise to hazardous AOX.

Salt

Salts of various types are used in dyeing processes for different purposes (e.g. to promote level dyeing or increase dye exhaustion). In particular, large amounts of salt are used in cotton batch dyeing processes with reactive dyes. The amount of salt employed is quite significant compared to other classes of dyestuffs, for example direct dyes (Table 2.16) and efforts have been made by dye manufacturers to solve this problem (see Section 4.6.11).

Shade	Dye o.w.f	Amount of salt applied with direct dyes	Amount of salt applied with reactive dyes
Paste/light	<1.5 %	2.5 - 7.5 g/l	30 - 60 g/l
Medium	1.0 - 2.5 %	7.5 - 12.5 g/l	70 - 80 g/l
Dark	>2.5 %	12.5 - 20 g/l	80 - 100 g/l
Source [11, US EPA, 1995]			

Table 2.16: Amount of salt employed in cotton batch dyeing processes with reactive and direct dyes

In addition to the use of salt as a raw material, neutralisation of commonly employed acids and alkalis produces salts as a by-products.

Salts are not removed in conventional waste water treatment systems and they are therefore ultimately discharged in the receiving water. Although the mammalian and aquatic toxicity of the commonly employed salts are very low, in arid or semi-arid regions their large-scale use can produce concentrations above the toxic limit and increase the salinity of the groundwater.

Countries have set emission limits at 2000 ppm or below. River quality standards must also be taken into account.

Carriers

The use of these auxiliaries, which were widely employed in the past, has now been reduced due to ecological and health problems. They are still an issue in dyeing of polyester in blend with wool.

Carriers may already be added to the dyes by manufacturers. In this case textile finishers will have little knowledge of the loads discharged ([4, Tebodin, 1991] and [61, L. Bettens, 1999]).

Carriers (see Section 8.6.7) include a wide group of organic compounds, many of them steam volatile, poorly biodegradable and toxic to humans and aquatic life. However, as the active substances usually have high affinity for the fibre (hydrophobic types), 75 – 90 % are absorbed by the textile and only the emulsifiers and the hydrophilic-type carriers such as phenols and benzoates derivatives are found in the waste water. The carriers that remain on the fibre after dyeing and washing, are partially volatilised during drying and fixing operations and can give rise to air emissions. Traces can still be found on the finished product, thus representing a potential problem for the consumer.

Alternative options are described in Sections 4.6.1 and 4.6.2.

Other auxiliaries of environmental interest

Other substances that may be encountered in the dyeing auxiliaries and that may give rise to water pollution are:

- fatty amine ethoxylates (levelling agent)
- alkylphenol ethoxylates (levelling agent)
- quaternary ammonium compounds (retarders for cationic dyes)
- polyvinylpyrrolidone (levelling agent for vat, sulphur and direct dyes)
- cyanamide-ammonia salt condensation products (auxiliaries for fastness improvement)
- acrylic acid-maleic acid copolymers (dispersing agent)
- ethylenediamine tetraacetate (EDTA) } complexing agents
- diethylenetriaminepentaacetate (DTPA)
- ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP)
- diethylenetriaminepenta(methylenphosphonic acid) (DTPMP)

These are water-soluble hard-to-biodegrade compounds which can pass untransformed or only partially degraded, through waste water treatment systems.

In addition, some of them are toxic (e.g. quaternary amines) or can give rise to metabolites which may affect reproduction in the aquatic environment (APEO).

2.7.8.2 Environmental issues related to the process

Both water and energy consumption in dyeing processes are a function of the dyeing technique, operating practices and the machinery employed.

Batch dyeing processes generally require higher water and energy consumption levels than continuous processes. This is due to a number of different factors.

The higher *liquor ratios* involved in batch dyeing represent one of these factors. As previously mentioned in Section 2.7.2, higher liquor ratios mean not only higher water and energy uses, but also a higher consumption of those chemicals and auxiliaries that are dosed based on the volume of the bath.

Consistently with the quality of the different types of substrates, all equipment manufacturers now can offer machines with reduced liquor ratios. Terms like “low liquor ratio”and “ultra-low liquor ratio” are now commonly used to define the performance/ features of modern machines.

For dyeing fabric in rope form nominal reference values for “*low liquor ratio machines”* are in the range of 1:5 - 1:8 for cotton and correspondingly 1:3 - 1:4 for PES. The liquor ratio can be higher for other types of substrates/fibres.

The term “*Ultra-low liquor ratio*” is used to define machines that can be operated at liquor ratios as low as the minimum volume required to completely wet out the substrate and avoid cavitations of the pumps. This term applies only to machines for dyeing fabric in rope form.

It is important to show the difference between the *nominal* and the *real* liquor ratio. As already stated in Section 2.7.2, the nominal liquor ratio is the liquor ratio at which a machine can be operated when it is loaded at its maximum/ optimal capacity. It is often the case that the machine is underloaded compared to its optimal capacity. This often occurs in commission companies where a high production flexibility is required to serve variable lot sizes according to customer’s demands. Modern machines can still be operated at approximately constant liquor ratio whilst being loaded at a level as low as 60 % of their nominal capacity (or even 30 % of their nominal capacity with yarn dyeing machines – see Section 4.16.19). In this way the same benefits achievable with low liquor ratios can be kept even with reduced loading. It is obvious however, that when a machine is loaded far below its optimal capacity (e.g. below 60 % of its nominal capacity for fabric dyeing machines) the *real liquor ratio* will differ greatly from the nominal liquor ratio. This will result not only inlower environmental performances (higher water, energy and chemicals consumptions), but also in higher operating costs.

In conclusion, the use of low liquor ratio machinery, or selection of the most adequate machine for the size of the lot to be processed, is fundamental to the resultant environmental performance of the process.

Having said that, high energy and water consumption in batch dyeing is not only the result of high liquor ratios.

Another factor to take into consideration is the *discontinuous nature of the batch dyeing operating mode*, especially with regard to operations such as *cooling, heating, washing and rinsing*.

Furthermore, shade matching can be responsible for higher water and energy consumption, especially when dyeing is carried out without the benefit of laboratory instruments. In a manual regime the bulk of the dyestuff is normally applied in the first phase to obtain a shade which is close to that required in the final product. This is followed by a number of matching operations, during which small quantities of dye are applied to achieve the final shade. Shades which are difficult to match may require repeated shade additions with cooling and reheating between each addition [32, ENco, 2001].

Increased energy and water consumption may also be caused by inappropriate *handling techniques* and/or poorly performing *process control systems*. For example, in some cases displacement spillage may occur during immersion of the fibre in the machine, while the potential for overfilling and spillage exists where the machines are only equipped with manual control valves, which fail to control the liquor level and temperature correctly (see also Section 4.1.4).

Continuous and semi-continuous dyeing processes consume less water, but this also means a higher dyestuff concentration in the dye liquor. In discontinuous dyeing the dye concentration varies from 0.1 to 1 g/l, while in continuous processes this value is in the range of 10 to 100 g/l. The residual padding liquor in the pads, pumps and pipes must be discarded when a new colour is started. The discharge of this concentrated effluent can result in a higher pollution load compared with discontinuous dyeing, especially when small lots of material are processed. However, modern continuous dyeing ranges have steadily improved in recent years. The use of small pipes and pumps and small pad-bath troughs help to reduce the amount of concentrated liquor to be discharged. In addition, it is possible to minimise the discard of leftovers, by using automated dosing systems, which meter the dye solution ingredients and deliver the exact amount needed (see also Sections 4.1.3 and 4.6.7 for more detailed information about recent improvements).

In both continuous and batch dyeing processes, final washing and rinsing operations are water-intensive steps that need to be taken into consideration. Washing and rinsing operations actually consume greater quantities of water than dyeing itself (see Sections 4.9.1 and 4.9.2 for water and energy conservation techniques in batch and continuous processing and Sections 4.1.4 and 4.6.19 for equipment optimisation in batch processing).

2.8 Printing

2.8.1 Printing processes

Printing, like dyeing, is a process for applying colour to a substrate. However, instead of colouring the whole substrate (cloth, carpet or yarn) as in dyeing, print colour is applied only to defined areas to obtain the desired pattern. This involves different techniques and differentmachinery with respect to dyeing, but the physical and chemical processes that take place between the dye and the fibre are analogous to dyeing.
A typical printing process involves the following steps:

- colour paste preparation: when printing textiles, the dye or pigment is not in an aqueous liquor, instead, it is usually finely dispersed in a printing paste, in high concentration
- printing: the dye or pigment paste is applied to the substrate using different techniques, which are discussed below
- fixation: immediately after printing, the fabric is dried and then the prints are fixed mainly with steam or hot air (for pigments). Note that intermediate drying is not carried out when printing carpets (too much energy would be needed for removing the highly viscous liquor)
- after-treatment: this final operation consists in washing and drying the fabric (it is not necessary when printing with pigments or with other particular techniques such as transfer printing).

When describing the different printing techniques, a distinction should be made between printing with pigments, which have no affinity for the fibre, and printing with dyes (reactive, vat, disperse, etc.).

2.8.1.1 Printing with pigments

Pigment printing has gained much importance today and for some fibres (e.g. cellulose fibres) is by far the most commonly applied technique. Pigments can be used on almost all types of textile substrates and, thanks to increased performance of modern auxiliaries, it is now possible to obtain high-quality printing using this technique.

Pigment printing pastes contain a thickening agent, a binder and, if necessary, other auxiliaries such as fixing agents, plasticizers, defoamers, etc.

White spirit-based emulsions, used in the past as thickening systems, are used only occasionally today (mainly half-emulsion thickeners). More information regarding the characteristics of the auxiliaries used can be found in Section 8.7.2

After applying the printing paste, the fabric is dried and then the pigment is normally fixed with hot air (depending on the type of binder in the formulation, fixation can also be achieved by storage at 20 °C for a few days). The advantage of pigment printing is that the process can be done without subsequent washing (which, in turn, is needed for most of the other printing techniques).

2.8.1.2 Printing with dyes

Printing paste preparation

The process traditionally starts with the preparation of the paste. Compared to pigment printing, the composition of the pastes is more complex and variable, being determined not by the dye used, but by the printing technique, the substrate, the application and the fixation methods applied.

Apart from the dye, printing pastes contain a thickening agent (see also Section 8.7.1) and various other auxiliaries, which can be classified according to their function as follows:

- oxidising agents (e.g. m-nitrobenzenesulphonate, sodium chlorate, hydrogen peroxide)
- reducing agents (e.g. sodium dithionite, formaldehyde sulphoxylates, thiourea dioxide, tin(II) chloride)
- discharging agents for discharge printing (e.g. anthraquinone)
- substances with a hydrotropic effect, like urea
- dye solubilisers, which are polar organic solvents like glycerine, ethylen glycol, butyl glycol, thiodiglycol, etc.
- resists for reactive resist printing (e.g. sulphonated alkanes)
- defoamers, (e.g. silicon compounds, organic and inorganic esters, aliphatic esters, etc.).

All the necessary ingredients are metered (dosed) and mixed together in a mixing station. Since between 5 and 10 different printing pastes are usually necessary to print a single pattern (in some cases up to 20 different pastes are applied), in order to reduce losses, due to incorrect measurement, the preparation of the pastes is done in automatic stations. In modern plants, with the help of special devices, the exact amount of printing paste required is determined and prepared in continuous mode for each printing position, thus reducing leftovers at the end of the run.

It is common practice in many printing houses to filter the printing pastes before application, using for example a filter cloth. This operation is especially important for thickeners to prevent free particles from blocking the openings of the screens.

Printing (paste application)

After preparation, the paste is applied to specific areas of the textile using one of the following techniques:

- direct printing (which also includes digital and transfer printing)
- discharge printing
- resist printing.

In the case of *direct printing* the dye is applied to specific areas of a pretreated textile substrate, which can be white or pre-dyed (in light colours).

It is possible to speak of *discharge printing*, if in the fixation process that follows the application of the printing paste there is local destruction of a dye applied previously. If the etched (discharge), previously dyed area becomes white, then the process is called *white discharge*. If, on the contrary, a coloured pattern has to be obtained in the etched area after the destruction of the previously applied dye, then the process is called *coloured discharge*. In this case the printing paste must contain a reduction-resistant dye along with the chemicals needed to destroy the previous one. As a result the pre-dyed background is destroyed according to a pattern and the dye, which is resistant to reduction, takes its place.

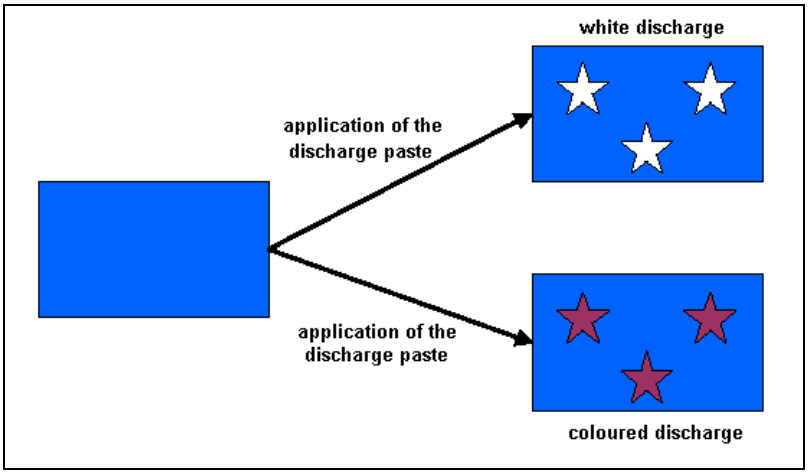


Figure 2.15: Schematic representation of discharge printing [63, GuT/ ECA, 2000]

In the case of *resist printing*, a special printing paste (called "resist") is printed onto certain areas of the fabric to prevent dye fixation. In the case of *physical resist* the material is printed with a difficult-to-wet resin that inhibits the penetration of a dye applied in a second stage. On the other hand, with a *chemical resist*, dye fixation is prevented by a chemical reaction. Depending on the way the process is carried out, one can speak of pre-printing, intermediate or over-printing resists. One common procedure is the wet-on-wet process in which the resist paste is initially printed, then the material is overprinted with full cover screen and finally fixed and

washed. Over-printing resists can be applied only if the dye, already present in the previously dyed and dried fabric, is still in its unfixed form, as in the case of developing dyes.

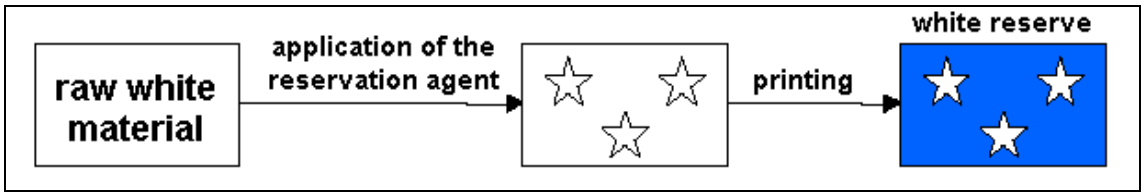


Figure 2.16: Schematic representation of resist printing
[63, GuT/ ECA, 2000]

The difference between *transfer printing* and the techniques described earlier is that with this technique the surface of the fabric is not directly printed. Instead, the pattern is first created on an intermediate carrier (e.g. paper) using selected disperse dyes and then it is transferred from there to the fabric. The dye is usually fixed by placing the printed paper in contact with the fabric into a thermal pressure system. Under the influence of the heat the dye sublimates and diffuses from the carrier into the fibre of the textile substrate. There is no need for further treatment such as steaming, washing, etc. This technique is applied for polyester, polyamide and some acrylic fibres, using selected disperse dyestuffs according to the specific type of fibre.

Fixation

After printing, the fabric is dried. Water evaporation leads to an increase in dye concentration and at the same time prevents the colours from smearing when the fabric is transported over the guide rollers. At this stage the dye is not yet fixed.

The aim of the subsequent fixation step is to transport as much as possible of the dye, which is retained by the thickener, into the fibres. This is especially important with dyes, such as vat dyes, for example, that are printed in the insoluble form and are converted into the corresponding soluble state only after reaction with the reducing agents during the fixation process.

Fixation is usually carried out with steam. Water vapour condenses on the printed material, swells up the thickener, heats the print and provides the necessary transport medium for the diffusion of the dye. The distribution of the dye between fibre and thickener is an important factor in determining the fixation degree of the dye, which is called the "retaining power" of the thickener. The thickener, in fact, is often composed of polysaccharides and therefore competes with cellulose in retaining the dye. This is the main reason why the fixation rate of a given dye is 10 % lower in printing than in dyeing.

After-treatment

The last step of the printing process consists in washing and drying the fabric. When printing with insoluble dyes such as vat dyes this operation also serves as a means to re-convert the dye to the original oxidised state. In this case, after an initial rinsing with cold water, the printed material is treated with hydrogen peroxide. The process is completed with a soap treatment with sodium carbonate at the boiling point.

As already explained, washing is not necessary with pigment printing and transfer printing. This holds for any dyeing/ printing system where thickeners are not needed and where the dyestuff is (nearly) completely fixed (e.g. printing carpet tiles with digital jet printing techniques, see Section 4.7.8)

Ancillary operations

At the end of each batch and at each colour change various cleaning operations are carried out:

- the rubber belt, to which the fabric is glued during printing (see description below), is cleaned in continuous mode with water to remove excess adhesive and printing paste. Some machines are equipped with water re-circulation systems
- the printing gears (all systems responsible for feeding and applying the paste to the substrate) are cleaned by first removing as much as possible of the paste residues and then rinsing with water. In some companies the paste residues are directed back to the appropriate printing paste batch containers for re-use
- the remaining paste in the containers, in which the paste is prepared (paste vats), are in general previously cleaned up by means of sucking systems before being washed out with water. The residual printing paste collected in this manner is then disposed of.

2.8.2 Printing technology

A variety of different machines can be used for printing fabrics. The most commonly used are described below.

Flat-screen printing

Flat-screen and rotary-screen printing are both characterised by the fact that the printing paste is transferred to the fabric through openings in specially designed screens. The openings on each screen correspond to a pattern and when the printing paste is forced through by means of a squeegee, the desired pattern is reproduced on the fabric. A separate screen is made for each colour in the pattern.

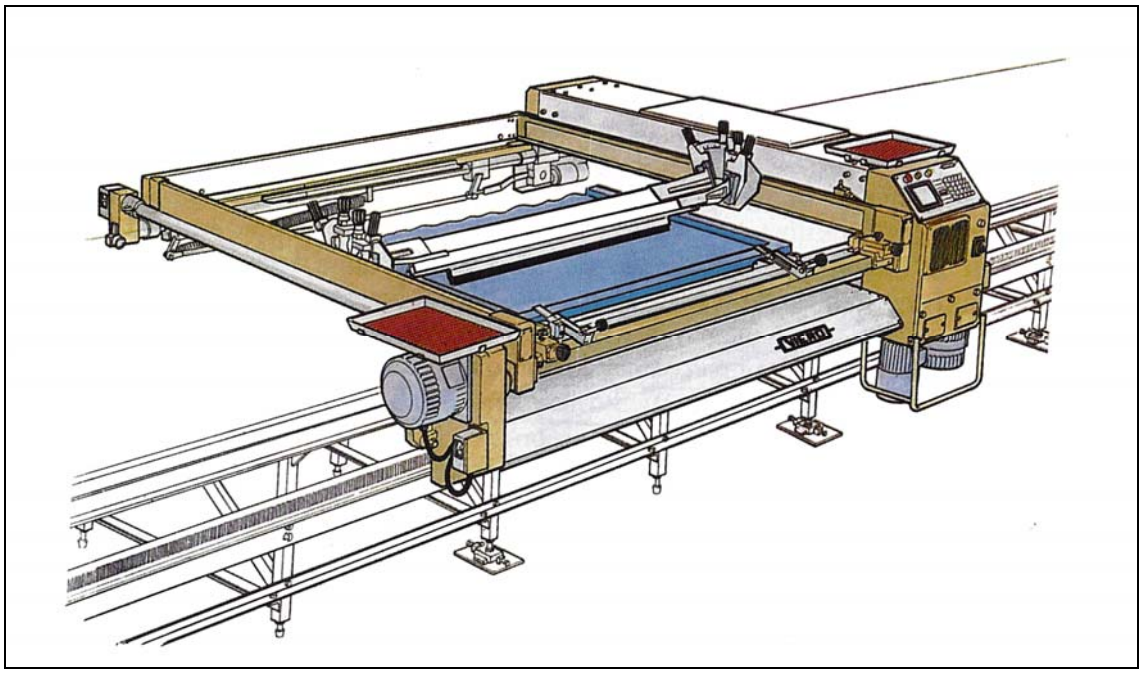


Figure 2.17: Screen printing with automatic squeegee system
[69, Corbani, 1994]

Flat-screen printing machines can be manual, semi-automatic or completely automatic. One type of machine, which is still commonly found in printing houses, can be described as follows. The fabric is first glued to a moving endless belt. A stationary screen at the front of the machine, is lowered onto the area that has to be printed and the printing paste is wiped with a

squeegee. Afterwards the belt, with the fabric glued on it, is advanced to the pattern-repeat point and the screen is lowered again. The printed fabric moves forward step by step and passes through a dryer. The machine prints only one colour at a time. When the first colour is printed on the whole length of the fabric, the dried fabric is ready for the second cycle and so on until the pattern is completed.

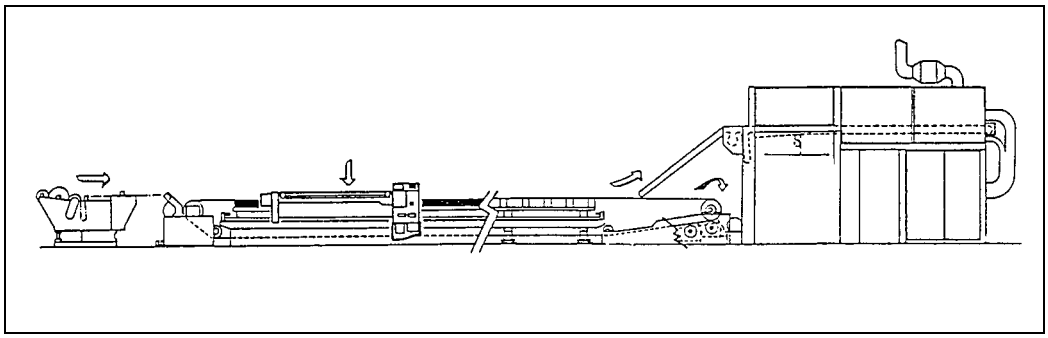


Figure 2.18: Representation of a flat-screen printing machine

In other fully mechanised machines all the colours are printed at the same time. A number of stationary screens (from 8 to 12, but some machines are equipped with up to 24 different screens) are placed along the printing machine. The screens are simultaneously lifted, while the textile, which is glued to a moving endless rubber belt, is advanced to the pattern-repeat point. Then the screens are lowered again and the paste is squeezed through the screens onto the fabric. The printed material moves forward one frame at each application and as it leaves the last frame it is finally dried and it is ready for fixation.

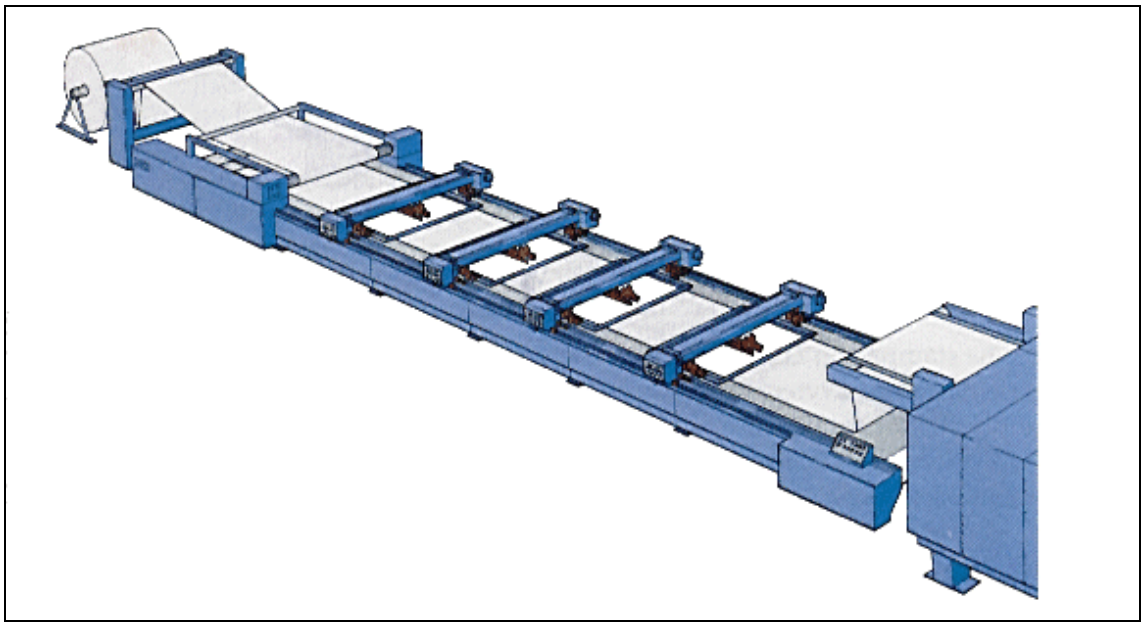


Figure 2.19: Representation of "Mechanised screen printing machine with stationary screens mounted in a frame"
[69, Corbani, 1994]

In both machines the continuous rubber belt, after pulling away the fabric, is moved downward in continuous mode over a guide roller and washed with water and rotating brushes to remove the printing paste residues and the glue, if necessary. After this, the belt is sent back to the gluing device. In some cases the glue is applied in liquid form by a squeegee, while in other machines the belts are pre-coated with thermoplastic glues. In this case the textile is heated and

then it is squeezed by a roller or simply pressed against the rubber-coated belt, causing the glue to soften and instantly adhere.

After printing, the screens and the application system are washed out. It is common practice to squeeze the colour from the screens back into the printing paste mixing containers before washing them.

Rotary-screen printing

Rotary-screen printing machines use the same principle described earlier, but instead of flat screens, the colour is transferred to the fabric through lightweight metal foil screens, which are made in the form of cylinder rollers. The fabric moves along in continuous mode under a set of cylinder screens while at each position the print paste is automatically fed to the inside of the screen from a tank and is then pressed through onto the fabric. A separate cylinder roller is required for each colour in the design.

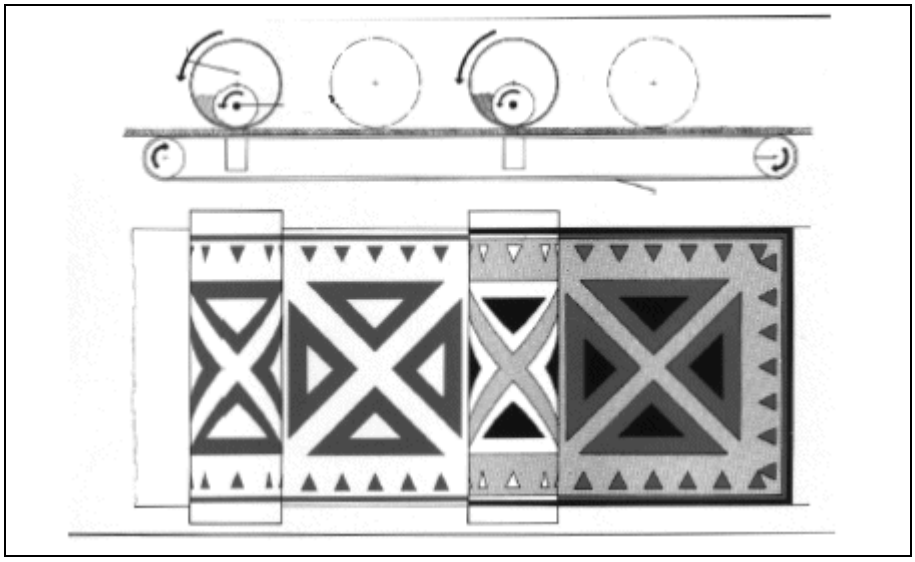


Figure 2.20: Representation of the rotary-screen printing process
[63, GuT/ ECA, 2000]

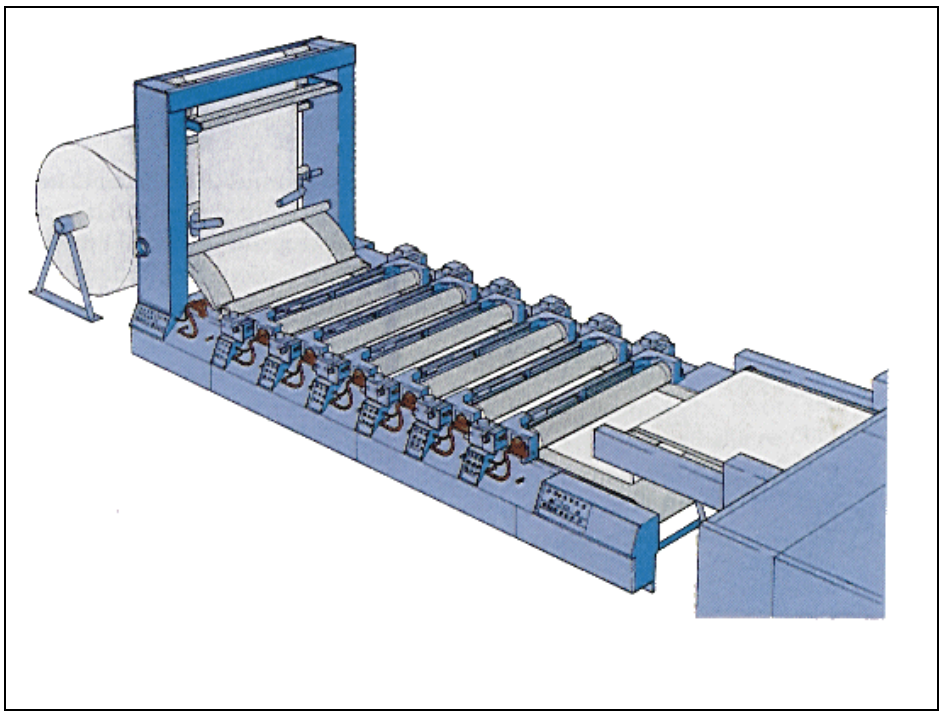


Figure 2.21: Representation of a rotary-screen printing machine [69, Corbani, 1994]

A conventional paste feeding system for rotary-screen printing machines is represented in Figure 2.22. A suction pipe leads from the paste vat to a pump, from where a printing hose leads to the squeegee (dye pipe with squeegee). From here the paste is directed inside the cylinder roller. The fill volume of this so-called printing paste input system is quite high and as a consequence the amount of paste residue that has to be removed at each colour change is also fairly significant. Various systems have been introduced in order to lower the volume configuration of this equipment, which also reduces the amount of such wastes (see Section 4.7.4). Another possibility, which has also already been implemented in some companies, is to recover and re-use these residues for making up new recipes (see Sections 4.7.5 and 4.7.6).

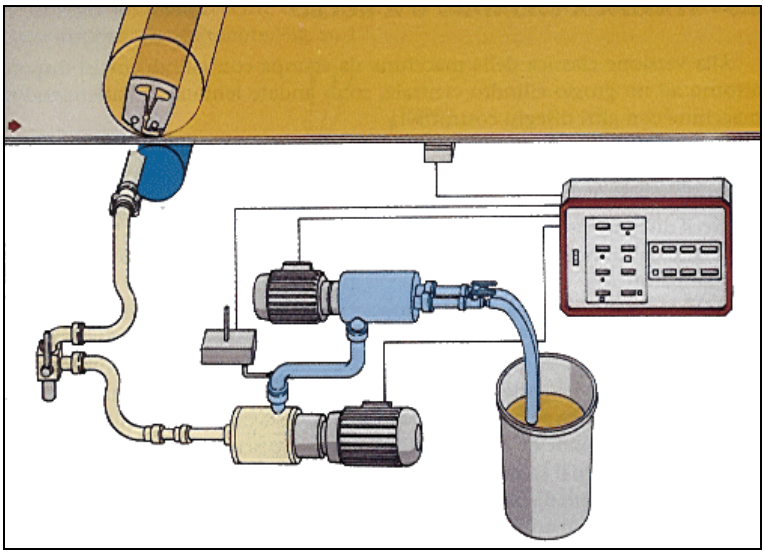


Figure 2.22: Printing-paste feeding system for a rotary-screen printing machine [69, Corbani, 1994]

Rotary-screen printing machines are equipped with both gluing and washing devices analogous to those described earlier for flat-screen printing. The belt is washed in order to remove the residues of paste and adhesive. Not only the belt, but also the screens and the paste input systems (hoses, pipes, pumps, squeegees, etc.) have to be cleaned up at each colour change.

Roller printing

In roller printing, the print paste is supplied from reservoirs to rotating copper rollers, which are engraved with the desired design. These rollers contact a main cylinder roller that transports the fabric. By contacting the rollers and the fabric the design is transferred to the fabric. As many as 16 rollers can be available per print machine, each roller imprints one repeat of the design. As the roller spins, a doctor blade in continuous mode scrapes the excess of paste back to the colour trough. At the end of each batch the paste reservoirs are manually emptied into appropriate printing paste batch containers and squeezed out. The belt and the printing gear (roller brushes or doctor blades, squeegees and ladles) are cleaned up with water.

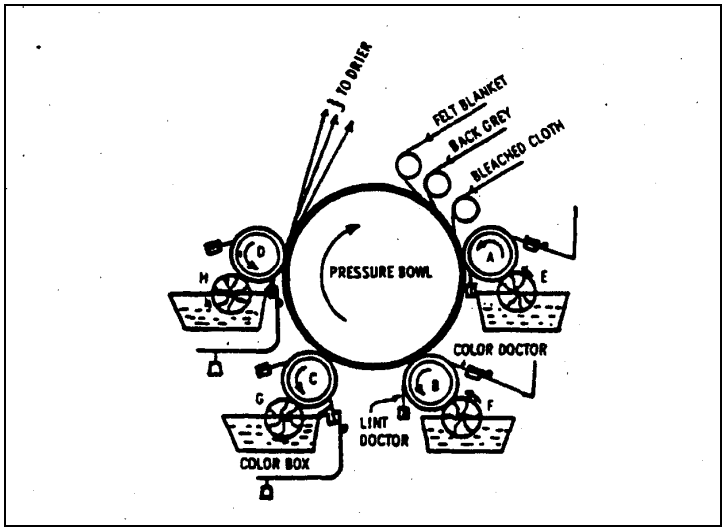


Figure 2.23: Roller printing machine
[4, Tebodin, 1991]

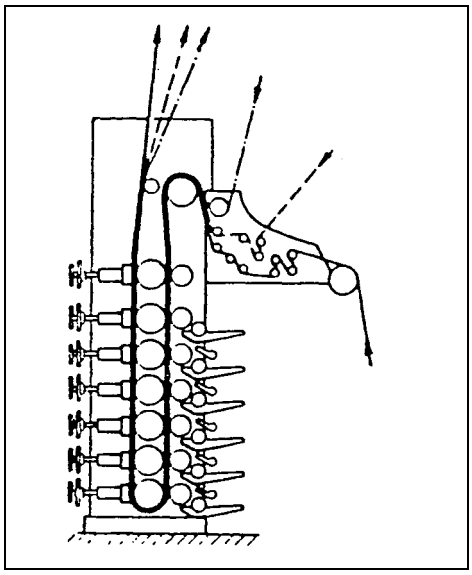


Figure 2.24: More recent example of roller printing machine
[7, UBA, 1994]

Jet printing

Jet printing is a non-contact application system originally developed for printing carpets, but now increasingly used in the textile sector.

The first commercial jet printing machine for carpets was the Elektrocolor, followed by the first Millitron machine. In the Millitron printing system, the injection of the dye into the substrate is accomplished by switching on and off a dye jet by means of a controlled air stream. As the carpet moves along, no parts of the machine are in contact with the face of the substrate. Air streams are used to keep continuously flowing dye jets, deflected into a catcher or drain tray. This dye is drained back to the surge tank, filtered and re-circulated. When a jet is requested to fire, the air jet is momentarily switched off, allowing the correct amount of dye to be injected into the textile substrate. The dye is supplied in continuous mode to the main storage tank to compensate for the amount of dye consumed.

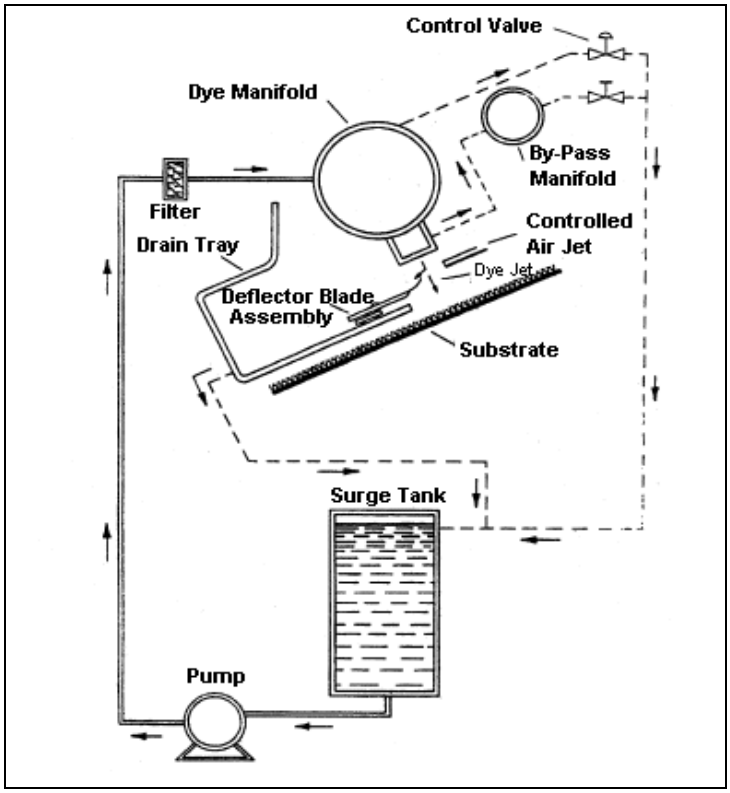


Figure 2.25: Schematic representation of the Millitron system
[63, GuT/ ECA, 2000]

Spray printing systems and first generation jet printing methods cannot be controlled to produce a pre-specified pattern. Thus the equipment must first be employed to produce a wide range of effects and only then can selections be made from these by the designer or marketing staff.

An early improvement was made by the first digital carpet printers (Chromotronic and Titan by Zimmer and Tybar Engineering, respectively). These machines are based on the so-called “drop on demand principle”, namely the use of switchable electromagnetic valves placed in the dye liquor feed tubes to allow the jetting of discrete drops of dye liquor in a predetermined sequence according to the desired pattern.

In these machines, although the amount of dye applied can be digitally controlled at each point of the substrate, further penetration of the dye into the substrate is still dependent on capillary

action of the fibre and fibre surface wetting forces. This can lead to problems of reproducibility (e.g. when the substrate is too wet) and means that it is still necessary to use thickeners to control the rheology of the dye liquor.

The latest improvement in jet printing of carpet and bulky fabrics is now represented by machines in which the colour is injected with surgical precision deep into the face of the fabric without any machine parts touching the substrate. Here, the control of the quantity of liquor applied to the substrate (which may vary for example from lightweight articles to heavy quality fabrics) is achieved by varying not only the "firing time" but also the pumping pressure.

This system can be likened to an "injection dyeing" process. The name "injection dyeing" is used as a commercial name to define the technology applied on the latest Milliken's Millitron machine. Another digital jet printing machine commercially available is Zimmer's Chromojet. In the Chromojet system, the printing head is equipped with 512 nozzles. These are magnetically controlled and can open and close up to 400 times a second (see also Section 4.7.8).

The carpet is accumulated into a J-box, and is then steamed and brushed. When it reaches the printing table it is stopped. The jets are mounted on a sliding frame that can itself be moved in the direction of the warp while the carpet remains stationary during the printing process.

Ink-jet printing is another digital printing technique with its origins in paper printing technology that is now also increasingly used in the textile industry. In ink-jet printing, colour is applied to the surface of the substrate without variation in firing time, pressure or velocity. For this reason it can only be applied for flat light fabrics, especially silk (see also Section 4.7.9).

The TAK printing system can still be found in the carpet industry. With this technique irregular patterns can be produced. The carpet, previously dyed with a ground shade, is provided with coloured spots through dripping. The size and the frequency of the coloured spots can be varied by adjusting the overflow groove placed along the carpet width.

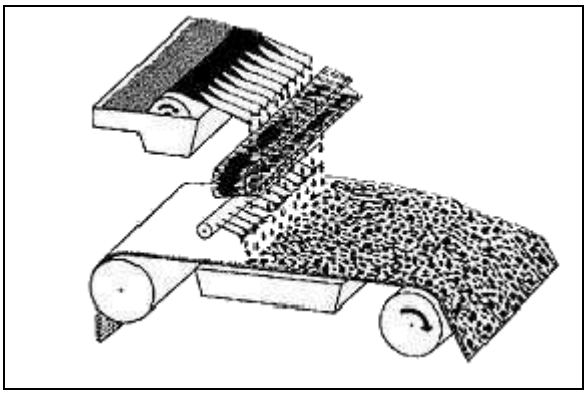


Figure 2.26: Schematic representation of the TAK system [63, GuT/ ECA, 2000]

2.8.3 Environmental issues

Emission sources typical of printing processes are:

- printing paste residues
- waste water from wash-off and cleaning operations
- volatile organic compounds from drying and fixing.

Printing paste residues

Printing paste residues are produced for different reasons during the printing process and the amount can be particularly relevant (Section 3.3.3.5.5 provides information about consumption and emission levels). Two main causes are, for example, incorrect measurements and the common practice of preparing excess paste to prevent a shortfall.

Moreover, at each colour change, printing equipment and containers (dippers, mixers, homogenizers, drums, screens, stirrers, squeegees, etc.) have to be cleaned up. Print pastes adhere to every implement due to their high viscosity and it is common practice to use dry capture systems to remove them before rinsing with water. In this way these residues can at least be disposed of in segregated form, thus minimising water contamination.

Another significant, but often forgotten source of printing paste residues is the preparation of sample patterns. Sometimes they are produced on series production machines, which means high specific amounts of residues produced.

There are techniques available that can help to reduce paste residues (see Section 4.7.4) and techniques for recovery/re-use of the surplus paste (see Sections 4.7.5 and 4.7.6). Their success is, however, limited due to a number of inherent technological deficiencies of analogue printing technology. Most of these deficiencies are related to the analogue transfer of the pattern, the unavoidable contact between the surface of the substrate and the applicator (screen) and the need for thickeners in the formulation (paste rheology), which limits the ultimate potential for paste re-use. Digital printing offers a solution to these problems (see Sections 4.7.8 and 4.7.9).

Waste water from wash-off and cleaning operations

Waste water in printing processes is generated primarily from final washing of the fabric after fixation, cleaning of application systems in the printing machines, cleaning of colour kitchen equipment and cleaning of belts.

Waste water from cleaning-up operations accounts for a large share of the total pollution load, even more than water from wash-off operations.

Emission loads to water are mainly attributable to dyestuff printing processes because in the case of pigment printing, although considerable amounts of waste water arise from cleaning operations, pigments are completely fixed on the fibre without need for washing-off.

Pollutants that are likely to be encountered in waste water are listed in the table below.

Pollutant	Source	Remarks
Organic dyestuff	Unfixed dye	The related environmental problems depend on the type of dyestuff concerned (these are discussed in Section 9)
Urea	Hydrotropic agent	High levels of nitrogen contribute to eutrophication
Ammonia	In pigment printing pastes	High levels of nitrogen contribute to eutrophication
Sulphates and sulphites	Reducing agents by-products	Sulphites are toxic to aquatic life and sulphates may cause corrosion problems when concentration is >500 mg/l
Polysaccharides	Thickeners	High COD, but easily biodegradable
CMC derivatives	Thickeners	Hardly biodegradable and hardly bioeliminable
Polyacrylates	Thickeners Binder in pigment printing	Hardly biodegradable, but >70 % bioeliminable (OECD 302B test method)
Glycerin and polyols	Anti-freeze additives in dye formulation Solubilising agents in printing pastes	
m-nitrobenzene sulphonate and its corresponding amino derivative	In discharge printing of vat dyes as oxidising agent In direct printing with reactive dyes inhibits chemical reduction of the dyes	Hardly biodegradable and water-soluble
Polyvinyl alcohol	Blanket adhesive	Hardly biodegradable, but >90 % bioeliminable (OECD 302B test method)
Multiple-substituted aromatic amines	Reductive cleavage of azo dyestuff in discharge printing	Hardly biodegradable and hardly bioeliminable
Mineral oils / aliphatic hydrocarbons	Printing paste thickeners (half-emulsion pigment printing pastes are still occasionally used)	Aliphatic alcohols and hydrocarbons are readily biodegradable Aromatic hydrocarbons are hardly biodegradable and hardly bioeliminable

Table 2.17: Pollutants that are more likely to be encountered in waste water from printing processes

Volatile organic compounds from drying and fixing

Drying and fixing are another important emission source in printing processes. The following pollutants may be encountered in the exhaust air [179, UBA, 2001]:

- aliphatic hydrocarbons (C_{10}-C_{20}) from binders
- monomers such as acrylates, vinylacetates, styrene, acrylonitrile, acrylamide, butadiene
- methanol from fixation agents
- other alcohols, esters, polyglycols from emulsifiers
- formaldehyde from fixation agents
- ammonia (from urea decomposition and from ammonia present, for example, in pigment printing pastes)
- N-methylpyrrolidone from emulsifiers
- phosphoric acid esters
- phenylcyclohexene from thickeners and binders.

A more comprehensive list of pollutants potentially present in the exhaust air from heat treatment after printing, with an indication of the potential source, is given in Section 12.

2.9 Finishing (functional finishing)

2.9.1 Finishing processes

The term "finishing" covers all those treatments that serve to impart to the textile the desired end-use properties. These can include properties relating to visual effect, handle and special characteristics such as waterproofing and non-flammability.

Finishing may involve mechanical/physical and chemical treatments. Moreover, among chemical treatments one can further distinguish between treatments that involve a chemical reaction of the finishing agent with the fibre and chemical treatments where this is not necessary (e.g. softening treatments).

Some finishing treatments are more typical for certain types of fibre (for example, easy-care finishes for cotton, antistatic treatment for synthetic fibres and mothproofing and anti-felt treatments for wool). Other finishes have more general application (e.g. softening).

In this document particular attention is given to chemical finishes because these are the processes with the most significant polluting potential.

In the case of fabric (including carpets in piece form), the finishing treatment often takes place as a separate operation after dyeing. However, this is not a rule: in carpets, for example, mothproofing can be carried out during dyeing and, in pigment dyeing, resin finishing and pigment dyeing are combined in the same step by applying the pigment and the film-forming polymer in the dyeing liquor.

In more than 80 % of cases, the finishing liquor, in the form of an aqueous solution/dispersion, is applied by means of padding techniques. The dry fabric is passed through the finishing bath containing all the required ingredients, and is then passed between rollers to squeeze out as much as possible of the treating solution before being dried and finally cured. Washing as final step, tends to be avoided unless absolutely necessary.

In order to reduce the pick-up, other so-called minimum application techniques are gaining importance. These are topical application methods like:

- kiss-roll (or slop-padding) application (the textile is wetted by means of a roller, which is immersed in a trough and which applies a controlled amount of liquor on only one side of the textile)
- spray application
- foam application.

In the case of foulard application the pick-up is approximately 70 %, while with minimum application systems this can be about 30 %. In the minimum application techniques, however, the liquors are more concentrated by a factor of 2 to 3 in order to allow the same amount of active ingredient to be applied.

In the wool yarn carpet sector the functional finishes are applied to the yarn or to the loose fibre either during the dyeing process or in the subsequent rinsing or finishing bath.

Apart from particular cases where there are problems of incompatibility between the different auxiliaries, both with padding and long liquor application techniques (batch processes), all the finishing agents necessary to give the textile material the desired properties are applied in a single bath rather than in different steps.

2.9.2 Chemical finishing treatments

2.9.2.1 Easy-care treatments

Easy-care finishings are applied to cellulose-containing fibres to impart characteristics such as easy-to-wash, creasing resistance during wash and wear, no ironing or minimum ironing. These properties are now required for cellulose fibres to allow them to compete with synthetic fibres such as polyamide and polyester.

Easy-care recipes consist of various ingredients:
- cross-linking agent
- catalyst
- additives (softeners, hand builder most commonly, but also water-repellents, hydrophilizing agents, etc.)
- surfactants as wetting agent.

Information about the typical substances used can be found in Section 8.8.1. In the easy-care process the fabric, after being padded, is dried in open-width in a stenter frame and is finally cured. The most common curing method is the dry cross-linking process, in which the fabric is cured in a dry state in a curing apparatus or on the stenter immediately after drying.

2.9.2.2 Water-repellent treatments (hydrophobic treatments)

Water-repellent treatments are applied to fabrics for which waterproofing properties are required but which also need air and water-vapour permeability.

This may be obtained by:
- precipitation of hydrophobic substances such as paraffin emulsions together with aluminium salts (e.g. wax-based repellents)
- chemical transformation of the surface of the fibre by addition of polymers that form a cross-linked water-repellent film (e.g. silicone repellents, resin-based repellents, fluorochemical repellents).

The characteristics of the substances used as water-repellents are described in Section 8.8.5.

2.9.2.3 Softening treatments

Softeners are used not only in finishing processes, but also in batch dyeing processes, where they are applied in the dyeing baths or in the subsequent washing baths.

The application of softening agents does not involve curing processes. In continuous or semi-continuous processes the impregnated fabric is dried in the stenter frame.

The substances used as softening agents are described in Section 8.8.6.

2.9.2.4 Flame-retardant treatments

Flame-retardant finishing has become more and more important and is compulsory for some articles. Flame-retardant treatments should protect the fibre from burning, without modifying the handle, the colour or the look of the fabric.

They are generally applied to cotton and synthetic fibres (e.g. they are important in the furniture sector for upholstery fabric). In some specific cases, in particular in the carpet sector (e.g. contract market, aviation), they can also be required for wool, even though this fibre is already inherently flame resistant.

Flame-retardant properties are achieved by the application of a wide range of chemicals, which either react with the textile or are used as additives. Substances that are usually used as flame-retardant finishing treatments are described in Section 8.8.4.

There are other approaches available to produce textile products with flame-retardant properties including:

- the addition of specific chemicals in the spinning solution during fibre manufacturing
- the development of modified fibres with inherent flame-retardant properties
- back-coating of finished textile-covered articles (e.g furniture, matresses), whereby a fire-resistant layer is attached to one side of the finished textile.

2.9.2.5 Antistatic treatments

The process consists in treating the fabric with hygroscopic substances (antistatic agents) which increase the electrical conductivity of the fibre, thus avoiding the accumulation of electrostatic charge.

These finishing treatments are very common for synthetic fibres, but they are also applied to wool in the carpet sector for floorcoverings that have to be used in static-sensitive environments.

The substances commonly used as antistatic agents are described in Section 8.8.3.

2.9.2.6 Mothproofing treatments

The mothproofing of wool and wool-blends is mainly restricted to the production of textile floorcoverings, but some high-risk apparel is also treated (for example military uniforms). For apparel application, mothproofing is usually carried out in dyeing. Floorcoverings may be mothproofed at different stages of the production processes, such as during raw wool scouring, spinning, yarn scouring, dyeing, finishing or later in the backing line.

The biocides used in the mothproofing treatments are described in Section 8.8.2.

2.9.2.7 Bactericidal and fungicidal treatments

These finishes may be applied to chemicals (to preserve auxiliaries and dye formulations) and to apparel, for example in odour suppressant for socks and for the treatment of floorcoverings for the healthcare sector and to provide anti dust-mite finishes. Close analysis shows that more and more textile products (clothing and underwear) are being treated with anti-microbial agents.

The products used are biocides: they are mentioned in Section 8.8.2.

2.9.2.8 Anti-felt treatments

Anti-felt finishing is applied in order to provide anti-felt properties to the good. This will prevent shrinking of the finished product when it is repetitively washed in a laundry machine.

Two treatments, which are also complementary, are applied:

- oxidising treatment (subtractive treatment)
- treatment with resins (additive treatment).

These treatments can be applied at any stage of the process and on all different make-ups. They are most commonly applied on combed tops for specific end-products (e.g. underwear).

Oxidising treatments

In the oxidising treatment the specific chemicals used attack the scales of the cuticles and chemically change the external structure of the fibre.

This treatment has traditionally been carried out using one of the following chlorine-releasing agents:

- sodium hypochlorite
- sodium salt dichloroisocyanurate
- active chlorine (no longer used).

The oldest process is the one using sodium hypochlorite. However, since the development of active chlorine is difficult to control, wool fibre characteristics can be deeply changed, also giving irregular results. Dichloroisocyanurate is more advantageous here because it has the ability to release chlorine gradually, thereby reducing the risk of fibre damage.

The process with dichloroisocyanurate (Basolan process licensed by BASF) consists in impregnating the material in a bath (35˚C) containing the oxidant, sodium sulphate and an auxiliary (surfactant). After 20 - 30 min the material is rinsed, then it is submitted to an anti-chlorine treatment with 2 – 3 % of sodium bisulphite and rinsed again.

All these chlorine-based agents have recently encountered restrictions because they react with components and impurities (soluble or converted into soluble substances) in the wool, to form absorbable organic chlorine compounds (AOX).

Alternative oxidising treatments have therefore been developed. In particular, peroxysulphate, permanganate, enzymes and corona discharge come into consideration. However, the only alternative to chlorine-based agents readily available today is peroxysulphate.

The process with peroxysulphate compounds is quite similar to the chlorine treatment, but does not involve the use of chlorine and does not generate chloroamines. The material is treated with the oxidising agent in acid liquor at room temperature until the active oxygen has been largely consumed.

Both with chlorine-based agents and peroxysulphate, sodium sulphite is then added as an anti-oxidant to the same liquor at slightly alkaline pH. This is a reductive aftertreatment to avoid damage and yellowing of the wool fibre at alkaline pH.

The goods are subsequently rinsed. If necessary, they are treated with a polymer (see treatments with resins below).

Treatments with resins (additive processes)

In additive processes, polymers are applied to the surface of the fibre with the aim of covering the scales with a "film". However, this treatment must be regarded as a pseudo felt-free finishing process, as it is not the felting propensity that is reduced, but merely the effect thereof.

The polymer must have a high substantivity for wool. Cationic polymers are the most suitable for this treatment because, after the previous oxidative and reductive pretreatment, the wool surface becomes anionic.

The polymer may be, in some case, sufficiently effective on its own to make pretreatment unnecessary. However, the combination of subtractive and additive processes has the greatest technical effect.

Combined treatments: Hercosett process

The oldest combination process is the so called Hercosett process (by C.S.I.R.O), which consists in chlorine pretreatment followed by application of a polyamide-epichloridrine resin.

Whilst the Hercosett process can be carried out in batch or continuous mode, the latter is predominant nowadays.

The continuous process consists of the following steps (see Figure 2.27):
1. chlorine treatment in acid medium (using chlorine gas or sodium hypochlorite)
2. reduction of chlorine using sulphite in the same bath
3. rinsing
4. neutralisation with sodium carbonate
5. rinsing
6. resin application
7. softener application
8. drying and polymerisation.

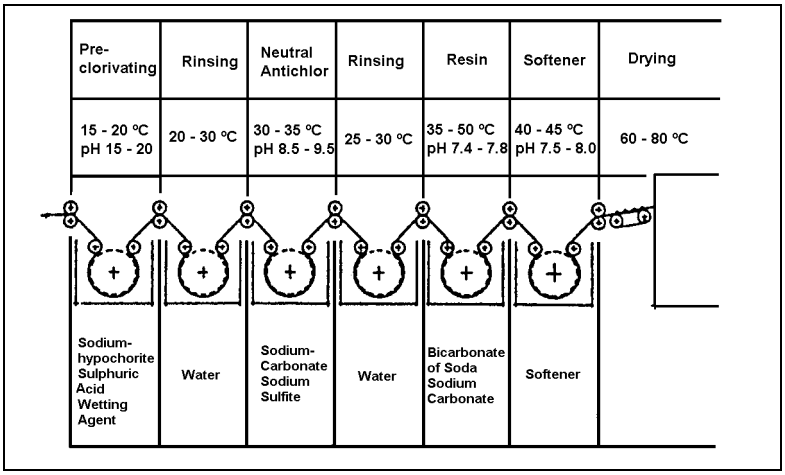


Figure 2.27: Schematic representation of the Hercosett process
[7, UBA, 1994]

The Hercosett process has been widely used for years as anti-felt finishing of wool in different states (loose fibre, combed top, yarn, knitted and woven fabric) due to its low cost and high quality effects. However, the effluent shows high concentrations of COD and AOX. The formation of AOX is attributable not only to the oxidant, but also to the resin. In fact, the typical resin applied in the Hercosett process is a cationic polyamide whose manufacturing process involves the use of epichloridrine, which is another source of the chlorinated hydrocarbons in the effluent.

Alternative resins have been developed, based on polyethers, cationic aminopolysiloxanes, synergic mixtures of polyurethanes and polydimethylsiloxanes, but they all have some limitations concerning their applicability.

New processes have also been developed, but so far the results achieved with the Hercosett process cannot be fully matched by any alternative, which is why it is still the preferred process particularly for treatments such as the anti-felt finishing of combed tops.

2.9.3 Environmental issues

Among textile finishing processes, the chemical ones are those that are more significant from the point of view of the emissions generated. As in dyeing, the emissions are quite different between continuous and discontinuous processes. Therefore this distinction will be used in the

discussion of the main environmental issues associated with finishing. Anti-felt treatments represent a peculiar type of finishing both in terms of applied techniques and emissions. The environmental issues related to this process are therefore discussed in Section 2.9.2.8 together with the description of the process itself.

Environmental issues associated with continuous finishing processes

With some exceptions (e.g. application of phosphor-organic flame-retardant), continuous finishing processes do not require washing operations after curing. This means that the possible emissions of water pollution relevance are restricted to the system losses and to the water used to clean all the equipment. In a conventional foulard, potential system losses at the end of each batch are:

- the residual liquor in the chassis
- the residual liquor in the pipes
- the leftovers in the batch storage container from which the finishing formulation is fed to the chassis.

Normally these losses are in the range of 1 – 5 %, based on the total amount of liquor consumed; it is also in the finisher's interest not to pour away expensive auxiliaries. However, in some cases, within small commission finishers, losses up to 35 or even 50 % may be observed. This depends on the application system (e.g. size of foulard chassis) and the size of the lots to be finished. In this respect, with application techniques such as spraying, foam and slop-padding (to a lower extent due to high residues in the system) system-losses are much lower in terms of volume (although more concentrated in terms of active substance).

Residues of concentrated liquors are re-used, if the finishing auxiliaries applied show sufficient stability, or otherwise disposed of separately as waste destined to incineration. However, too often these liquors are drained and mixed with other effluents.

Although the volumes involved are quite small when compared with the overall waste water volume produced by a textile mill, the concentration levels are very high, with active substances contents in the range of 5 – 25 % and COD of 10 to 200 g/litre. In the case of commission finishing mills working mainly on short batches, the system losses can make up a considerable amount of the overall organic load. In addition, many substances are difficult to biodegrade or are not biodegradable at all and sometimes they are also toxic (e.g. biocides have a very low COD, but are highly toxic).

The range of pollutants that can be found in the waste water varies widely depending on the type of finish applied. The typical pollutants and the environmental concerns associated with the use of the most common finishing agents are discussed in Section 8.8. In particular, the release of the following substances in the environment gives rise to significant concerns:

- ethylene urea and melamine derivatives in their “not cross-linked form” (cross-linking agents in easy-care finishes)
- organo-phosphorous and polybrominated organic compounds (flame retardant agents)
- polysiloxanes and derivatives (softening agents)
- alkyphosphates and alkyletherphosphates (antistatic agents)
- fluorochemical repellents.

In the drying and curing operation air emissions are produced due to the volatility of the active substances themselves as well as that of their constituents (e.g. monomers, oligomers, impurities and decomposition by-products). Furthermore air emissions (sometimes accompanied by odours) are associated with the residues of preparations and fabric carry-over from upstream processes (for example, polychlorinated dioxins/furans may arise from the thermal treatment of textiles that have been previously treated with chlorinated carriers or perchloroethylene).

The emission loads depend on the drying or curing temperature, the quantity of volatile substances in the finishing liquor, the substrate and the potential reagents in the formulation. The range of pollutants is very wide and depends on the active substances present in the formulation and again on the curing and drying parameters. In most cases, however, the emissions produced by the single components of the finishing recipes are additive. As a result, the total amount of organic emissions in the exhaust air (total organic carbon and specific problematic compounds such as carcinogenic and toxic substances) can easily be calculated by means of emission factors given for the finishing recipes by manufacturers (see also Section 4.3.2). Note however, that Germany is the only Member State where there is a fully developed system in which the manufacturers provide the finisher with such information on the products supplied.

Another important factor to consider regarding air emissions is that the directly heated (methane, propane, butane) stenters themselves may produce relevant emissions (non-combusted organic compounds, CO, NO_x, formaldehyde). Emissions, for example, of formaldehyde up to 300 g/h (2 - 60 mg/m^3) have been observed in some cases, which were attributable to inefficient combustion of the gas in the stenter frame [179, UBA, 2001]. It is therefore obvious – when speaking about air emissions – that the environmental benefit obtained with the use of formaldehyde-free finishing recipes is totally lost if the burners in the stenter frames are poorly adjusted and produce high formaldehyde emissions.

The active substances in the most common finishing agents and the possible associated air emissions are discussed in Section 8.8. Moreover a more comprehensive list of pollutants that can be found in the exhaust air from heat treatments in general, is reported in Section 12.

Environmental issues associated with discontinuous processes

The application of functional finishes in long liquor by means of batch processes is used mainly in yarn finishing and in the wool carpet yarn industry in particular. Since the functional finishes are generally applied either in the dye baths or in the rinsing baths after dyeing, this operation does not entail additional water consumption with respect to dyeing. For the resulting water emissions, as with batch dyeing, the efficiency of the transfer of the active substance from the liquor to the fibre is the key factor which influences the emission loads. The efficiency depends on the liquor ratio and on many other parameters such as pH, temperature and the type of emulsion (micro- or macro-emulsion). Maximising the efficiency is particularly important when biocides are applied in mothproofing finishing. As mothproofing agents are not water-soluble they are applied from emulsions. The degree of emulsification and the pH are critical in the application of mothproofing agents (i.e. the efficiency of the process is higher when the active substance is applied from micro-emulsions and at acidic pH). Note here that the finishing agents are dosed based on the weight of the fibre and not on the amount of bath (in g/litre).

The pollutants that may be encountered in waste water vary depending on the finishing agents applied; Section 8.8 gives more details. The main issues worth mentioning are the application of mothproofing agents (emissions of biocides) and the low level of exhaustion of softeners (emissions of poorly biodegradable substances).

2.10 Coating and laminating

2.10.1 Coating and laminating processes

Usually, coated and laminated textiles consist of a textile substrate - typically a woven, knitted, or non-woven textile fabric - combined with a thin, flexible film of natural or synthetic polymeric substances.

A coated fabric usually consists of a textile substrate on which the polymer is applied directly as a viscous liquid. The thickness of the film is controlled by applying it via a blade or similar aperture.

A laminated fabric usually consists of one or more textile substrates, which are combined with a pre-prepared polymer film or membrane by adhesives or heat and pressure.

The basic techniques for coating/laminating fabrics require the following conditions:
- the fabric to be coated/laminated is supplied full width on a roll
- the fabric is fed under careful tension control to a coating or laminating heat zone
- after application of the coating auxiliaries, the fabric is passed through an oven to cure the composite and remove volatile solvents before cooling and rolling up.

In the textile industry the flame lamination of foams is a widely used technique: a pre-prepared thin, thermoplastic foam sheet is exposed to a wide slot flame burner located before the laminating rolls. No drying or curing oven is required in this process. Air emissions produced during this treatment are highly irritant and may trigger allergic reaction in susceptible persons.

The typical coating compounds and auxiliaries used are described in Section 8.9

2.10.2 Environmental issues

The main environmental concerns in coating/laminating operations relate to air emissions arising from solvents, additives and by-products contained in the formulations of the coating compounds. A distinction must therefore be made between the various products available (the following information is taken from [179, UBA, 2001]).

Coating powders

The emission potential of coating powders is in most cases negligible with the exception of polyamide 6 and its copolymers (the residual monomer epsilon-caprolactam is released at standard process temperatures). In some cases softeners (often phthalates) can be found in the emissions.

Coating pastes

The emissions from the coating pastes result mainly from the additives (except in the case of PA 6, which is mentioned above). These are mainly:
- fatty alcohols, fatty acids, fatty amines from surfactants
- glycols from emulsifiers
- alkylphenoles from dispersants
- glycol, aliphatic hydrocarbons, N-methylpyrrolidone from hydrotropic agents
- aliphatic hydrocarbons, fatty acids/salts, ammonia from foaming agents
- phthalates, sulphonamides/esters ex softeners/plasticisers
- acrylic acid, acrylates, ammonia, aliphatic hydrocarbons from thickeners

Polymer dispersions (aqueous formulations)

The emission potential of polymer dispersions is quite low compared to coating pastes. Components that are responsible for air emissions are the dispersing agents, residual compounds from the polymerisation (especially t-butanol used as catalyst in radically initialised polymerisation reactions) and monomers arising from incomplete reaction during polymerisation. The latter are particularly relevant to the workplace atmosphere and odour nuisances. They include:

- acrylates as acrylic acid, butylacrylate, ethylacrylate, methylacrylate, ethylhexylacrylate and vinylacetate
- cancinogenic monomers like acrylonitrile, vinylchloride, acrylamide, 1,3-butadiene and vinylcyclohexene.

Vinylcyclohexene is not often identified in the exhaust air. However it is always formed (2 + 2 cycloaddition-product) if 1,3-butadiene is used.

Acrylamide in the exhaust air is often related to formaldehyde emissions (reaction products of methylolacrylamide).

Melamine resins

Melamine resins are widely applied. Melamine resins are produced by the reaction of melamine and formaldehyde and subsequent etherification mostly with methanol in aqueous medium. The products can contain considerable amounts of free formaldehyde and methanol. During their application the cross-linking reaction of the resin with itself or with the fabric (e.g. cotton) is initiated by an acid catalyst and/or temperature, releasing stoichiometric amounts of methanol and formaldehyde.

Polymer dispersions (organic solvent-based formulations)

Solvent coating is not very common in the textile finishing industry. When this technique is applied, exhaust air cleaning equipment based on thermal incineration or adsorption on active carbon is normally installed.

2.11 Carpet back-coating

The backing process is an important production step which is applied to improve the stability of textile floor-coverings. Moreover, backing may have a positive influence on properties such as sound-proofing, stepping elasticity and heat insulation.

One can distinguish the following types of coatings:
- pre-coating
- foam coating
- textile back-coating
- heavy coating
- reinforcement
- back finish.

Pre-coating

A common feature of tufted carpets is that they are pre-coated after tufting to permanently anchor the needled pile loops in the carrier layer (Figure 2.28). The pre-coating material used consists of:
- x-SBR latex, which is a dispersion containing a copolymer produced from styrene, butadiene and carbonic acid
- fillers
- water
- additives (e.g. thickeners, anti-foam, foam-stabilisers, etc.).

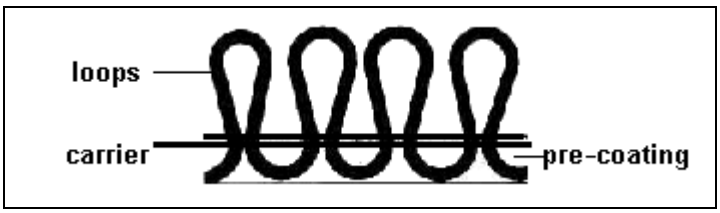


Figure 2.28: Pre-coated tufted carpet
[63, GuT/ ECA, 2000]

The pre-coating can be applied:

- unfoamed, by means of slop-padding (Figure 2.29)
- foamed, by means of the doctor-blade technique (Figure 2.30).

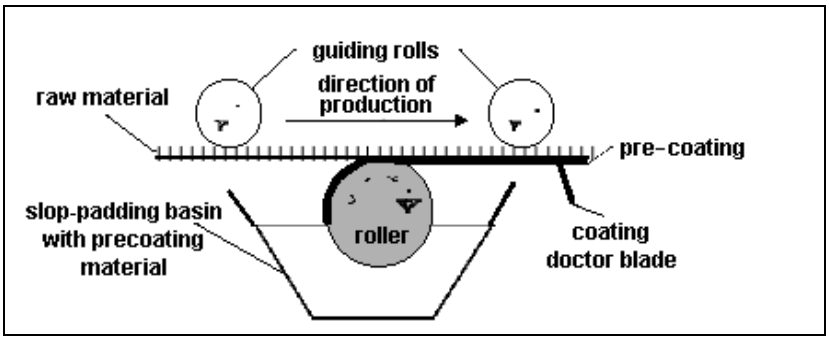


Figure 2.29: Pre-coating application by slop-padding
[63, GuT/ ECA, 2000]

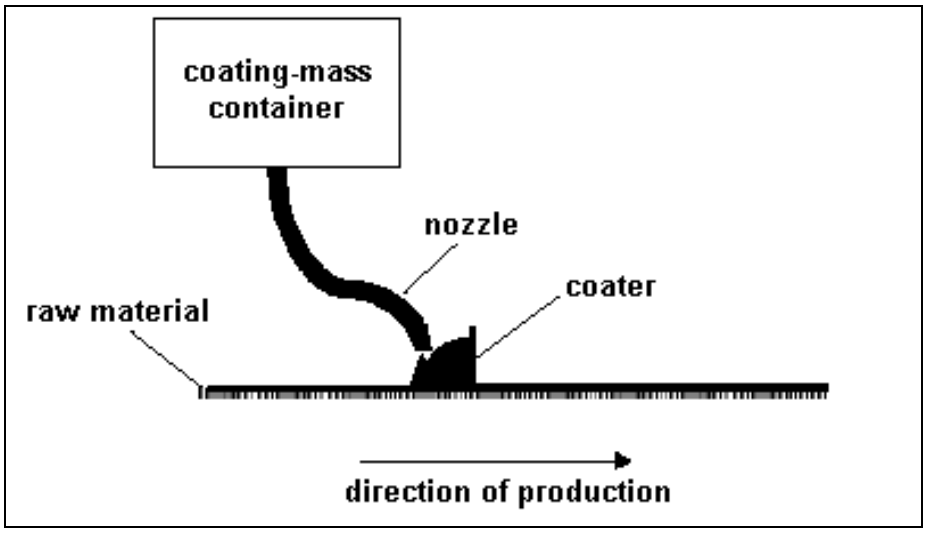


Figure 2.30: Pre-coating application by doctor-blade technique
[63, GuT/ ECA, 2000]

During the subsequent drying stage, thanks to the formation of hydrogen bonds, the polymer chains are netted into a three-dimensional web and an elastic plastic layer is produced.

SBR foam coating

Foam coating methods consist in the application of a foam layer onto a pre-coated carpet, as the following figure shows.

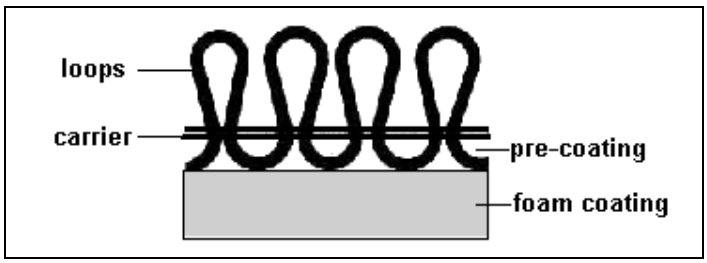


Figure 2.31: Foam-coated tufted carpet

The foam finish is carried out in two steps: foam application and foam solidification through drying. The lattice is foamed with air and then applied by means of a doctor-blade onto the pre-coated carpet.
The SBR foam must be stabilised until it is solidified in the vulcanisation oven. For this stabilisation, two methods are used:

- the non-gel process, which uses surfactants as foam stabilisers
- the gel process, which uses ammonium acetate (AA gel system) or silicium fluoride (SF gel system) as gelling agents.

The overall process is schematised in Figure 2.32.

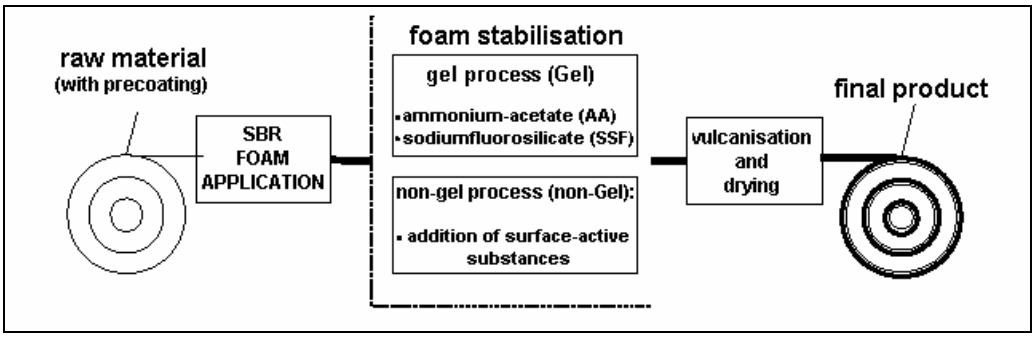


Figure 2.32: Representation of the SBR foam coating process
[63, GuT/ ECA, 2000]

The foam is composed of:

- the SBR colloidal dispersion
- a paste, which contains a number of active additives
- inactive fillers (mainly chalk, which is added to the ready-compounded paste)
- water
- thickeners (e.g. polyvinyl alcohol, methyl cellulose, polyacrylates)
- colourants and pigments
- anti-oxidants and ozone stabilisers.

Some of the active components of the paste are responsible for the environmental impact of this coating method. In order to identify better the emission sources they can be divided as follows:

Polymerisation additives:

	Remarks
- Foam stabilisers	
- Cross-linkers	Usually sulphur, but also peroxides
- Vulcanisation accelerators	- Mercaptobenzothiazoles (e.g. zinc mercaptobenzothiazole) - Dithiocarbamates, such as zinc diethyldithiocarbamate or zinc dibenzyldithiocarbamate or zinc dibutyldithiocarbamate (the most commonly used one)
- Activators	Usually combination of ZnO and stearic acid (one source reports that ZnO is not necessary for non-gel and some SF applications [281, Belgium, 2002])

Processing additives:

	Remarks
- Foaming agents and stabilisers	Surfactants
- Gelling agent	e.g. Ammonium acetate (AA gel system) or silicium fluoride (SF gel system)
- Hydrophobic substances in order to improve the foam surface and the water-repellent properties	Paraffin dispersions and silicon emulsions
- Complexing agents, to chelate metal ions (they behave as catalysts for ageing the foam layer)	e.g. EDTA, DTPA, polyphosphates
- Antioxidants	
- Thickeners	Organic polymers based on polyacrylates and cellulose (e.g.CMC)

Functional additives:

- UV stabilisers
- antistatic agents
- flame retarding agents (e.g. Al_2O_3).

PU foam coating

Polyurethane is another method for foam coating. The ICI polyurethane coating process is the most commonly applied. The carpet is prepared by steaming and then reaches the spray chamber where the components of the polyurethane (diisocyanate and an alcohol) are sprayed. The CO_2 produced during the chemical reaction is embedded into the foam. The coating is reinforced in an infrared heating field and in a subsequent reaction field. The process is schematically represented in the following diagram.

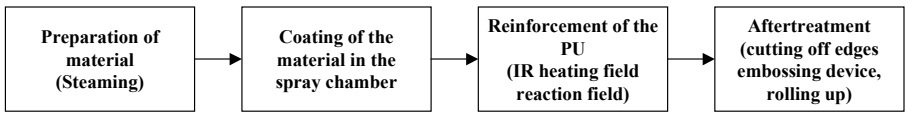


Figure 2.33: PU foam coating
[63, GuT/ ECA, 2000]

Textile back coating

Textile backing consists in the application of a textile fabric onto the pre-coated carpet. The connection between the carpet and the textile fabric is obtained through the application of a layer of:

- laminating glue
- melting glue.

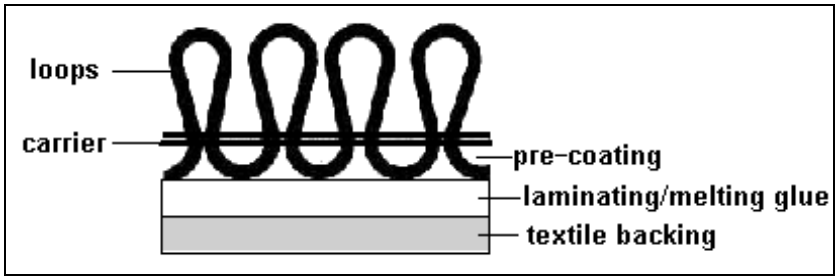


Figure 2.34: Textile backing
[63, GuT/ ECA, 2000]

Laminating glue

In this process an x-SBR latex is applied to the carpet by slop-padding. After the application of the textile fabric, the final reinforcement of the latex is carried out by means of heat treatment (Figure 2.35). The latex composition is similar to that used for pre-coating, with a higher share of polymer dispersion in order to allow a higher adhesive power.

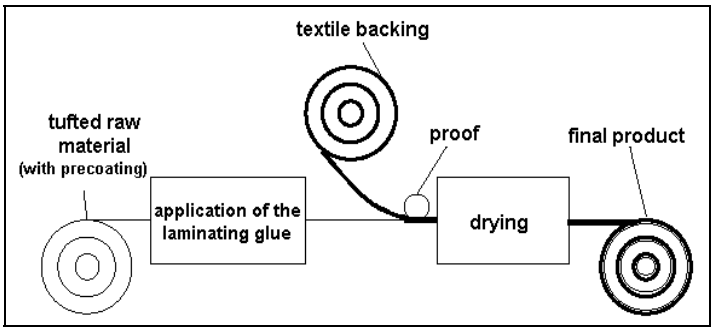


Figure 2.35: Textile backing by means of the laminating glue process
[63, GuT/ ECA, 2000]

Melting glue

This system uses thermoplastic polymers (mainly polyethylene) which are meltable by means of heat. In powder lamination (and in particualr in powder scattering lamination) polyethylene powder is evenly sprinkled onto the back of the carpet. Subsequently the polymer is melted in an infrared field. In the next stage the fabric is pressed into the melting glue. Through subsequent cooling, the melting glue becomes permanently connected between the textile fabric and the bottom side of the carpet. The process is represented in Figure 2.36.

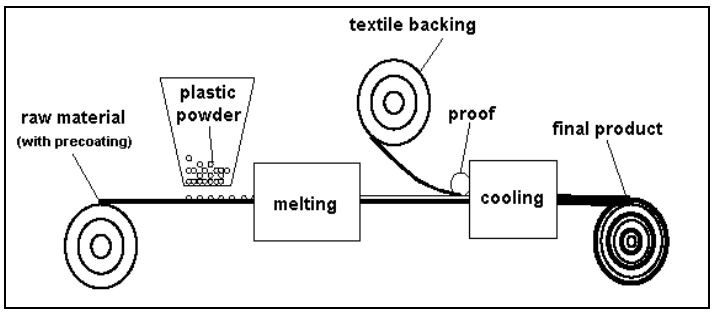


Figure 2.36: Textile backing by means of the powder lamination (melting glue) [63, GuT/ ECA, 2000]

Another textile backing process by means of melting glue is the so-called AdBac process. In this case the carpet is constructed using a primary cloth (carrier layer) with low melting point additives. In the next stage the secondary cloth (also with a low melting point) is brought into contact with the back of the carpet before this enters the heating zone. The higher temperature melts the cloths, which are then forced together by nip rolls at the exit of the heating zone. The carpet is then cooled. A scheme of a carpet produced with the AdBac process is reported in Figure 2.37.

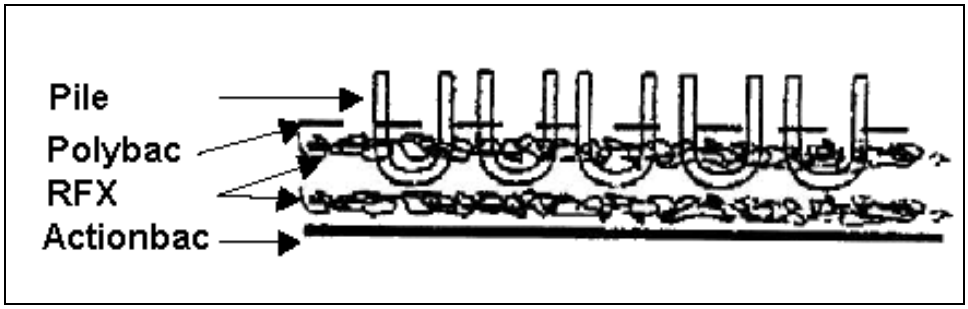


Figure 2.37: Carpet manufactured with the AdBac process [63, GuT/ ECA, 2000]

Heavy coating

Heavy coating is mainly used for the coating of self-lying (SL) tiles. The coating process consists in the application of the coating material by means of slop-padding or doctor blade and subsequent reinforcement. In most cases the coating material is applied into layers (two-coat technique). After the first layer, which may also serve as a pre-coating layer, a glass-fibre web may be added. The second coating application follows. The following coating materials are used:

- APO (abbreviation for “atactical polyolefin”)
- bitumen (enriched with inorganic and organic additives)
- PVC (polyvinylchloride)
- EVA (ethylen vinyl acetate).

The process principle is schematised in Figure 2.38.

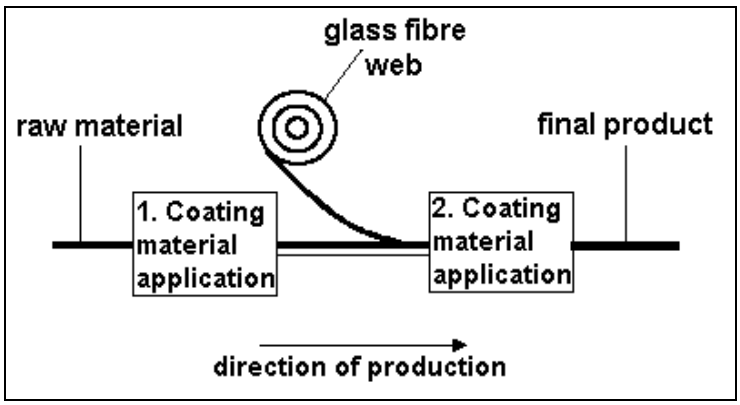


Figure 2.38: Representation of the heavy coating process
[63, GuT/ ECA, 2000]

2.12 Washing

2.12.1 Washing with water

Important factors in washing are:

- water characteristics
- choice of soaps and detergents
- hydromechanical action
- temperature and pH
- rinsing stage.

Washing is normally carried out in hot water (40 – 100 ºC) in the presence of wetting agent and detergent. The detergent emulsifies the mineral oils and disperses the undissolved pigments. The choice of the surfactants may vary also depending on the type of fibre. Mixtures of anionic and non-ionic surfactants are commonly used. An important factor in the selection of a surfactant is its effectiveness in strong alkaline conditions.

Washing always involves a final rinsing step to remove the emulsified impurities.

Fabric washing can be carried out in rope form or open-width, and both in discontinuous or in continuous mode. The most commonly used technique is continuous mode in open-width.

2.12.2 Dry cleaning

Industrial solvent washing is sometimes necessary especially for delicate fabrics. In this case the impurities are carried away by the solvent, which is usually perchloroethylene. In the same step, softening treatments may also be carried out. In this case, water and surfactant-based chemicals are added to the solvent.

Solvent washing may be carried out continuously in full width (for woven or knitted fabric) or discontinuously with yarn or fabrics in rope form (generally for knitted fabric).

Solvent plants have a built-in solvent treatment and recovery system in which the solvent is purified by distillation and re-used for the next washing process. Residual sludge from distillation must be disposed of as hazardous waste in case of high concentration of solvent.

After distillation, the solvent must be cooled before re-use and thus high amounts of cooling water are required. This water is never contaminated by solvent and can therefore be re-used. In mills having both solvent and water washing facilities, warm water from the cooling plant may

be used for water washing treatments, allowing water and energy savings. In many cases, however, this water is not re-used and it is discharged together with the other effluents.

Both closed and open airflow circuits can be used for the removal of solvent from fabric.

In open circuit machines, when the washing cycle is over, large amounts of air are taken from the external environment, warmed up with a steam heat exchanger and introduced into the machine, thus obtaining the evaporation of the organic solvent. This process goes on until the solvent is almost completely eliminated from clean fabrics. Solvent-rich-air is then sent to a centralised activated charcoal filtering system. Filters require regular regeneration to ensure optimal cleaning performance. Most modern filters allow discharge into the atmosphere below 3 – 4 mg/m^3.

In closed circuit machines the volume of air used to carry out the drying process, instead of being filtered and released into the atmosphere, is internally treated. Such treatment consists in recovering the solvent by condensation using a chiller. When the solvent has been removed from air and recovered, solvent-poor-air is heated by a heat exchanger and then sent again inside the machine. Recovered solvent is sent to a centralised plant, where it is distilled and purified. Closed circuit machines do not require an active carbon filter.

Apart from the above-mentioned air emissions in open-circuit machines, possible emissions during washing operations may result from machine losses (which can be eliminated or reduced by hermetic sealing of the machinery) and from solvent attached to the dried fabric and ultimately released in the atmosphere. Most modern machines have a built-in control system which makes it impossible to open the machine hatch if the solvent concentration in the machine is greater than values established by national regulations.

Other potential sources of emissions are represented by the solvent contained in the residual sludges and active carbon filters.

Figure 2.39, Figure 2.40 and Figure 2.41 show the solvent and the air circuits in open loop and closed loop solvent washing machines (the solvent circuit is always closed)

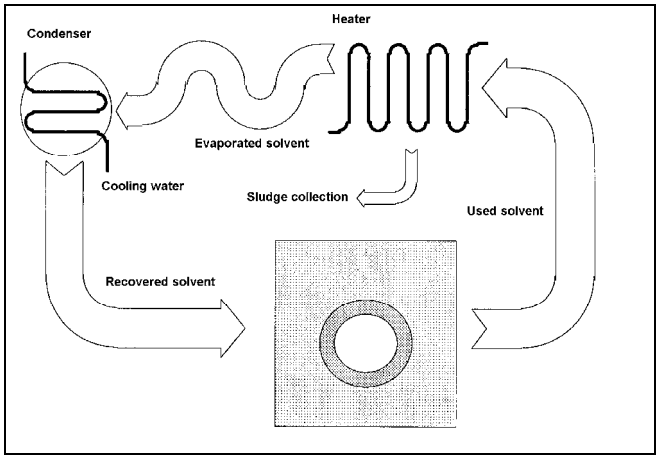


Figure 2.39: Solvent washing: representation of the solvent circuit [66, CRIT, 1999]

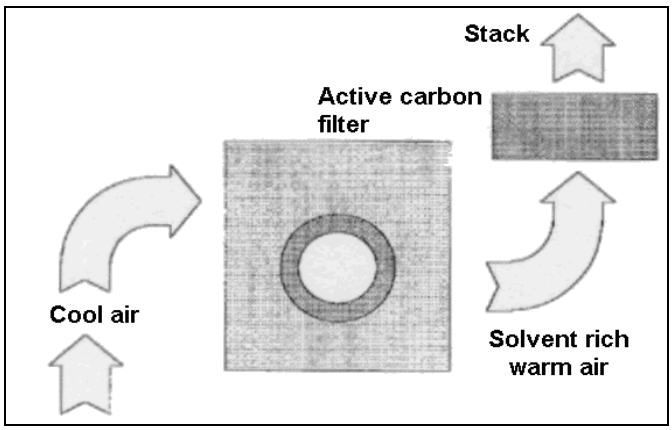


Figure 2.40: Solvent washing: representation of the air circuit in a open-loop washing machine [66, CRIT, 1999] revised by [318, Sperotto Rimar, 2002]

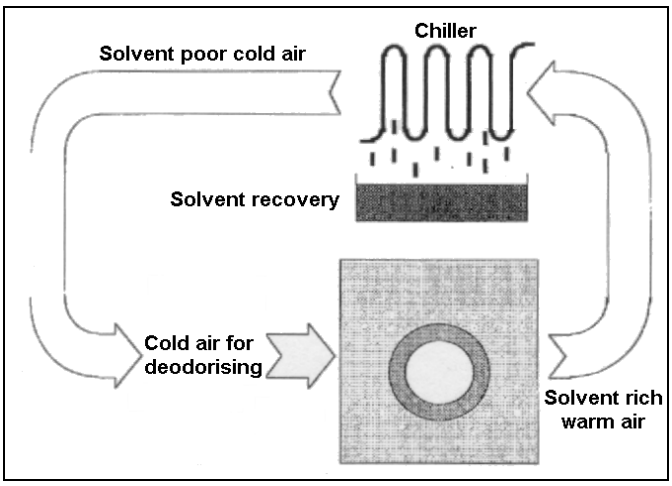


Figure 2.41: Solvent washing: representation of the air circuit in a closed-loop washing machine [66, CRIT, 1999] revised by [318, Sperotto Rimar, 2002]

2.13 Drying

Drying is necessary to eliminate or reduce the water content of the fibres, yarns and fabrics following wet processes. Drying, in particular by water evaporation, is a high-energy-consuming step (although overall consumption may be reduced if re-use/ recycling options are adopted).

Drying techniques may be classified as mechanical or thermal. Mechanical processes are used in general to remove the water which is mechanically bound to the fibre. This is aimed at improving the efficiency of the following step. Thermal processes consist in heating the water and converting it into steam. Heat can be transferred by means of:

- convection
- infrared radiation
- direct contact
- radio-frequency.

In general, drying is never carried out in a single machine, normally drying involves at least two different techniques.

2.13.1 Loose fibre drying

The water content of the fibre is initially reduced by either centrifugal extraction or by mangling before evaporative drying.

2.13.1.1 Centrifugal extraction

Textile centrifugal extractors (hydroextractors) are essentially a more robust version of the familiar domestic spin dryer, and normally operate on a batch principal, although machines capable of continuous operation may be used in very large installations.

When using conventional batch hydroextractors, fibre is unloaded from the dyeing machine into specially designed fabric bags which allow direct crane loading of the centrifuge. An extraction cycle of 3 - 5 minutes reduces residual moisture content to approximately 1.0 l/kg dry fibre (in the case of wool).

2.13.1.2 Mangling

Pneumatically loaded mangles may be used to reduce the water content of dyed loose fibre. Such equipment is often associated with a fibre opening hopper which is designed to break up the dyepack and present the fibre to a continuous dryer as an even mat. Mangling is invariably less efficient than centrifugal extraction.

2.13.1.3 Evaporative drying

All hot air evaporative dryers are of essentially similar design consisting of a number of chambers through which hot air is fan circulated. Consecutive chambers operate at different temperatures, fibre passing from the hottest into progressively cooler chambers. Fibre may be transported on a brattice or conveyer belt or may be carried through the machine on the surface of a series of “suction drums”. High efficiency dryers with perforated steel conveyer belts have been developed which even out the air pressure drop across the fibre matt. This design results in more even drying and lower thermal energy requirements.

While the majority of dryers are steam heated, a number of manufactures supply radio frequency dryers. Fibre is conveyed on a perforated polypropylene belt through the radio frequency field and air flow is fan assisted. With these machines the fibre is not subjected to such high temperatures and the moisture content of the dried material can be controlled within fine limits.
Radio frequency dryers are reported to be significantly more energy efficient than steam heated chamber dryers. However, the higher efficiency is not always gained if a more global analysis is made, comparing the primary energy needed for production of electric power with methane gas consumed for thermal energy production. Radio frequency dryers are mainly used where the cost of electricity is low.

2.13.2 Hanks drying

2.13.2.1 Centrifugal extraction

Drained hanks from the dyeing machine can contain (in the case of wool) up to 0.75 kg water per kg of dry fibre (or higher depending on the hydrophilicity of the fibre). Moisture content is normally reduced by centrifugal extraction prior to evaporative drying using equipment identical to that described for loose fibre, above. Yarn is normally unloaded from the dyeing machine into fabric bags held in round carts to facilitate direct crane loading of the centrifuge. Hydroextraction reduces the moisture content to approximately 0.4 litres/kg dry weight.

2.13.2.2 Evaporative drying

Evaporative dryers consist of a number of heated chambers with fan assisted air circulation, through which the hanks pass suspended on hangers or poles or supported on a conveyer.

The hank sizes employed in carpet yarn processing require a slow passage through the dryer to ensure an even final moisture content, and a residence time of up to 4 hours is not uncommon. Air temperature is maintained below 120 ºC to prevent yellowing (wool yellows above the boiling temperature).

All designs are capable of continuous operation. Thermal input is normally provided by a steam heated exchanger and many designs incorporate air-to-air heat exchangers on the dryer exhaust to recover heat.

Less commonly, hanks may be dried by employing a dehumidifying chamber. Moisture is recovered by condensation, using conventional dehumidification equipment. In comparison to evaporative dryers, yarn residence time tends to be longer, but energy consumption is lower.

2.13.3 Yarn packages drying

The moisture content of dyed packages is initially reduced by centrifugal extraction. Specially designed centrifuges, compatible with the design of the dyeing vessel and yarn carriers are employed.

Traditionally packages were oven dried, very long residence times being required to ensure adequate drying of the yarn on the inside of the package. Two methods are currently used, rapid (forced) air drying and radio frequency drying, the latter sometimes being combined with initial vacuum extraction. Forced air dryers generally operate by circulating hot air from the inside of the package to the outside at a temperature of 100 ºC, followed by conditioning, in which remaining residual moisture is redistributed in a stream of air passing from the outside to the inside of the package. Radio frequency dryers operate on the conveyer principle and are perhaps more flexible than the types mentioned above. Lower temperatures can be used and energy efficiency is said to be high (comments made for evaporative drying of loose fibre apply in this case, too).

2.13.4 Fabric drying

The drying process for fabric usually involves two steps: the first one is aimed at removing water which is mechanically bound to fibres, while the second one is necessary to dry completely the fabric.

2.13.4.1 Hydro-extraction by squeezing

The fabric is squeezed by means of a padding machine through two or three rollers covered with rubber. This process cannot be applied to delicate fabric.

2.13.4.2 Hydro-extraction by suction

The fabric is transported flat over a "suction drum" which is linked to a pump. The external air is sucked through the fabric and thereby removes the excess water. The resulting residual humidity is still about 90 %.

2.13.4.3 Centrifugal hydro-extractor

The design of this machine is similar to the one described earlier for loose fibre and yarn hydro-extraction. With heavy fabric, an horizontal axis machine may be used.

This is the most efficient method for mechanical water removal, but it cannot be applied to delicate fabrics prone to form permanent creases.

2.13.4.4 Stenter

This machine is used for full drying of the fabric. The fabric is conveyed through the machine in open width. A hot current of air is blown across the fabric thereby producing evaporation of the water.

The fabric is sustained and moved by two parallels endless chains. The fabric is hooked undulating and not taut to allow its shrinking during drying.

Most common stenter designs are horizontal and multi-layer, but many new designs exist. In the horizontal stenter machine, the fabric enters wet from one side and exits dried from the other. In the multi-layer type it enters and exists from the same side. While in the first one the fabric moves horizontally without direction changes, in the second it is deviated many times, which makes this equipment unsuitable for delicate fabrics. On the other hand horizontal stenter frames occupy more space and are less efficient (in terms of energy consumption)

2.13.4.5 Hot-flue dryer

This machine is composed of a large metallic box in which many rolls deviate the fabric (in full width) so that it runs a long distance (about 250 m) inside the machine. The internal air is heated by means of heat exchangers and ventilated.

2.13.4.6 Contact dryer (heated cylinder)

In this type of machinery the fabric is dried by direct contact with a hot surface. The fabric is longitudinally stretched on the surface of a set of metallic cylinders. The cylinders are heated internally by means of steam or direct flame.

2.13.4.7 Conveyor fabric dryer

The fabric is transported within two blankets through a set of drying modules. Inside each module the fabric is dried by means of a hot air flow.

This equipment is normally used for combined finishing operations on knitted and woven fabrics when, along with drying, a shrinking effect is also required in order to give the fabric a soft hand and good dimensional stability.

2.13.4.8 Airo dryer

This machine can be used for washing, softening and drying operations on woven and knitted fabrics in rope form.

During the drying phase the fabric in rope form is re-circulated in the machine by means of a highly turbulent air flow. Water is thus partly mechanically extracted and partly evaporated.

Thanks to the particular design of this machine it is possible to carry out in the same machine wet treatments such as washing. In this case the bottom of the machine is filled up with water and the required chemicals and the fabric is continuously soaked and squeezed.

The capacity of this machine is determined by the number of channels (from 2 to 4).

2.14 Textiles industry categories

Up to this point, this chapter has described the fundamental unit processes in the textiles industry that are within the scope of this document. The information given has been structured by fibre type, which has made it possible to explain those issues that are determined by the physico-chemical behaviour of the fibre. From a practical point of view, however, a subdivision of the textile industry activities into sub-sectors based on the type of the fibre offers little practical aid.

In practice, there are established patterns of activity, with finishing mills tending to concentrate on particular kinds of make-up or end-product (e.g. yarn, woven fabric, carpet, etc.), because this is defined by the specialist machinery used. This degree of specialisation does not apply to the same extent to the fibre. Although in the past the predominance of natural fibres made possible the identification of separate sectors based on the fibre (mainly cotton and wool), nowadays the proliferation of man-made fibres means that finishers almost always process a wide variety of fibres, even if one type is dominant within a particular mill (e.g. wool, cotton, etc.).

As an aid to the application of this BREF, therefore, the rest of this chapter gives practical information on the main categories of mills that are actually found in this sector (integrated mills should be seen as a combination of these main categories).

The typical mill categories listed below also prepare the ground for the presentation of the emission and consumption levels in Chapter 3.

- Wool scouring mills
- Mills finishing yarn and/or floc
  - mainly CV, PES, PAC and/or CO floc material
  - mainly WO floc/tops/yarn
  - mainly CO yarn
  - mainly PES yarn
  - mainly WO, PAC and/or CV yarn
- Mills finishing knitted fabric
  - mainly CO
  - mainly CO with a significant proportion of printing
  - mainly synthetic fibres
  - mainly WO
- Mills finishing woven fabric
  - mainly CO and/or CV
  - mainly CO and/or CV with a significant proportion of printing
  - mainly WO
  - mainly PA
- Carpet industry
  - wool and wool-blend carpet yarn/ loose fibre dyehouses
  - piece carpet dyeing and printing mills
  - integrated carpet manufacturing companies.

The carpet industry is kept in a separate group from the other finishing mills. This is slightly inconsistent with the categorisation system adopted (based on the processing operations), in which a category of mills finishing yarn consisting mainly of wool is already identified in the list under the heading "Mills finishing yarn". However, the peculiarity of carpet as an end-

product involves such specific requirements that companies tend to specialise in the processing of products that are suitable only for the carpet sector.

2.14.1 Wool Scouring Mills

Wool processed in Europe is mostly imported. Most of the wool produced in Europe is in fact coarse wool which is suitable for the manufacturing of carpets, but not for use in apparel. Merino wool (fine wool) is therefore imported mainly from Australia, New Zealand, South Africa, Argentina, Uruguay and Brazil.

The organisation of the scouring sector reflects the two main systems used to process wool: the woollen and the worsted system. Scourers tend to specialise in one or the other. Woollen system scourers normally only scour the wool (sometimes they may blend it before dispatching it to the customer). Worsted system scourers usually scour, card and comb the wool thus producing a sliver of parallel fibres which is called top. Because of this difference, worsted system scourers are usually referred to as combers.

Within Europe, significant quantities of wool are also obtained from skins of slaughtered animals by a process called fellmongering in which the skins are treated chemically or biochemically to loosen the wool roots so that the wool can readily be separated from skins.

The scouring process is usually the only wet process carried out in scouring mills and it has already been described in detail in Section 2.3.1.1.

Most of the scourers have an on-site waste water treatment plant to treat their effluent. The majority discharge the treated effluent to sewer, but there are several scourers who discharge directly to surface waters. Those in the latter category have to treat their effluent to higher standards. Of the scourers who discharge to sewer, some treat only the heavily contaminated effluent from the scouring section and discharge the rinse water flowdown without treatment; others mix the two effluent streams before treatment.

Broadly speaking, there are four main types of effluent treatment process used by scourers:
- coagulation/flocculation;
- evaporation (sometimes combined with incineration with full closure of the water cycle);
- membrane filtration;
- anaerobic/aerobic biological treatment
- spreading to land or lagooning (after grease separation, in extensive wool producing areas).

Some scourers use combinations of the above processes. Neither the heavily contaminated effluent from the scouring section nor the mixed scouring and rinsing effluents can be treated directly by aerobic digestion, because their COD values are too high. It is normal to subject these effluent streams to anaerobic biological treatment or coagulation/flocculation before aerobic biological treatment (coagulation/ flocculation before aerobic treatment may result in huge amounts of sludge).

All of the effluent treatment processes employed by scourers produce a sludge or a concentrate which has to be disposed of safely. Sludge disposal routes used include landfill, composting, incineration, pyrolysis/gasification and brick manufacture.

2.14.2 Mills finishing yarn and/or floc

A common feature of floc and yarn finishing is that all process steps are normally carried out in the same equipment. The basic process sequence is:
- pretreatment (scouring/bleaching)
- dyeing
- finishing (mainly softening by addition of softening agents in the last rinsing bath, but also flame retardant or mothproofing treatments for carpet wool fibre).

Pretreatment can be carried out as a separate step, especially in the case of natural fibres, or together with dyeing by adding additional specific auxiliaries in the dye bath. The second option is common when the amount of impurities on the fibre is not significant and they are easy to remove, or when auxiliaries (e.g. preparation agents, spinning lubricants) are specially chosen not to interfere with the dyeing process.

Bleaching is normally not applied for synthetic fibres. With natural fibres, bleaching is commonly omitted for dark shades, whereas for light shades it is often combined with scouring. After washing, the material is dyed in the same machine and then submitted to final washing and rinsing.

For dyeing, it is common practice, in the case of floc and tops material, to achieve the desired final shade by thorough mixing of individual dyeings. With yarn, on the other hand, the required shade has to be achieved with only one dyeing since, unlike floc and tops, the shade cannot be corrected by compensation. For this reason, a higher standard of accuracy is required in the development of the dye recipe in the laboratory.

As explained in other parts of this document, the dyes and auxiliaries applied vary with the fibres processed.

Mercerising treatment may be desired for cotton. If so, the material is processed in hank form. Mercerisation is carried out in a separate machine and is normally the first treatment applied.

Anti-felt treatment is another optional operation; it is applied only on wool and mainly on tops.

2.14.3 Mills finishing knitted fabric

Mills finishing knitted fabric consisting mainly of CO

The typical process sequence for finishing knitted fabric consisting mainly of cotton is shown in Figure 2.42 (only the wet processes are reported). The dotted lines indicate processes that are not obligatory or are not common practice. Acidic demineralisation, for example, is applied only in a few mills. Mercerisation is also indicated with a dotted line because this additional treatment is only required for certain articles.

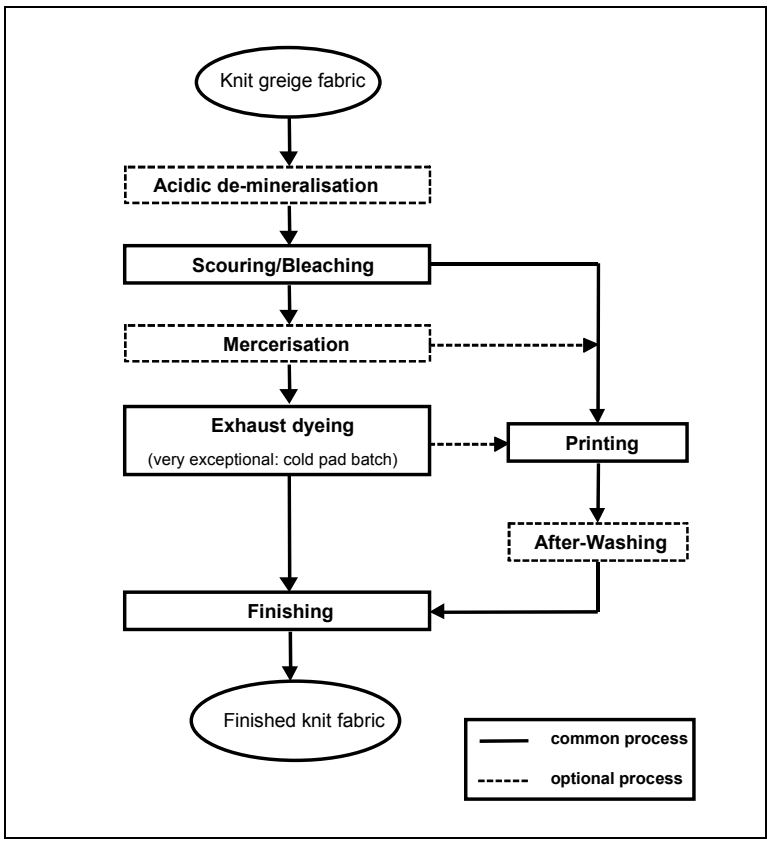


Figure 2.42: Typical process sequence for the finishing of knitted fabric mainly consisting of cotton [179, UBA, 2001]

Scouring is generally a batch operation, but large installations often do it in continuous mode. Hydrogen peroxide is the most commonly applied bleaching agent in cotton mills today.

Cotton knitted fabric can be dyed with different classes of dyestuffs such as reactive, direct, sulphur and vat dyestuffs. Reactive dyestuffs are the most commonly used. Direct dyestuffs may be used for lighter shades and sulphur dyestuffs for dark shades. Vat dyestuffs may be used for very high light fastness requirements.

In printing, two further subclasses can be identified:

- mills finishing cotton knitted fabric without a printing section and
- and mills finishing cotton knitted fabric with a printing section.

Pigment printing is widely applied for knitted fabric and does not need the after-washing step required when printing with reactive, disperse and vat dyes (also quite common techniques in this sector).

Mills finishing knitted fabric consisting mainly of synthetic fibres

The typical process sequence for finishing knitted fabric mainly consisting of man-made fibres is shown in Figure 2.43 (only the wet processes are indicated). Optional operations are indicated with dotted lines.

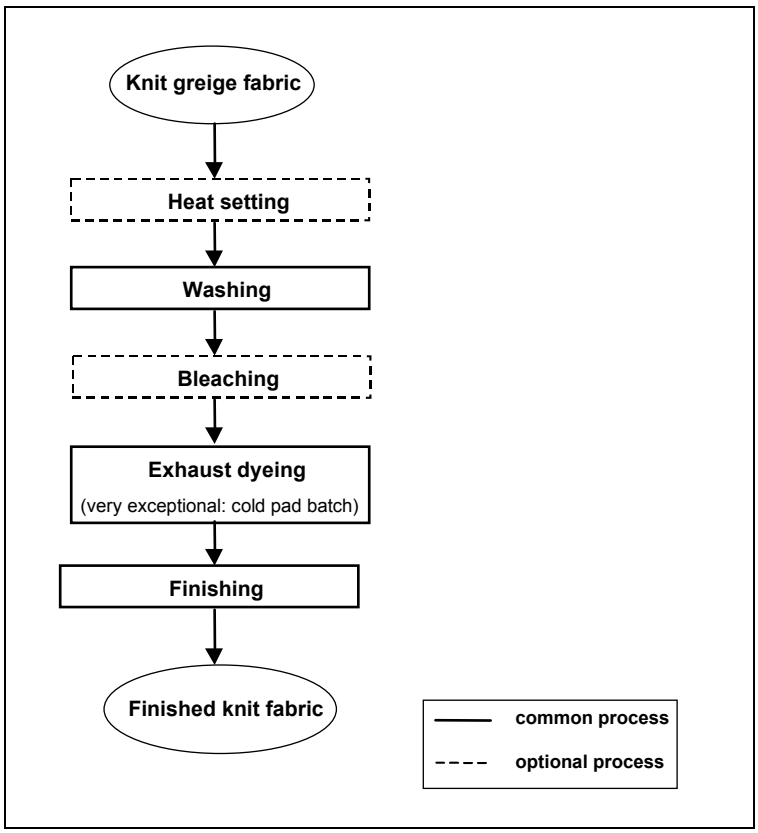


Figure 2.43: Typical process sequence for the finishing of knitted fabric consisting mainly of man-made fibres
[179, UBA, 2001]

Before dyeing, the fabric is normally washed out in order to remove preparation agents and impurities. Heat-setting is not always needed, but when carried out this operation can take place either before washing (on the raw fabric) or after the washing step.

Depending on the required degree of white, bleaching may be needed.

Mills finishing knitted fabric consisting mainly of WO

The process sequence that is reported in Figure 2.45 is also applicable to this category of finishing mills.

2.14.4 Mills finishing woven fabric

Mills finishing woven fabric consisting mainly of CO and/or CV

The typical process sequence for the finishing of woven fabric consisting mainly of cotton is shown in Figure 2.44. Optional operations are indicated with dotted lines.

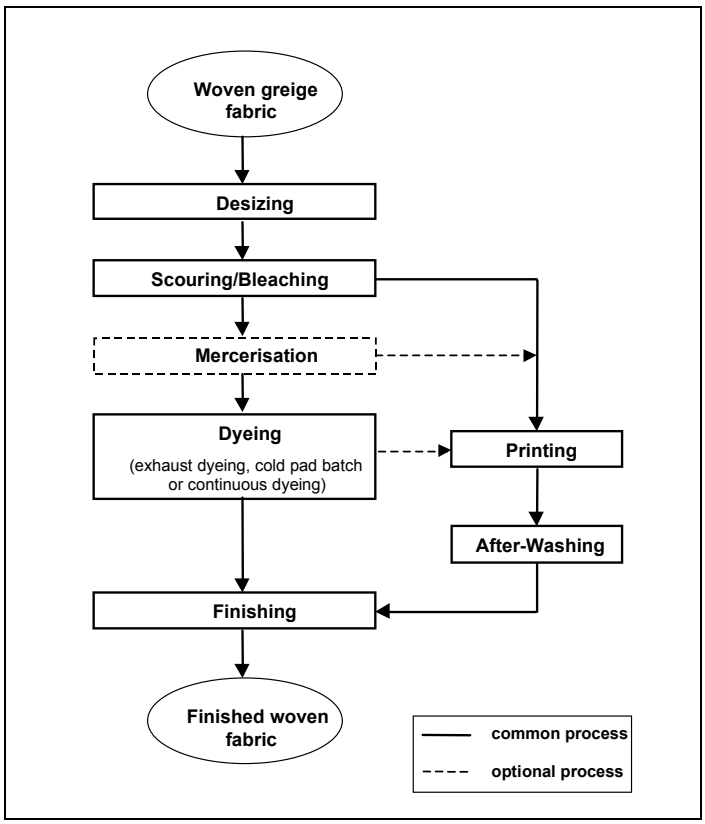


Figure 2.44: Typical process sequence for the finishing of woven fabric mainly consisting of cotton [179, UBA, 2001]

Woven fabric consisting mainly of cotton and cotton blends is finished on semi-continuous/ continuous lines or in discontinuous mode mainly depending on the size of the lot.

Pretreatment operations such as desizing, scouring and bleaching are very often combined in one single step in continuous lines. Pretreatment of viscose usually requires alkali treatment and washing only, provided that the sizing agents are water-soluble, which is normally the case.

In addition to the processes mentioned in Figure 2.44, further treatments may be exceptionally applied, such as pretreatment with liquid ammonia (carried out at a very few sites in Europe only).

For printing, two further subclasses can be identified:
- mills finishing cotton woven fabric without a printing section
- and mills finishing cotton woven fabric with a printing section.

Mills finishing woven fabric consisting mainly of WO

The typical process sequence for the finishing of woven fabric consisting mainly of wool (woollen and worsted wool) is shown in Figure 2.45.

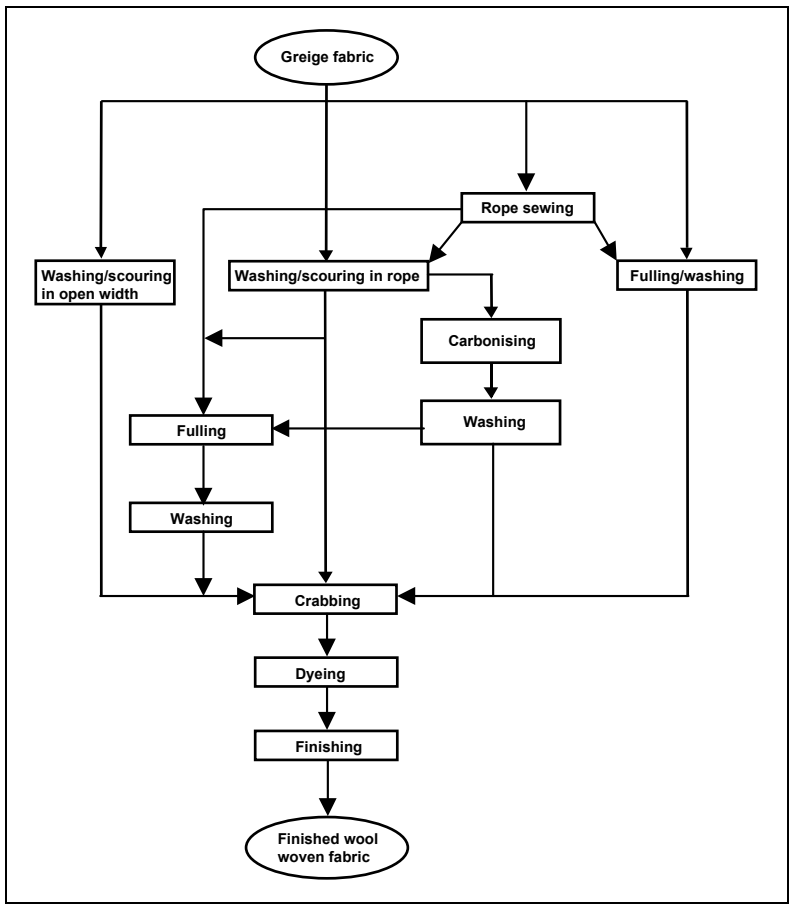


Figure 2.45: Typical process sequence for the finishing of woven fabric mainly consisting of wool [31, Italy, 2000]

Both water washing and solvent washing (dry cleaning) are common in the wool sector. Washing in an aqueous medium is carried out either in rope (in batch) or in open-width (mostly in continuous, but also in batch). Heavy fabrics (woollen wool) are preferably treated in rope form, whereas washing in open width is preferred for fine worsted fabric.

Carbonising and fulling are optional treatments in the basic process sequence. Carbonising is applied only on woollen wool fabric, which is also the most common application of fulling treatments.

Crabbing can be carried out before or after dyeing, depending on the desired effect. Crabbing on raw fabric is done in order to set the dimensions of the fabric, so that they will not change during use or during the subsequent processes.

Mills finishing woven fabric mainly consisting of synthetic fibres

The process sequence for the finishing of woven fabric consisting mainly of man-made fibres is similar to the one illustrated in Figure 2.43 for knitted fabric. However, here the washing/desizing step is more important because all sizing agents need to be removed. Synthetic sizing agents are normally used, which are easily removed with water, often in continuous washing machines.

In fabric with a certain percentage of elastane, silicones are also present. The complete removal of these substances can be very difficult. In some cases, tetrachloroethylene is applied; totally closed systems are mainly used for this purpose today, which severely limit losses of solvent.

Dyeing is carried out in continuous or in batch dyeing machines. The use of disperse dyes is dominant.

2.14.5 The Carpet industry

2.14.5.1 Wool and wool-blend carpet yarn dye-house

The production of spun dyed yarn can be regarded as a specific sector within the carpet manufacturing industry. Mills can be identified as dyehouses processing mainly wool and wool-blend fibres. Different treatments are carried out in order to convert white loose fibre into dyed carpet yarn. Wet processes essentially consist of dyeing and other ancillary operations carried out either in loose fibre or yarn form. Dry processes consist, in turn, in blending, carding, spinning, etc. These processes will not be considered here, since they have already been described in previous sections. Depending on when colouration takes place raw fibre flows through some or all of these processes. As can be seen from Figure 2.46, three basic process sequences are possible.

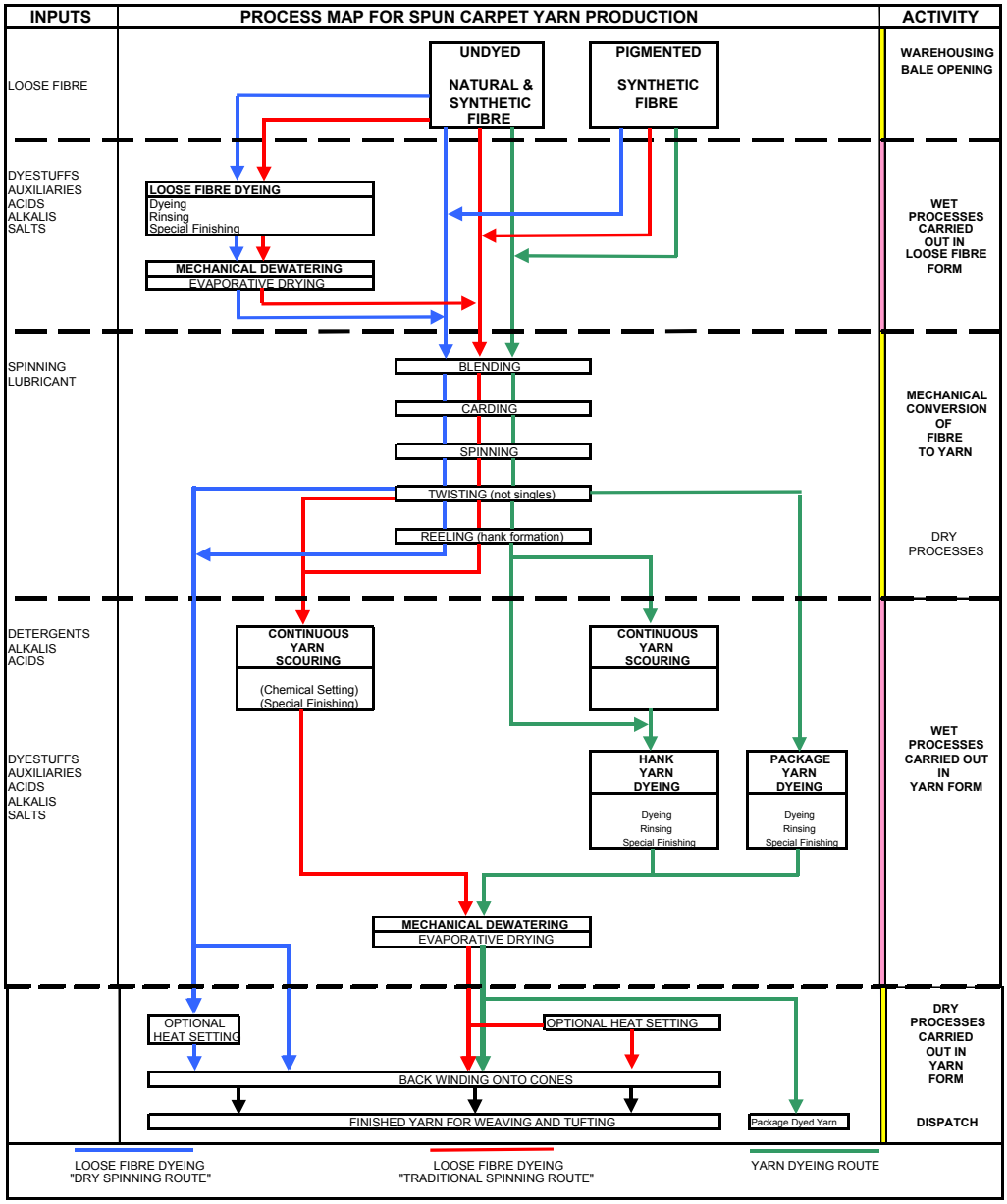


Figure 2.46: General process flow diagram for wool and wool-blend carpet yarn production [32, ENco, 2001]

The **dry spinning route**, so called because there is no wet processing after yarn formation, begins with colouration at the loose fibre stage. This is followed by yarn formation and finally twist setting. This process sequence is of relatively recent origin and requires the consistent use of wool with a low lanolin content and specialised spinning lubricants which can be left on the yarn without causing subsequent soiling of the carpet. The process is particularly useful in the production of yarn for large volume plain shade carpets and for effect yarns, obtained by blending together fibre dyed to different shades. While this production sequence is the most economical in terms of resource consumption, the selection of clean raw materials and the ongoing maintenance of the mill in a clean condition are essential.

The **traditional loose stock dyeing route** was originally used to produce large batches of yarn to the same shade for plain carpets. Loose fibre is first dyed and then converted to yarn using what is still sometimes referred to as the "oil spinning" process; this terminology arose from the practice of using spinning lubricants based on emulsions of mineral oil. Even small traces of residual mineral oil would lead to a marked propensity for the carpet to soil in service, and so yarns prepared by this route were thoroughly cleaned by scouring (washing) in hank form (see below). While the use of mineral oil-based lubricants has been largely replaced with water-soluble synthetic products, the practice of scouring the yarn is still judged to be essential by many processors in order to avoid potential claims arising from soiling. Unlike the dry spinning process, this route allows greater flexibility in the purchase of raw materials, so that wool with a higher lanolin content can be used.

In the **Yarn Dyeing Route,** clean fibre is first converted into yarn before dyeing. This process is particularly suitable for the production of the small coloured lots required for patterned carpet weaving or the bespoke trade, where white yarn can be held in stock and dyed as required to fill orders. The process is, however, by no means restricted to small batches, and dyeing machines with capacities of up to four tonnes are used to produce plain shades for both tufting and weaving.

In the case of integrated yarn manufacturers, it is common to find two or more of these process streams operating side by side and sharing common wet processing equipment. Since the dyeing and finishing techniques used apply equally to all three sequences, they are discussed in the following sections without further considering the different routes mentioned. Variants are described where they occur, and the relevance of any dry process segments is discussed where they have a significant impact on environmental performance or emissions.

2.14.5.1.1 Carpet loose fibre dye-house

Fibre is conventionally dyed in loose form (loose stock) when a large quantity of yarn is required to be of precisely the same shade, for example in a large solid shade (plain coloured) carpet where subtle variations in colour would be visible in service. Single colour batches may be made up of a number of individual dyeings, the dyer adjusting the dye addition to each dyeing in order to achieve the desired final shade of the yarn. Thorough mixing of the individual dyeings in a batch is achieved in a specific mechanical blending operation and during carding. Loose fibre dyeing, therefore, need not be as level as, for example, yarn dyeing, where there is no possibility of levelling the colour by further mechanical processing.

Dyed loose fibre is also used to achieve multicoloured effects in some yarns. In this process fibre dyed to different shades is blended together to produce a large range of designs, such as the "heather" styles in fashion at the present time. Such blends may contain dyed and undyed natural fibre and undyed and pigmented synthetic fibre.

Where the final yarn will contain a blend of wool and synthetic fibres (typically 80 % wool and 20 % polyamide) the required weights of the two components are normally dyed separately to optimise application conditions and dyestuff selection for each fibre type.

Loose-fibre dyeing processes

Scoured wool and new synthetic fibre are presented to the dye-house in a "clean" state and usually require no further treatment to remove contaminants before dyeing. If purchased from outside sources, fibrous raw materials normally arrive on site in the press-packed bales used universally by the textile industry to transport raw fibre.

Within an integrated manufacturing site, for example, one with its own wool scouring facilities, loose fibre may be transferred between the scouring department and blending department or loose fibre dyehouse by pneumatic conveyer or as individual low-density bales from intermediate warehousing.

Special opening machinery is not usually necessary when dealing with previously scoured wool and with new synthetic fibre. Bales are, therefore, often simply weighed and then brought into the dyehouse, opened at the side of the dyeing machine and the required quantity of (dry) fibre loaded manually into the dyeing vessel. Alternatively, fibre may be wet prior to packing in order to facilitate more even machine loading.

Various types of machines are used for dyeing wool and synthetic fibres in loose form. These include conical pan, pear shaped and radial flow machines (see Section 10). Loose fibre is typically packed into these machines manually.

Dyestuffs are dissolved in hot water before being added to the circulating bath. Typical dyestuffs and chemicals for wool and wool-blends are employed (see Sections 2.7.4 and 2.7.6).

In the majority of cases all chemical and dyestuff additions are made manually to the open dyeing machine. Less frequently, or if "pressure" dyeing machinery is being utilised (for synthetic fibres, because wool is normally dyed at atmospheric pressure), pre-dissolved chemicals and dye are introduced to the circulating dye bath from special addition tanks.

The dye bath is typically run for 10 - 15 minutes to ensure even penetration of the liquor through the fibre pack before commencing the heating cycle, raising the temperature of the dye liquor to 98 ºC at a rate of 1 – 2 ºC per minute. On reaching top temperature, dyeing may continue for up to 60 minutes, during which time the dye bath pH may be checked and adjusted by adding further acid to achieve maximum dye uptake. Progress of the dyeing is normally judged by eye and fibre samples are then removed for comparison with a standard.

A dyeing which is judged to be on shade will be terminated and the machine drained. A dyeing which is not of the required colour may have further additions of one or more dyestuffs, the dye bath being returned to the boil after each addition. Because of the blending operation which follows loose fibre dyeing, it is uncommon for there to be more than one shade addition unless the machine load is the only fibre in a batch.

Dyeing is followed by rinsing with cold water, to remove any surface-bound dyestuff and to cool the dyepack before manual unloading. The machine may be filled with cold water and then run for 10 - 15 minutes before draining. The use of "flood rinsing" in which the dye bath is allowed to refill and then run continuously to drain during the rinsing operation is now much less common due to increases in water charges and effluent disposal costs.

Liquor from both the dyeing and rinsing process may be recycled for further use. In this case the machine must be fitted with an external holding tank. The dye bath may be recycled if a number of dyeings of the same shade are being performed to make up a bigger dye lot. In this case the dye bath is pumped to the reserve tank and dropped back to the dyeing vessel when required for the next dyeing. There are, however, severe limitations to the use of this process because dye uptake is temperature-dependent and starting the dyeing at too high a temperature can result in an unacceptable rate of strike and unlevel application. The selection of dyestuffs and dyeing

conditions which promote maximum uptake of dye are required for the successful operation of this process.

In such circumstances it is more usual to recycle the rinse liquor, as the temperature of this liquor is lower and more compatible with dyeing start temperatures. Depending on the design of the machine a reserve tank may not be required for the operation of this process, as the fibre carrier can often be removed with the dyeing vessel full. Both these alternatives conserve water, and to a lesser degree, thermal energy (see also Section 4.6.22).

Application of functional finishes

A number of functional finishes may be applied to the loose fibre, either during the dyeing process itself or by application from an additional bath following dyeing/rinsing. This is particularly relevant in the "dry spinning" route where there will be no further wet processing after yarn formation. Finishes applied at the loose fibre stage include insect-resist treatments, antistatic treatments, anti-soiling treatments and treatments to counteract yarn/carpet colour change due to light exposure in service (see Section 8.8).

For expediency these finishes are combined with dyeing whenever possible, aftertreatments only being used when the chemistry of the two finishes is incompatible or if they require widely differing conditions of temperature and pH. Co-application with the dyes is simply accomplished by adding the product to the dye bath, usually with the dyeing auxiliaries.

Aftertreatments may require a fresh bath of clean water, or alternatively the rinse bath may be clean enough for re-use.

Specific techniques have been devised to minimise the concentration of mothproofing agents present in the spent liquors from loose fibre dyeing. The formulated commercial product is added at the beginning of the dyeing cycle and dyeing carried out as normal. At the end of the dyeing cycle the pH of the dye bath is lowered with the addition of formic acid and boiling is continued for a further 20 - 30 minutes. These strongly acidic conditions promote uptake of any active ingredient not adsorbed by the wool fibre under normal dyeing conditions and residual concentration can be reduced by up to 98 %.

Rinsing the fibre at moderate temperatures is known to cause desorption of mothproofer bound on or close to the surface of the wool fibre. Active ingredient concentrations in the spent rinse bath may consequently be significantly higher than those present in the dye bath. Techniques to minimise the impact of rinse desorption have been developed, in which the rinse bath is recycled, forming the next dye bath, thus eliminating all residues from the rinse liquor and reducing overall water consumption by 50 % (see Section 4.8.4 for further details).

Fibre in a drained carrier will contain up to 2 litres/kg of residual water (dry fibre weight). This is initially reduced by either centrifugal extraction or by mangling before evaporative drying in a hot air dryer.

2.14.5.1.2 Carpet yarn dye-house

On integrated sites the spun undyed yarn may be held in a bulk store as either hanks, wound onto cones or wound onto the special centres compatible with package dyeing equipment. Batches of suitable size are drawn from this material to fill individual orders. Commission yarn processors generally receive hanks baled in conventional wool bales.

In hank-based processes the bales are normally brought into the dyehouse and opened at the side of the scouring or dyeing machine ready for manual loading

Yarn scouring

Scouring is generally carried out as a semi-continuous process in which batches of yarn are transported through a series of aqueous baths containing detergent and alkali or rinse water. As shown in Figure 2.46 scouring can be carried out both on dyed and undyed yarn. To prevent cross contamination with dyestuffs, integrated yarn manufacturers may operate two scouring machines, one being reserved for scouring white yarn prior to dyeing and the second for the scouring of coloured yarn.

Yarn may be scoured using either hank scouring or package to package (sometimes referred to as single end) processing machinery.

In *tape scouring machines* (Figure 2.47) hanks are transported through the machine trapped between an upper and lower set of nylon tapes which run in an endless belt through each bowl and mangle set, guided by intermediate rollers in the bottom of each bowl. Bowl working volume is typically between 1200 and 1800 litres. Throughput capacity typically ranges from 500 to 1500 kg/hour. Residence time in each bowl varies between 20 and 45 seconds. Heating is provided by either closed coils in the base of the machine or live steam injection.

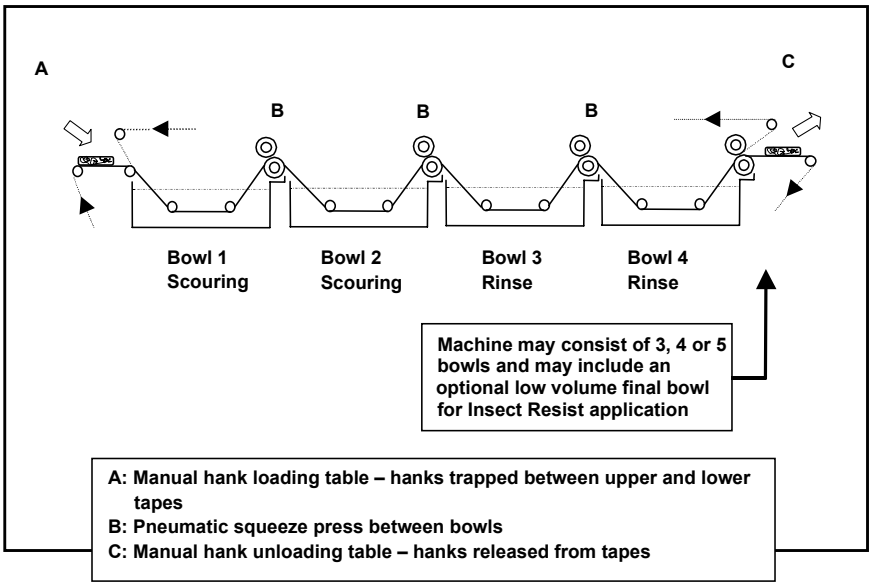


Figure 2.47: Schematic layout of a hank-scouring machine
[32, ENco, 2001]

Each bowl is initially charged with the required chemicals and further additions are made during processing, either manually or with a metering device. In machines used only for scouring, the process liquor may flow from bowl four towards bowl one, thus providing a simple countercurrent extraction system. Specific water consumption varies widely, depending on the quantity of yarn processed through the machine before dropping the liquor for cleaning and the extent of any flowdown to drain from the scouring bowls. Values between 2 and 7 litres of water per kg yarn are common.

"Package to package" scouring machines (Figure 2.48) are less common and are of more recent design. With this machinery the whole process may be automated, including drying. Coiling devices take yarn from a number of individual cones and form this into an endless blanket of overlaid coils, laid down automatically onto a moving conveyer belt. The conveyer passes through each of the scouring and rinse bowls. The yarn is transferred to a second conveyer, which then passes through the dryer. The yarn blanket is then uncoiled and the yarn finally rewound onto cones.

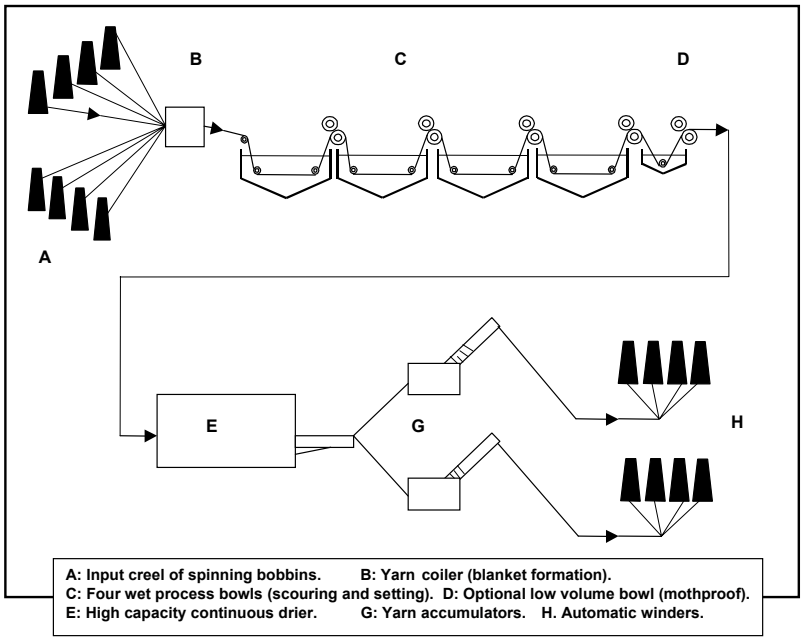


Figure 2.48: Schematic diagram of a "Package to Package" yarn scouring installation [32, ENco, 2001]

The scouring bowls are of larger volume (3500 litres) than tape scour machines and heating may be by direct gas firing. Most machines are equipped with dual yarn coilers, giving an overall capacity of up to 500 kg/hour.

Both hank and single end machines may be utilised only for scouring or the process may be modified to include simultaneous chemical setting of yarn twist and the application of insect-resist (IR) agents.

Scouring to remove lubricant

When the machines are operated only *to remove lubricant,* the first two bowls are charged with detergent and alkali and operate at 50 – 60 ºC, while the remaining bowls serve to rinse the yarn with clean water at 20 – 30 ºC. Chemical additions are made initially to set the bath concentration at a predetermined level, which is then maintained by further additions during processing.

Scouring and insect-resist treatment

Four-bowl machines are normally used if the scouring process is to incorporate a simultaneous insect-resist (IR) treatment. Bowls 1 & 2 are charged as above for scouring, bowl 3 contains clean water for rinsing, and bowl 4 is adapted for insect-resist application. Bowl 4 may be of the low volume type (100 - 200 litres), designed specifically for the treatment of yarn with insect-resist agent in order to minimise the volume of the process liquor and the resulting emissions.

In these installations, insect-resist agent is applied by a process of “continuous exhaustion” rather than physical impregnation and the active substance is stripped from the bath by the yarn, equilibrium bath concentration being maintained by continuous chemical metering at a rate proportional to yarn throughput.

Application is carried out at 50 – 60 ºC under acidic conditions (approximately pH 4.5 by either formic or acetic acid) to promote rapid uptake of the active substance in the short yarn residence times available.

The insecticide content of the bowl is such that it cannot be discharged to drain and therefore storage tanks are used to retain the liquor between treatment cycles. Heavy contamination of the liquor with dyestuff removed from the yarn would lead to a change of shade in subsequent yarn lots and so a simple adsorptive filter system may be used to remove dyestuff before storage. This consists of a quantity of wool fibre packed into a filter housing and through which the liquor can be circulated. The liquor is preheated to a minimum of 70 ºC to assist effective dyestuff removal. Operating with this liquor renovation system permits re-use of the liquor without the need to discharge to drain.

In the absence of these abatement systems the spent treatment liquor can be pumped from the scouring machine and added to a dark shade dyeing, where uptake at the high dyeing temperatures minimises emissions of active substance. Both loose fibre and yarn dyeing can be done in this way.

A third abatement option uses chemical hydrolysis of the active ingredient to destroy residual insecticide. Spent liquor is pumped from the machine and treated in a separate tank at 98 ºC with sodium hydroxide (4g/l) for 60 minutes. The ester and cyano-ester linkages in permethrin and cyfluthrin undergo rapid hydrolysis under these conditions and more than 98 % abatement is achieved. The primary degradation products are at least one order of magnitude less toxic to aquatic invertebrates when compared to the parent molecule. Liquors treated in this way are normally discharged to drain, where the high alkali-content is neutralised by acids from dyeing processes.

More information about these techniques is reported in Section 4.8.4.

Chemical twist setting

Five-bowl machines are normally employed if chemical twist setting is to be carried out at the same time as scouring. In this mode Bowls 1 and 2 contain sodium metabisulphite (10 to 20 g/l) in addition to detergent and alkali and Bowl 4 may be charged with hydrogen peroxide (5 to 10g/l) to neutralise any residual bisulphite. In all other respects the process is similar to that described above.

Hanks leave the final mangle of the scouring line with a moisture content of approximately 0.8 litres per kg (dry weight). If the material is to receive no further wet processing, this residual moisture is further reduced by centrifugal extraction before evaporative drying in a hot air dryer.

Scouring in hank form may also be carried out using batch *solvent processing equipment*, although this practice is now less common. Perchloroethylene is the solvent of choice, and these machines operate on the totally enclosed principle, washing, rinsing and drying being accomplished sequentially within a horizontal drum. All machines are fitted with solvent recovery systems to distil used solvent and recover solvent vapour during drying.

Hank and package dyeing processes

Traditionally, carpet yarn dyeing is carried out in hank form, where liquor circulation in the dyeing machine produces a yarn with a characteristic physical property, often described as loft or fullness. Hank dyeing machines are mostly of the Hussong type.

In other sectors of the textile industry it is common to dye yarn in package form – wound onto a perforated centre, through which dye liquor can be circulated under pressure. This process has considerable cost advantage over hank dyeing in that it requires no reeling operation to form the hank and consequently no winding of the hank back onto cones in preparation for weaving or

tufting. With wool and wool-blend yarns the extension applied during package winding results in the yarn being set in a "lean" condition and the resultant yarn does not have the required physical characteristics for carpet manufacture. There are, however, a number of ways of overcoming these objections and package dyeing is slowly gaining credence in the carpet yarn dyeing industry. Three basic types of machines may be used for package dyeing wool yarns: horizontal or vertical spindle machines or tube type machines.

Although the machinery employed in hank and package-dyeing processes is different, the dyeing procedures and techniques are essentially the same and are described together.

Considerable care is required to obtain a level (even) dyeing on yarn as there are no opportunities to even up the colour by mechanical blending, as is the case with loose fibre dyeing. Faulty dyeings must be corrected by manipulation in the dye bath, by either removing or adding colour to achieve the final shade. This process can add significantly to the resources consumed in yarn dyeing.

In comparison to synthetic fibres, the rate of dyeing and the extent of dye uptake is less predictable when dyeing wool, as natural variations in the physical and chemical composition of the fibre have a marked effect on these important parameters.

The dyeing of carpet yarns predominantly composed of a blend of wool and polyamide fibre further compromises the dyer because the two fibres have markedly different dyeing properties and special dyeing auxiliaries must be used to achieve a commercially acceptable product. Problems associated with level dyeing are further compounded by the fact that very few shades can be achieved with one single dyestuff; most shades require the simultaneous application of a number of colours in various proportions and which may have different rates of uptake.

The usual approach is to carry out trial laboratory dyeing on a sample of the particular fibre blend and then to apply 5 – 10 % less dye in the full scale dyeing, the final shade being achieved by adding additional dye in small portions to achieve the final shade. Depending on the dyestuffs, it may be necessary to cool the dye bath for each of these additions in order to promote even migration of the added dye.

Dyeings which are "overshade" can be corrected by stripping dyestuff from the fibre using an excess of levelling agent or reducing conditions, and then adding further colour to achieve the correct shade. This is a practice of last resort in most dyehouses.

This shade matching procedure is an essential part of the dyeing processes as most dyeing is carried out to an agreed standard, either for internal use in the case of an integrated site or by agreement with the customer. Shade matching is predominantly carried out by eye, the dyer comparing the dyed material with a reference pattern under standard illumination.

In other sectors of the textile industry it is common to use colour matching spectrophotometers to determine the reflectance spectra of the dyed material for comparison with a numerical standard. In some instances these measurements may also be used to generate the dyeing recipe from the standard. These techniques are less successful with carpet yarn because a sample of yarn prepared to represent the cut pile of a carpet, viewed end on, must be used for the result to be meaningful. Despite these difficulties a number of manufacturers do use this technology, claiming significant improvements in batch-to-batch matching and subsequent reductions in material wastage.

Hank dyeing machines may be loaded with either dry or wet yarn. In the latter case the yarn may be carrying moisture from the scouring operation or may have been deliberately wetted out to facilitate even packing. This technique is often applied when loading large hanks of yarn with a high twist factor. Package dyeing machines are loaded dry.

Dyestuffs and chemicals typical of wool and polyamide fibres are employed (see Sections 2.7.4 and 2.7.6.1). Preparation for dyeing normally consists of filling the machine with water at 15 - 30 ºC and adding acids, salts and dyeing auxiliaries as required by the recipe. With hank dyeing machines it is conventional to raise the lid and yarn from the dye bath before adding pre-dissolved dyestuffs. In closed package dyeing machines dyestuffs are added from linked transfer tanks.

The dye liquor is circulated for 10 - 15 minutes at 15 – 30 ºC before commencing the heating programme, raising the temperature of the dye bath, according to the dyeing programme in order to maximise exhaustion.

At this stage the dyer will obtain a sample of the dyed yarn for comparison with a standard, in the case of hank dyeing by raising the load from the dye bath, or with package dyeing equipment, through a sampling port in the machine case. A dyeing which is judged to be on shade at this stage is terminated and the dye bath drained. If further additions of dyestuff are required the dye bath may be cooled, in the case of hank dyeing machines by partial draining and refilling with cold water or in package dyeing machines by circulating cooling water through an internal heat exchange core.

Following addition of dyestuff, the dye bath will be returned to the boil and boiled for 30 - 60 minutes before a further yarn sample is taken for shade matching. This operation may be repeated several times before the dyer is satisfied that the bulk material matches the standard. The spent dye bath is then drained and the yarn rinsed in clean water at 15 – 30 ºC for 10 - 20 minutes before finally being allowed to drain, ready for unloading.

In some instances the spent rinse bath may contain little or no residual colour. As the temperature of this liquor is compatible with dyeing start temperatures, it may be retained in the dyeing machine and used for a subsequent dyeing. This practice reduces water usage by up to 50 %.

Application of functional finishes

A number of functional finishes may be applied, either with the dyestuffs or from additional baths of clean water following dyeing. These include insect-resist treatments, flame-retardant treatments and antistatic treatments.

Insect-Resist treatments

Traditionally formulated insecticides, based on synthetic pyrethroids or Sulcofuron, were added to the dyeing with the dyestuffs. To minimise residues and control fugitive emissions this basic procedure has been modified. The formulated product is now added to the dyeing at a later stage; to avoid the spillages that occur during yarn lowering and dyeing, auxiliaries are selected which do not interfere with exhaustion. Emissions from dyeings carried out under acidic conditions are normally within permitted limits, but experience has shown that these standards cannot be met when dyeing under more neutral conditions. In this case, the insect-resist agent is applied from a blank aftertreatment bath in the presence of formic acid at a temperature of 70 - 80 ºC (see also Section 4.8.4).

Antistatic treatments

Antistatic finish applied to the pile yarn is mainly based on a cationic surfactant system, which is readily applied to the fibre under mildly alkali conditions. Cationic compounds are not compatible with anionic dyestuffs and these materials cannot, therefore, be incorporated in the dye bath, but must instead be applied as aftertreatments. The process consists of preparing a fresh bath of clean water, adjusting the pH and adding the required quantity of the proprietary product. The liquor is raised to 60 ºC and run at this temperature for 20 - 30 minutes, followed by rinsing in clean water.

Flame-retardant treatments

Potassium salts of fluoro complexes of zirconium (potassium hexafuorozirconate) are typically used for wool and wool-blend fibres. Typical application conditions for carpet wool yarn are as follows:

- rinsing is required to remove interfering sulphate and phosphate ions, if present
- bath set up at 20 – 30 ºC, pH 3 with hydrochloric acid (10 % o.w.f.) or formic acid (15 % o.w.f.) and citric acid (4 % o.w.f.)
- addition of potassium hexafluorozirconate (3 to 8 % o.w.f. depending on the final specification to be achieved and the substrate) dissolved in 10 times its weight of hot water
- temperature raised at 1 – 2 ºC per minute to 60 ºC and held at this temperature for 30 minutes
- rinsing in cold water for 10 - 20 minutes.

Other treatments

In addition to application of the above functional finishes, which are all invariably carried out in conjunction with colouration, yarn dyeing equipment may be used for other specific yarn preparation or treatment procedures, principally bleaching and twist setting. These are described separately below.

Bleaching

The industry favours the neutral white colour obtained by an oxidation bleach, followed by a reductive bleach. Typical processing conditions would be:

1. at 40 ºC, run yarn in liquor containing 3 % o.w.f. proprietary stabiliser, 1.5 % o.w.f. sodium tri-polyphosphate, 20 % o.w.f. hydrogen peroxide (35 %). Raise liquor to 70 ºC, circulate 40 minutes. Drain
2. run in a fresh bath containing 0.2 % o.w.f. formic acid (85 %) and 0.75 % o.w.f. sodium hydrosulphite. Raise to 50 ºC, circulate 20 minutes, drain and rinse in cold water.

Yarn (dye bath) twist setting

This process is not always carried out as a separate treatment. In fact, during the hank dyeing of wool yarns the twist inserted during spinning is stabilised by chemical changes within the fibre at the temperatures reached by the boiling dye bath.

Yarn may, however, be twist set in hank form using conventional hank dyeing equipment. Typical processing conditions would be:

1. raise dye bath to 80 ºC, add 5 % on the weight of yarn sodium metabisulphite, immerse yarn, circulate liquor for 15 minutes, drain machine
2. rinse cold with liquor containing 0.8 % o.w.f. hydrogen peroxide (35 %) for 15 minutes.

2.14.5.2 Integrated Carpet Manufacturing Mills

Fully integrated carpet manufacturers carry out all the mechanical processes, wet processes (pretreatment, dyeing, printing and finishing operations) required to convert natural and synthetic fibres into finished carpet. Such companies may also produce their own synthetic fibres from raw polymer feedstock. Regarding the natural fibres processed they can in some cases select and purchase natural fibres and operate the whole chain of processes from wool scouring to dyeing, yarn spinning and carpet weaving/tufting. However, usually not all of these operations are carried out at the same site.

The conversion of the fibre into finished carpet can follow different routes depending on the style of the carpet to be produced.

Tufted carpet

Yarn can be manufactured from:
- staple fibres, from both synthetic (PA, PP, PES, PAC) and natural (wool and cotton) fibres
- continuous filaments, exclusively from synthetic fibres (mainly PA, PP and PES).

The carrier materials (primary backing) usually consist of:
- PP woven fabrics or webs
- PES woven fabrics or webs
- jute fabrics.

Finishing of tufted carpets involves:
- dyeing and/or printing
- coating
- mechanical finishing
- chemical finishing.

Dyeing and chemical finishing can be applied on loose fibre, yarn or piece, while the other operations are carried out on the final carpet.

Needle felt carpet

Almost all fibres may be used for the production of needle felts (PP, PA, PES, PAC, wool, cotton jute/ sisal, coconut fibre and viscose). However, mostly man-made fibres are used.

Needle felts finishing involves:
- dyeing (rarely done)
- coating
- mechanical finishing (rare)
- chemical finishing.

Woven carpet

Both natural and synthetic fibres are used in woven carpet production.

Carpets are woven using dyed yarns (so piece dyeing is not applied in woven carpet production). The final carpet is then submitted to mechanical and chemical finishing treatments.

3 EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS

3.1 Introduction

The main environmental issues relevant for the textile industry have been dealt with in detail, process by process, in Chapter 2.

The textiles industry has always been regarded as a water-intensive sector. The main environmental concern is therefore about the amount of water discharged and the chemical load it carries. Other important issues are energy consumption, air emissions and solid wastes and odours, which can be a significant nuisance in certain treatments.

Air emissions are usually collected at their point of origin. Because they have been controlled for quite a long time in different countries, there are good historical data on air emissions from specific processes.

This is not the case with emissions to water. The various streams coming from the different processes are mixed together to produce a final effluent whose characteristics are the result of a complex combination of factors:

- the types of fibres involved
- the types of make-ups processed
- the techniques applied
- the types of chemicals and auxiliaries used in the process.

Furthermore, since the production may vary widely not only during a year (because of seasonal changes and fashion) but even over a single day (according to the production programme), the resulting emissions are even more difficult to standardise and compare.

The ideal approach would be a systematic analysis of the specific processes, but data availability is very poor for many reasons, including the fact that legal requirements have tended to focus on the final effluent rather than on the specific processes.

Mindful of these limitations on the characterisation of waste water emissions, it has proven appropriate to identify narrow categories of finishing industries and then to compare the overall mass streams between mills belonging to the same category. This approach allows a preliminary rough assessment in which, by comparing the consumption and emission factors of mills within the same category, it is possible to verify given data and identify key issues and macroscopic differences between the similar activities.

Input/output considerations will therefore be addressed step by step, starting from overviews of the overall mass streams and ending in a more detailed analysis of single processes and/or issues that are of some concern.

This is the approach that will be followed in this chapter for all categories of industries identified in Chapter 2 (Section 2.14). One exception is represented by odours and solid wastes issues which will be dealt with in Section 3.5 and Section 3.6 at the end of this chapter. It should be noted that the data sets given within the tables reported in this chapter represent examples only.

3.2 Wool scouring mills

3.2.1 Cleaning and washing with water

This section refers to a well defined category of companies whose general features are briefly described in Section 2.14.1, while the scouring process itself is described in Section 2.3.1.1. The information reported in this section reflects an industry survey of raw wool scouring and effluent treatment practices in the European Union, undertaken by ENco in 1997/98 on behalf of INTERLAINE.

The number of responses received from each of the Member States where there is wool scouring activity was as follows:

Belgium	0
France	2
Germany	1
Italy	1
Portugal	2
Spain	1
UK	5
Total	*12*

In addition, a completed questionnaire was received from an Australian subsidiary of a European company and a set of data was submitted in a second stage by some Italian mills ([193, CRAB, 2001]).

Production volumes varied greatly, from 3000 to 65000 tonnes of greasy fibre per year. Working patterns also varied, ranging from companies working 24h per day on 7 days per week, to companies working 15 - 16h per day on 5 days per week.

As already highlighted in Section 2.3.1.1, the arrangements for circulating the scour and rinse liquors may vary widely. There are also significant differences in processing conditions due to the nature of the wool processed (fine or coarse) and the contaminants present. All these factors, combined with the type of waste water treatment adopted, influence the quality of the effluent from the scouring mill. Table 3.1, Table 3.2 and Table 3.3 summarise the data collected at different wool scouring sites. Some companies have been grouped together in an attempt to find a relationship between the liquor handling system adopted and the resulting consumption and emission levels. The original identification letters for the different companies have been kept. Fine, extra-fine and coarse wool processors appear in separate groups to enable easier comparison.

FINE WOOL	**Mill F**	**Mill E**	**Mill G**	**Mill J**	**Mill N**
Loop	No	Yes		Yes	
Recycle	No	No		Yes (from ww treatment plant)	
Water consumption (l/kg of g.w.)					
Gross:	6.67	n.d.	6.30	n.d.	5.00
of which recycled:					
- from grease recovery loop:	0	n.d.	3.33	n.d.	1.31
- from the rinse effluent:	0	0	0	0	0
- from the ww treatment:	0	0	0	2.37	2.38
Net:	6.67	10.00	2.97	0.36	1.31
Detergent (g/kg of g.w.)	7.78	15.83	5.96	4.50	6.15
Builder (g/kg of g.w.)	4.20	0.00	n.d.	5.55	3.84
Grease recovered (g/kg of g.w.)	34.5	71 [(a)]	27	19.10	34.6
% of the total	25 - 30		20	20	25 - 30
COD before ww treatment (g/kg g.w.)					
- from rinse water flow		13.40	n.d.	n.d.	7.35
- from scour flow		n.d.	n.d.	n.d.	143

Source [187, INTERLAINE, 1999]
Notes:
g.w. = greasy wool; Loop = use of dirt removal and/or grease recovery loop with recycle of the water to scour; Recycle = use of recycled water from the waste water treatment plant and/or from the rinse bowl by means of UF system; Gross = total flow in scour, i.e. sum of fresh and recycled water feeds;
Net = net consumption
[(a)] Centrifugal grease + acid cracked grease

Table 3.1: Wool scouring process mass streams overview (fine wool)

COARSE WOOL	Mill C	Mill H	Mill L
Loop	No	Yes	Yes
Recycle	No	No	Yes (from rinse bowl by UF)
Water consumption (l/kg of g.w.)			
Gross:	13.20	10.28	n.d.
of which recycled:			
- from grease recovery loop:	0	5.71 [(a)]	n.d.
- from the rinse effluent:	0	0	n.d.
- from the ww treatment:	0	0	n.d.
Net:	13.20	4.57	1.80
Detergent (g/kg of g.w.)	9.09	8.00	7.00
Builder (g/kg of g.w.)	7.09	1.00	7.00
Grease recovered (g/kg of g.w.)	0	13	7.5
% of the total	0	25	15
COD before ww treatment (g/kg g.w.)			
- from rinse water flow	n.d.	4.46	1.6
- from scour flow	n.d.	218.5	105.2 [(b)]

Source [187, INTERLAINE, 1999]
Notes:
g.w. = greasy wool
Loop = use of dirt removal and/or grease recovery loop with recycle of the water to scour
Recycle =u se of recycled water from the waste water treatment plant and/or from the rinse bowl by means of UF system
Gross = total flow in scour, i.e. sum of fresh and recycled water feeds;
Net = net consumption
(a) the mill has two separate recovery loops (one for dirt removal and one for grease recovery)
(b) concentrate from the UF system + waste flow from grease recovery loop

Table 3.2: Wool scouring process mass streams overview (coarse wool)

EXTRA FINE WOOL [(a)] (15 - 22 µm)	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Loop	Yes	Yes	Yes	Yes
Recycle	No	No	No	No
Water consumption (l/kg of g.w.)				
Gross:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
of which recycled:				
- from grease recovery loop:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
- from the rinse effluent:	0	0	0	0
- from the ww treatment:	0	0	0	0
Net:	13.3	14	7.1	8.1
Detergent (g/kg of g.w.)	6.8	4.62	7.7	13.8
Builder (g/kg of g.w.)	12.3	15.2	12	20.3
Grease recovered (g/kg of g.w.)	30.9	42	31.7	32.5
% of the total	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
COD before ww treatment (g/kg g.w.)				
- from rinse water flow	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
- from scour flow	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sludge from the ww plant (g/kg g.w.)	510	432	353	325

Source: [193, CRAB, 2001]
Notes:
g.w. = greasy wool
Loop = use of dirt removal and/or grease recovery loop with recycle of the water to scour
Recycle =u se of recycled water from the waste water treatment plant and/or from the rinse bowl by means of UF system
Gross = total flow in scour, i.e. sum of fresh and recycled water feeds;
Net = net consumption
[(a)] figures are related to greasy wool consumption, as are all other production-specific values in this report. In the original reference, the production-specific values are related to clean wool (about 60 - 70 % of greasy wool)

Table 3.3: Wool scouring process mass streams overview (extra fine wool)

Water Usage

The wool scouring industry has a reputation for high water consumption. [18, VITO, 1998] reports 10 – 15 l/kg greasy wool as the range of water consumption for traditional installations, although lower values were observed in the surveyed companies.

Net specific consumption can be reduced by installing a grease and dirt recovery loop, through which water is recycled to the scouring bowls. It is also possible to apply similar recycling technology to waste rinse water. Mill L had such an arrangement, using ultrafiltration to treat the rinse water.

In addition to the above process-integrated recycling arrangements, it is also possible for mills with evaporative effluent treatment plants to re-use the evaporator condensate for feeding scour and/or rinse bowls. Five of the mills surveyed treat effluent by evaporation, but only three of these recycle the condensate. One of those that does not recycle the condensate cites problems with build-up of ammonia and odours as the reason for not recycling.

In fine wool scouring, gross water flow in the scour varies greatly, from 5 l/kg in the case of Mill N to more than 10 l/kg for Mill E. The latter apparently operates in similar conditions to Mill G, but it has an old and complex system for collecting, settling and filtering effluent, which probably explains its lower performance. Mill G recycles scour liquors at three times the rate of Mill N.

Net water consumption varies even more widely than the gross liquor circulation (from 10 l/kg in the case of Mill E to 0.36 l/kg for Mill J). In the latter this very low net specific water consumption is achieved through total recycling of condensate from the effluent treatment plant (anaerobic lagoon/evaporation), plus an unstated amount of process-integrated recycling via a grease/dirt removal loop.

Of the coarse wool scourers, two have dirt removal/grease recovery loops recycling to the first scour bowl; one of these two also has a rinse water recycling loop (Mill L). All three scourers bleach in the last bowl of the scour train, using hydrogen peroxide and isolating the bleaching bowls from the countercurrent.

It is possible to calculate gross circulation in the scour at two of the mills. In both cases, it is significantly higher than encountered in all but one of the fine wool scourers. This may be because the coarse wools contain more dirt than fine wools [187, INTERLAINE, 1999].

Net water consumption varies considerably in the three mills. Mill C has the highest net water consumption of any of the surveyed mills that process fine and coarse wool. This mill recycles no liquor at all. Mill H has a moderately low net water consumption, which is achieved by using the highest capacity dirt removal/grease recovery loop encountered in this survey. Mill L recycles rinse water and also presumably has other recycling arrangements to achieve its low net consumption.

Another factor playing a potential role in net water consumption is the production volume. Figure 3.1 shows, by plotting net consumption against production volume, a tendency for net specific water consumption to fall as production volume increases. There are clearly mills whose net water consumption is below the norm, which is represented by the drawn curve.

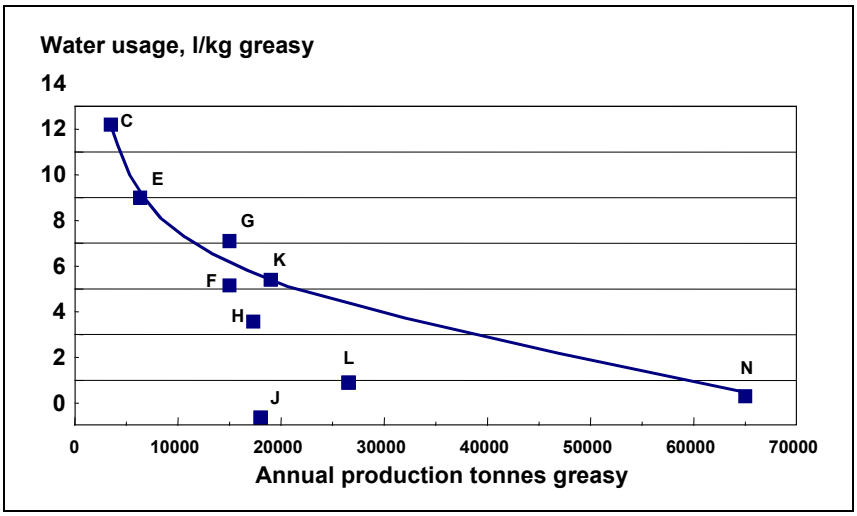


Figure 3.1: Net specific water consumption plotted against production volume [187, INTERLAINE, 1999]

There may be several reasons for this relationship between water consumption and production volume. Besides economies of scale in larger companies, possibly the most important reason is the mill's perception of the economics of reducing water consumption. Some of the medium-sized mills may feel unable to make the required investment or may not have the staff resources to devote to the task [187, INTERLAINE, 1999].

No detailed information has been submitted about the characteristics of the grease recovery loops applied in the mills mentioned in Table 3.3. Therefore it is not possible to draw conclusions about the water consumption levels reported in the table.

Grease recovery

One scourer (Mill C) has no grease recovery plant, while the remaining mills recover between 8 and 71 kg grease per tonne of greasy wool processed. The scourers at the bottom end of this range (Mill H, 13 kg/tonne and Mill L, 8 kg/tonne) are wholly or predominantly scourers of coarse wools, which contain lower percentages of grease in a more oxidised (less hydrophobic) form, which is more difficult to separate centrifugally. At the top end of the range is Mill E, which recovers 71 kg of grease per tonne of wool processed. This mill is a fine wool scourer with a centrifugal grease recovery plant and an acid cracking plant. The acid cracking plant produces a lower quality grease which must now be regarded as a waste rather than a by-product, since it cannot usually be sold and has to be landfilled. The remaining mills, wholly or predominantly fine wool scourers, recover between 22 and 42 kg of grease per tonne of raw wool (average, 30 kg/tonne).

Chemical Usage

The most important chemicals used by scourers are detergents and builders. As for the data reported in Table 3.1 and Table 3.2, seven of the scourers use alcohol ethoxylate detergents and five use alkylphenol ethoxylates (the data are reported for only two mills). Two UK scourers also report the use of "solvent assisted detergent" for the removal of marking fluids from fleeces. Eight scourers use sodium carbonate as builder, two use sodium hydroxide and two use no builder.

No information has been submitted about the types of detergents used by extra fine scouring mills referred to in Table 3.3.

Scourers of coarse (carpet) wools are often asked by customers to bleach the fibre by adding hydrogen peroxide and acid to the last rinse bowl. Five of the scourers do this routinely or occasionally.

The seven users of alcohol ethoxylates consume an average of 9.1g detergent per kg greasy wool (range 3.5 – 16g/kg), whilst the five users of alkylphenol ethoxylates use an average of 8.0g detergent per kg greasy wool (range 5 – 16g/kg). There is therefore no evidence of economies of scale, nor of the often-claimed greater efficiency of alkylphenol ethoxylates over alcohol ethoxylates.

It is also frequently claimed that fine wools require more detergent for scouring than coarse wools. The survey shows that the fine wool scourers use an average of 7.5g detergent per kg greasy wool (range 5 – 10g/kg) while coarse wool scourers use an average of 8.5g detergent per kg greasy wool (range 3.5 – 16g/kg), so this claim also seems to be without foundation.

Figure 3.2 shows that there is a relationship between detergent feed rate and the rate at which effluent is discharged to the mills' effluent treatment plants. Detergent which is discharged in the effluent from the scour is lost, whilst recycling detergent via the grease recovery/dirt removal loop conserves much of it within the scour. Note that the values used in compiling this figure are calculated from annual usage divided by total wool processed and may differ from detergent feed rates to scour bowls used in the tables reported earlier (Table 3.1 and Table 3.2).

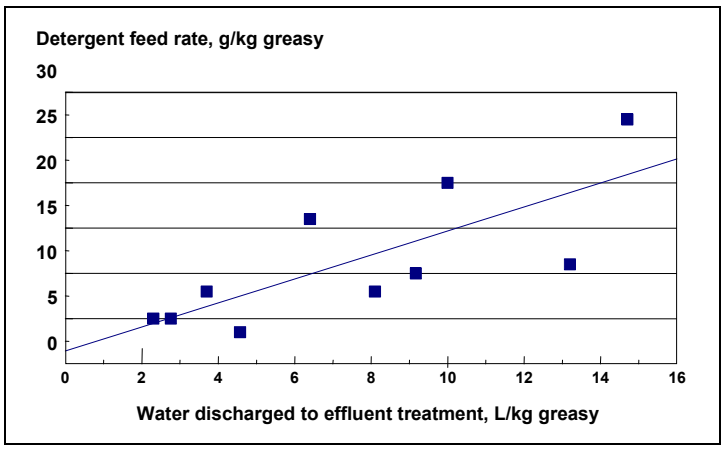


Figure 3.2: Relationship between the detergent feed rate and the rate of discharge of effluent to treatment
[187, INTERLAINE, 1999]

For builders, on the other hand, there is no obvious pattern related to wool type, detergent consumption or type or size of operation.

Several of the scourers also reported using varying quantities of acids and alkalis for cleaning purposes. These included hydrochloric, nitric, phosphoric and sulphuric acids, a mixture of organic and inorganic acids, and caustic soda. The use of sodium chloride for regeneration of the water treatment plant was also mentioned. Significant quantities of chemicals are used by some scourers in effluent treatment processes, but few data are available [187, INTERLAINE, 1999].

Energy Consumption

The mills in this survey were not asked to give energy consumption figures. Data presented here come from a survey carried out in the UK in 1998[3].

Figure 3.3 shows the specific energy consumption (MJ/kg greasy wool) and the specific net water consumption (l/kg greasy wool) of the 11 mills which supplied data (the reported data refer only to the scouring process and do not include energy consumption for the waste water treatment plant).

The relationship between energy and water consumption is immediately obvious and is emphasised in Figure 3.4, where energy consumption is plotted against water consumption. As far as possible, the consumption figures used relate only to the scouring and related processes, such as effluent treatment.

Energy and water consumption both vary widely. Energy consumption ranges from 4.28 to 19.98 MJ/kg (average 9.29 MJ/kg) and water consumption varies from 1.69 to 18.0 l/kg (average 8.16 l/kg). R^2 for the correlation is 0.906.

[3] M Madden, ENco, personal communication, 1999.

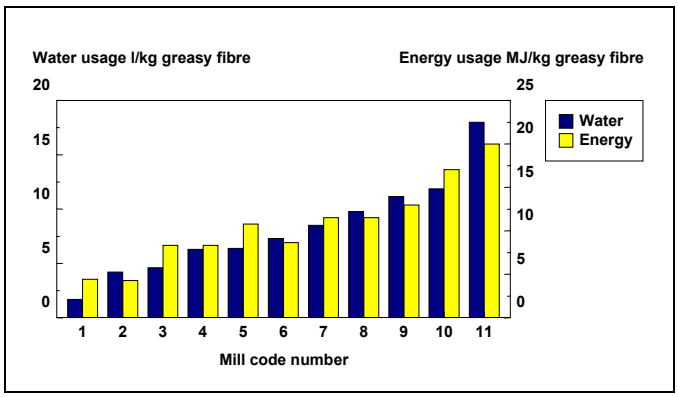


Figure 3.3: Energy and water consumption in 11 UK scouring mills [187, INTERLAINE, 1999]

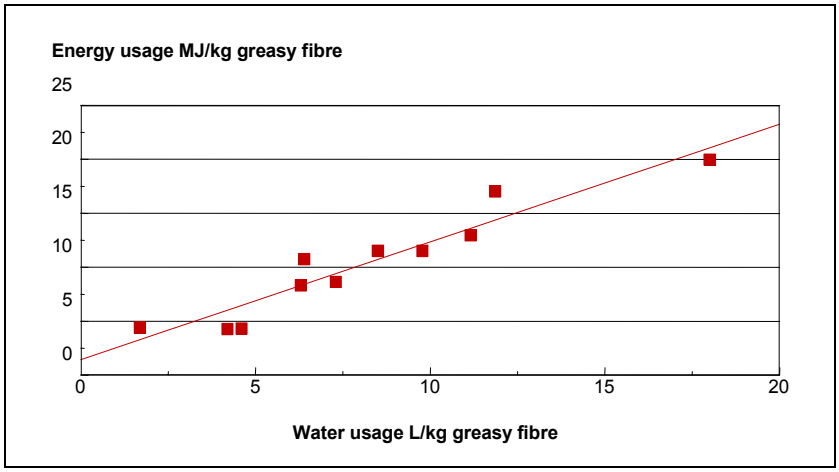


Figure 3.4: Energy consumption plotted against water consumption for 11 UK scouring mills [187, INTERLAINE, 1999]

The variation in water consumption in the UK study bore no relationship with throughput (as it did in the Europe-wide study). See Figure 3.5.

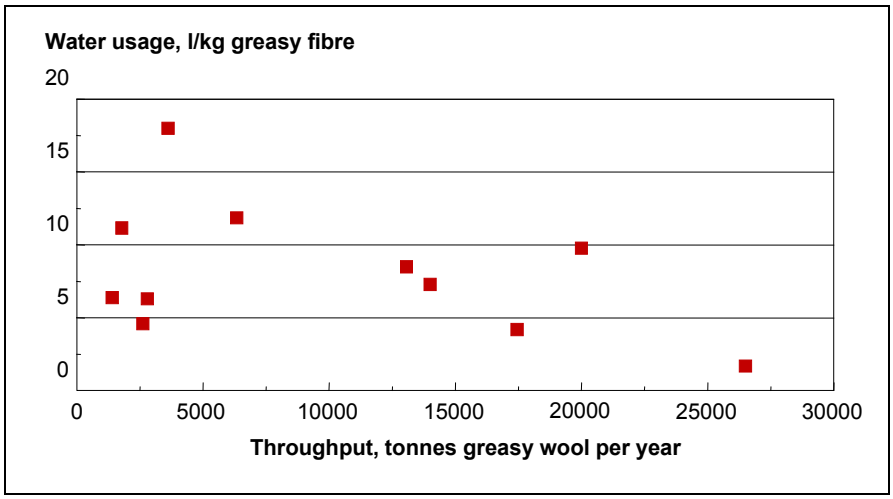


Figure 3.5: Water consumption against throughput for 11 UK scouring mills [187, INTERLAINE, 1999]

There are probably two reasons for the relationship between energy and water consumption. The more obvious is that much of the thermal energy consumed in wool scouring is used for heating water. Rather less obviously, it is likely that the mills which have expended time and effort (and perhaps capital) on reducing water consumption will also have given attention to reducing energy consumption. This assumption is supported by the fact that heating 1 litre of water to scouring bowl temperature consumes 0.21 MJ, whilst the slope of the regression line in Figure 3.4 above is 1.09 MJ/l [187, INTERLAINE, 1999].

Chemical Oxygen Demand

Specific COD loads before waste water treatment are indicated in the INTERLAINE document for only a few mills (see Table 3.1, Table 3.2 and Table 3.3). A global COD range of 150 - 500 g/kg of raw wool has, however, been estimated in the final summary (see Figure 3.6).

COD in the effluent immediately after the process is also influenced, apart from the quantity of contaminants present on the raw material, by the efficiency of the grease and dirt recovery system. Wool grease, dirt and suint are in fact the main contributors to the COD load, while detergent can be regarded as the smallest contributor. In this respect the specific COD loads could be roughly estimated, using the data available, by considering:

- the amount of COD contained in the raw wool (556 kg COD/tonne fine raw wool and 315 kg COD/tonne coarse raw wool, see also Section 2.3.1.2)
- the amount of grease removed/recovered from the effluent (assuming that the grease is the main contributor to the COD).

The available data concerning the COD levels after waste water treatment from the surveyed mills are summarised in Table 3.4. The mills have been subdivided into direct dischargers (companies that discharge directly to surface water) and indirect dischargers (companies that discharge to sewer after an on-site pretreatment. One mill recycles the effluent completely by evaporative treatment and therefore does not have any waste water discharge at all.

Some of the figures in Table 3.4 are estimated or calculated from other data supplied. To distinguish values supplied directly by the mills from estimated or calculated data, the former are printed in bold type.

In calculating the COD load entering the environment as a result of the activities of those wool scourers who discharge pretreated effluent to sewer, it has been assumed that the rate of mass removal of COD in the sewage treatment works is 80 %. This is believed to be an appropriate removal rate, although there is no hard evidence to support the assumption.

The processes used by the mills which responded to the questionnaire include all process types (coagulation/flocculation, evaporation, membrane filtration and aerobic/anaerobic biological treatment).

Unfortunately, not all effluent treatment sub-types are represented. For example, none of the responding mills uses dissolved air flotation (DAF) as a means of separation after addition of coagulants/flocculants to the effluent stream (all use either decanter centrifuges or hydrocyclones).

Only one mill uses membrane filtration (in this case ultrafiltration (UF) on rinse effluent only) – other types of membrane filtration are not represented. There is no mill which uses anaerobic digestion only to treat scouring effluent although the existence of such a mill in Italy is known.

There are also mills in Italy using conventional aerobic biological treatment (plants similar to those used for the treatment of municipal sewage) and combinations of anaerobic and aerobic biological treatment [187, INTERLAINE, 1999].

Four of the mills discharge effluent directly to surface waters. Two of these (Mills C and N) treat to high standards before discharge. Surprisingly, the other two discharge untreated effluent.

One of these mills is known to have installed a flocculation/coagulation effluent treatment plant since responding to the questionnaire.

Mill J recycles effluent completely after evaporative treatment. Mill N recycles scour effluent after treatment by evaporation and bio-filtration, but discharges rinse effluent to surface waters following treatment by prolonged aeration.

All the other mills (six in number) discharge to sewer and, in all cases, the discharged effluent receives aerobic biological treatment in a municipal sewage treatment works. The majority of these mills (four) use physico-chemical coagulation/flocculation processes to pretreat their effluent on-site, though only Mill K treats rinse effluent as well as scour effluent.

	On-site treatment		**COD after on-site treatment**		**Sludge**	**COD after off-site treatment**	**Mill**
	Scour liquors	**Rinse liquors**	**(mg O_2/l)**	**(g/kg)**	**(g/kg)**	**(g/kg)**	
No discharge	Scour liquors (after grease recovery) and rinse liquors are recycled after anaerobic lagoon and evaporative treatment		0	0	55	0	J
Direct discharge	None		19950 [c)]	299 [c)]		299 [c)]	B
	None		19950 [c)]	299 [c)]		299 [c)]	D
	Evaporator (the company does not have a grease recovery plant)		**260**	**3.4**	315 [b)]	**3.4**	C
	Evaporator + bioreactor (the water is recycled to rinse bowl)	Extended aeration (4 - 5 days)	**120**	**0.2**	75 [d)]	**0.2**	N
Indirect discharge	Al/polymeric flocculation Hydrocyclone	None	9000 [e)]	73 [e)]	233 [b)]	14.6 [f)]	G
	Acid/polymeric flocculation Decanter centrifuge	None	**15000**	**60**	145 [a)]	12.0 [f)]	H
	Fe/lime/polymeric flocculation Decanter centrifuge		**3900**	**33**	135 [a)]	6.6 [f)]	K
	Acid cracking Filter press	None	**4000**	**42**	154 [a)]	8.4 [f)]	E
	Aeration (4 - 5 days)		**2800**	**25**	113 [a)]	5.0 [f)]	F
	Evaporator	Recycling by UF (the concentrate is passed to the evaporator)	**500**	**1.3**	185 [a)]	0.3 [f)]	L

Source [187, INTERLAINE, 1999]
Notes:
Figures in bold are values that have been supplied directly by the mills; the other values have been calculated or estimated
a) dry weight
b) may be dry or wet
c) calculated as follows: COD content of coarse wool: 315 kg/tonne of which 95 % occurs in untreated waste water; water usage is assumed to be 15 l/kg greasy wool
d) estimated dry weight. This is the sludge from the grease recovery loop and aerobic biological treatment (the concentrate from the evaporator is incinerated and produces ash, but not sludge)
e) calculated as follows: COD content of fine wool 556 kg/tonne of which 95 % occurs in untreated waste water; water usage is assumed to be 15 l/kg greasy wool
f) calculated assuming that municipal aerobic treatment plant removes 80 % of COD

Table 3.4: Overview of effluent treatment processes and associated output of COD and sludge

Discharges from the mills vary widely, from zero to 73 kg COD/tonne of greasy wool processed, reflecting differences in the on-site treatments applied. However, all mills discharging more than 3.4 kg COD/tonne discharge to sewer and pay the sewerage operator for further treatment. This reduces the range of COD entering the environment to 0 – 15 kg/tonne. The best performance for a mill which does not completely recycle treated effluent (from evaporative treatment) is 0.2 kg COD/tonne for Mill N, but the estimated COD emissions to the environment from Mill L, which discharges via sewer, are similar at 0.3 kg/tonne.

Sludge

With regard to sludges arising from effluent treatment, many scourers did not state whether the weights given were wet or dry weight. These instances are noted in Table 3.4. Sludge production (dry basis) ranged from about 100 to 300 kg/tonne greasy wool except for two cases. Mill J treats effluent by anaerobic lagooning followed by evaporation and yet states that sludge production is only 55 kg/tonne. This figure possibly refers to the sludge or concentrate arising from evaporation and does not include the sludge from the anaerobic lagoon. In any case, it is unlikely to represent total sludge production at Mill J. Mill N treats scour effluent by evaporation and incineration. This produces 20 kg/tonne of ash, but no sludge. Sludges arise at this mill from gravity settling, plus decanter centrifuging, in the grease recovery/dirt removal loop and from aerobic biological treatment of rinse effluent. The figures given, equivalent to 75 kg/tonne, are believed correct [187, INTERLAINE, 1999].

The sludge is sent to landfill without pretreatment, or it finds other uses such as brickmaking or soil conditioner in agricultural land after composting. In one case it is incinerated.

Ectoparasiticides

Residues of veterinary medicines in wool scour effluent have the potential to cause harm in the environment. The most commonly found ectoparasiticides and the environmental issues related to their release in the effluent have already been described in Sections 2.1.1.9 and 2.3.1.2.

The questionnaire sent to scourers involved in the survey asked them to give quantitative information on the source countries of the wools they scour. Thanks to this information in combination with the ENco Wool and Hair Pesticide database (see Section 2.1.1.9) it was possible to estimate the average biocide content of the incoming raw material. The results of this calculation are reported in Table 3.5, which shows concentrations of individual ectoparasiticides in the range of 2 – 15 mg/kg of raw wool.

Mill	Total organochlorines [(a)] g/tonne greasy wool	Total organophosphates [(b)] g/tonne greasy wool	Total synthetic pyrethroids [(c)] g/tonne greasy wool
B	2.73	1.13	0.29
C	5.05	4.14	0.31
D	2.31	1.09	0.05
E	0.12	4.61	1.41
F	0.10	3.93	1.18
G	0.60	4.86	6.25
H	0.22	18.7	4.55
J	3.03	4.02	4.30
K	0.32	16.3	4.36
L	0.53	19.0	3.79
M	0.57	4.65	5.73
N	0.30	4.98	2.76

Source [187, INTERLAINE, 1999]
Notes
(a) Sum of *alpha-, beta-, gamma* and *delta*-hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzene, heptachlor, heptachlor-epoxide, aldrin, dieldrin, endrin, endosulphan, DDD and DDT.
(b) Sum of chlorfenvinphos, dichlofenthion, diazinon and propetamphos.
(c) Sum of cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate.

Table 3.5: Average organochlorine, organophosphate and synthetic pyrethroid biocide content of the wools processed by 12 scourers

The emission loads of pesticides discharged in the effluent from the surveyed companies are not available. However, they could be estimated based on the water-grease partition factors of these compounds.

Biocides are in fact removed by the dirt removal/grease recovery loops, which are integrated with the scour, as well as by the end-of-pipe effluent treatment plant. For example, a mill which removes 25 % of the total grease on the incoming wool in its grease recovery loop, perhaps a further 5 % in its dirt removal loop, and 80 % of the remaining 70 % (i.e. 56 % of the total) in its effluent treatment plant, has an overall grease recovery rate of 86 %. Removal of lipophilic biocides would be expected to follow a similar pattern to that of grease removal. Rinse water recycling loops, if used, may also remove some biocides.

Many studies of the fate of ectoparasiticides in the wool scouring process have been carried out and these issues have already been dealt with in Section 2.3.1.2. Possible assumptions are listed as follows [103, G. Savage, 1998]:

- 96 % of the pesticides are removed from wool (4 % is retained on the fibre after scouring)
- of this 96 %, a percentage (which is usually 30 %, but in some examples it has been shown to be lower) is retained on-site in recovered grease
- the remaining fraction (which does not associate with wool, grease and dirt) is discharged in the effluent and submitted to waste water treatment.

Exceptions to this behaviour are represented by:

- water soluble pesticides (e.g. cyromazine and dicyclanil); in this case it is assumed that 4 % of the initial amount remains on the fibre, but no further pesticide is removed by wool grease recovery or on-site treatment; therefore 96 % of the initial amount is found in the waste water
- triflumuron: recent studies ([103, G. Savage, 1998]) have shown that triflumuron associates partly with grease and partly with dirt and that consequently a higher proportion of this pesticide residue is likely to be retained on-site. In particular, it can be assumed that 90 % of residues is retained on-site (including the amount retained on wool fibre and in recovered wool grease).

Concerning the effect of the waste water treatment, Table 3.6 summarises the monitoring results for woolscour effluent treatment plants, carried out by ENco in 1997/98[4]. The results in the table compare the effluent before and after treatment and were obtained by analysis of 24 h composite samples, taken on 10 separate days. The table also shows the reduced efficiency of evaporative systems in the removal of OPs due to their steam volatility (see also Section 2.3.1.2).

Mill	Plant type	Removal rate (%) in effluent treatment plant						
		Grease	COD	SS	OC	OP	SP	Total biocides
1	CF/Fe	86	84	89	83	88	94	88
2	CF/acid	89	73	89	69	78	40	77
3	HAC	82	70	75	72	75	75	75
4	BF/Fe	93	75	83	96	56	71	59
5	CF	73	70	75	76	91	94	91
6	CF/Fe	80	80	77	81	76	74	76
7	HBF/Fe	96	83	94	90	92	89	92
8	Evap	100	99	100	97	72	100	78

Source [187, INTERLAINE, 1999]
Notes:
COD = chemical oxygen demand; SS = suspended solids; OC = organochlorines
OP = organophosphates; SP = synthetic pyrethroids; CF = continuous flocculation
HAC = hot acid cracking; BF = batchwise flocculation; HBF = hot batchwise flocculation
Evap = evaporation

Table 3.6: Performance of effluent treatment plants in removing wool grease, COD, suspended solids and ectoparasiticides from woolscour effluent

Additional data come from a separate ENco study[5], where the mass loads of the three most commonly used sheep treatment chemicals – diazinon (OP), propetamphos (OP) and cypermethrin (SP) – discharged to sewer from seven scouring mills, were calculated and compared with the loads present on the incoming greasy wool. The latter values were obtained by using the average residue concentrations taken from the ENco database for the mix of wool sources scoured at each mill. The results are shown in Table 3.7.

Mill	Diazinon			Propetamphos			Cypermethrin		
	In wool g/tonne	In effluent g/tonne	Removal %	In wool g/tonne	In effluent g/tonne	Removal %	In wool g/tonne	In effluent g/tonne	Removal %
T	8.63	1.63	81	9.99	0.57	94	5.58	0.05	99
U	8.16	0.66	92	8.63	0.37	96	5.30	0.04	99
V	5.30	0.59	89	2.72	0.17	94	3.45	0.15	96
W	6.14	1.14	82	7.80	0.61	92	4.12	0.21	95
X	4.59	0.10	98	0.19	0.02	91	3.60	0.52	86
Y	8.16	1.48	82	10.60	0.78	93	5.41	0.20	96
Z	10.76	0.17	99	12.10	0.36	97	7.06	0.02	100

Source [187, INTERLAINE, 1999]

Table 3.7: Sheep treatment chemical residues in incoming greasy wool and in scouring effluent discharged to sewer at six mills

[4] ENco, unpublished results, 1997 and 1998.

[5] ENco, unpublished results, 1998.

By comparing the results in Table 3.6 and Table 3.7, it can be seen that the overall removal rates of sheep treatment chemicals from scouring effluent are significantly higher than the removal rates in the effluent treatment plants. As indicated earlier, the balance is presumably removed in the dirt removal/grease recovery loops.

The above discusses the removal of sheep treatment chemicals in physical and physico-chemical effluent treatment plants. It is possible that prolonged biological treatments will destroy at least some of the chemicals. One of the scourers in the European survey described here treats rinse effluent by prolonged (4 – 5 day) aeration and this is known to remove all SPs and all OPs except dichlofenthion[6,7]. OCs are only partly removed. Biological treatments of short duration are not expected to break down the chemicals but may remove them by absorption into the lipid components of the biomass.

Figure 3.6 attempts to define for 1 tonne of raw wool the consumption and emission ranges for the scouring process and the waste water treatment. The ranges are defined based on the results of the survey integrated with some results obtained from previous surveys of scouring mills carried out by ENco in 1996 and 1998. It has to be noted that some of the given ranges are not generally applicable. For example, the range of values for flocculants used in on-site treatment is valid only for those companies with a coagulation/ flocculation effluent treatment plant.

[6] Dichlofenthion is an OP which was formerly registered for sheep treatment in New Zealand. It is particularly resistant to biodegradation and its registration has been withdrawn.

[7] G Timmer, Bremer Wollkämmerei, private communication, 1998.

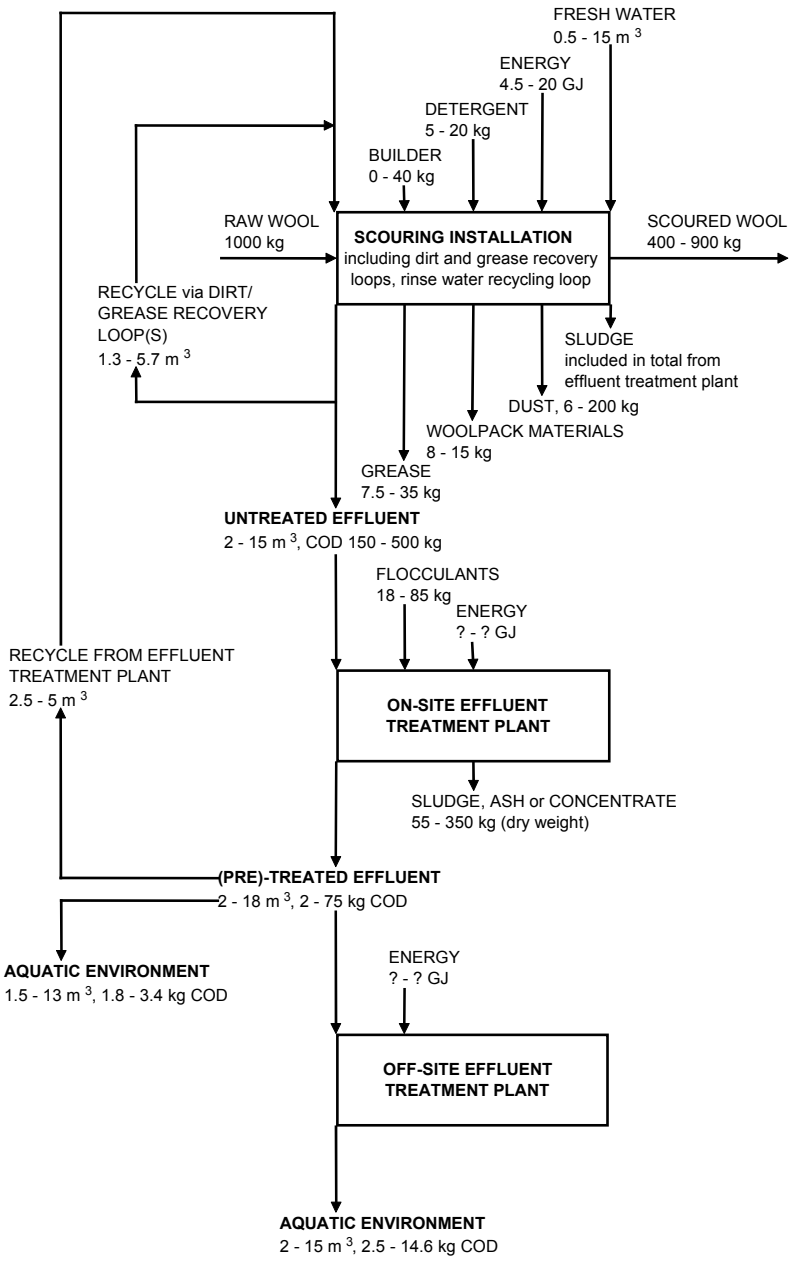


Figure 3.6: Diagram showing the ranges of inputs to and outputs from the scouring processes and effluent treatment plants (on- and off-site) at the mills surveyed [187, INTERLAINE, 1999]

3.2.2 Cleaning and washing with solvent

The inputs and outputs of the process are reported in Table 3.8. Inputs and outputs are based upon a Wooltech plant production of 500 kg of clean wool fibre per hour. Typically 852.6 kg/h of greasy wool feed comprises 500 kg/h wool fibre, 128 kg/h grease, 102 kg/h dirt, 42.6 kg/h suint and 80 kg/h moisture. Wide variations in contaminants (pesticides, dirt and grease) are possible. These figures, whilst typical, are therefore nominal only.

		Flow rate referred to the production of		Specific input/output referred to the production of		
		500 kg/h of clean wool	**Unit**	**1 kg of greasy wool**	**1 kg of clean wool**	**Unit**
INPUT						
Water	**Total**	124	kg/h	0.145	0.219	kg
	wool moist	20	kg/h	0.023	0.035	kg
	air moist	4	kg/h	0.005	0.007	kg
	steam eject	100	kg/h	0.117	0.177	kg
Solvent	TCE	10	kg/h	11.7	17.7	g
Energy	electricity	207	kWh	0.243	0.368	kWh
	natural gas	674	MJ/h	0.79	1.19	MJ
OUTPUT						
Clean dry wool	**Total**	563.1	kg/h	660	1000	g
	wool fibre	500	kg/h	586	888	g
	wool moist	60	kg/h	70	106	g
	grease	0	kg/h	0	0	g
	dirt	0.8	kg/h	0.9	1.4	g
	suint	2.3	kg/h	2.7	4.1	g
	pesticide (total)	Nil	kg/h	Nil	Nil	g
	TCE	0	kg/h	0	0	g
Dirt	**Total**	109.3	kg/h	128	194	g
	dirt	98	kg/h	114.9	174	g
	grease	7	kg/h	8.21	12.4	g
	suint	4.3	kg/h	5.04	7.64	g
	pesticide (total)	0.000138	kg/h	0.00016	0.00024	g
	TCE	0	kg/h	0	0	g
Grease	**Total**	160.2	kg/h	188	285	g
	grease	121	kg/h	141.9	215	g
	dirt	3.2	kg/h	3.75	5.68	g
	suint	36	kg/h	42.2	64	g
	pesticide (total)	0.00256	kg/h	0.003	0.00454	g
	TCE	0	kg/h	0	0	g
Water emissions	**Total**	124	kg/h	0.145	0.22	kg
	water	124	kg/h	0.145	0.22	kg
	TCE	0	kg/h	0	0	g
Air emissions	**Total**	643.01	kg/h	0.765	1.157	kg
	air	643	kg/h	0.754	1.14	kg
	TCE	0.01	kg/h	0.011	0.017	g
Uncaptured (1)	TCE	5	kg/h	5.86	8.88	g

Source: [201, Wooltech, 2001]
(1) A nominal allocation of 5 kg/h has been allowed

Table 3.8: Estimated process input and output in the Wooltech cleaning system

The following comments (see also Figure 2.5) apply to the reported data [201, Wooltech, 2001]:

- clean wool: it should be noted that this wool is pesticide free as any pesticides in the wool partition strongly to the solvent and are removed with the grease (analytical data have been submitted to support this statement). This has an additional advantage at the textile finishing mill as it makes it easier for the finisher to comply with the emission limit values for pesticides
- solvent make-up: a nominal consumption of 10 kg/h is shown, however much lower consumptions are generally achieved; the consumption is dominated by maintenance issues
- grease: this leaves as hot, liquid stream. Although it contains some dirt and suint, processes have been shown to separate this if higher quality grease is required (either acid cracking or no-acid cracking may be used). Also, final grease can be used for combustion to fuel the process
- fleece and moisture: water emissions come from moisture introduced with the wool, water introduced to the process (steam used in vacuum ejectors) and moisture recovered from air drawn into the equipment. This water is treated in two steps (see also Section 2.3.1.3). In the first step, most of the solvent is recovered by heating the water and air stripping it in the *Solvent Air Stripping Unit*. This recovers 99.98 % of the solvent present. The solvent recovered is recycled through the plant. Second, the minute traces of residual solvent (ppm level) in the water are then destroyed with a free radical process based on Fenton's reaction in the *Residual Solvent Destruction Unit*. Recovered solvent from, for example, maintenance activities is treated in the same manner.
- dirt: rinsing the solids and re-centrifuging prior to drying can eliminate the grease content. Solids are suitable for landfill or use as soil. Seeds in the dirt have been found to be rendered sterile by their contact with the solvent
- exhaust air: air is extracted from the plant to keep the processing equipment under a slight negative pressure. This air is treated through an adsorption system to recover solvent vapours. Destruction of the remaining solvent will involve a scrubbing treatment followed by oxidative destruction as for the process water.

3.3 Textile finishing industry

In the following sections, emissions and consumption levels are illustrated for a group of different sites belonging to the categories identified in Chapter 2 (see Section 2.14).

Information comes from various sources ([179, UBA, 2001], [198, TOWEFO, 2001], [200, Sweden, 2001], [199, Italy, 2001], [193, CRAB, 2001], [31, Italy, 2000]) and is the result of surveys carried out in a number of textile finishing industries in Europe in a five year timeframe (1995 to 2001).

With respect to the consumption of chemicals, where not otherwise specified, calculations have been carried out on the so-called "telquel"-basis. This means that the quantities of ready-for-use products have been considered, including water in the case of liquid formulations. This must be kept in mind when comparing the consumption levels of different companies. For instance, companies using mainly liquid dyestuff formulations (often the case for big mills) show specific dyestuff consumption higher than companies using powder or granulates.

3.3.1 Mills finishing yarn and/or floc

3.3.1.1 Mills finishing floc: mainly CV, PES, PAC and/or CO

For this category the only information available relates to emissions to water. The values are compiled in Table 3.9. Because of the low liquor ratios and small number of process baths, the specific waste water flow is low. The values in Table 3.9 are confirmed by "FhG-ISI, 1997" reporting specific flows for three further companies between 14 and 18 l/kg.

		TFI 1	TFI 2
Specific. Q_{WW} (l/kg)		34	10
COD	Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	1945 67	1300 13
BOD_5	Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	850 29	370 4
AOX	Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)		
HC	Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	12.4 0.4	
PH			
L(mS/cm)		14.9	
T(°C)		40	
NH_4	Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		
org.N	Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		
Tot.N	Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		
Cu	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	1.2 41	0.05 0.5
Cr	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.13 5	0.2 2
Ni	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)		<0.02
Zn	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.71 25	0.3 3
Source: [179, UBA, 2001] Notes: Blank cells mean that relevant information is not available			

Table 3.9: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from two mills mainly finishing floc material consisting of CV, PES, PAC or CO

3.3.1.2 Mills finishing tops/floc and yarn: mainly WO

Table 3.10 shows emissions and consumption levels in the apparel sector for three typical wool commission dyehouses and one spinning and dyeing mill (TFI 4). Companies belonging to this category tend to differentiate their production and to process more than one make-up, which means that comparisons are not straightforward. All four mills assessed in the table treat mainly tops, but TFI 1, TFI 3 and TFI 4 dye also a variable percentage of yarn (both in package and hank form), whereas TFI 2 treats only tops and loose fibre.

Figures for specific water consumption partly reflect the predominant processed make-up. TFI 4 shows very high water consumption levels. Various factors may reasonably explain this value. First of all, compared to the other sites, this mill treats almost half of the material in hank form (which requires higher liquor ratios). Secondly (like TFI 3) it also has a high production of shrink-resist treatment, which entails an additional step in the production sequence. The fact that this company is an integrated mill producing its own high-quality yarn and a premium product (at a premium price) may also explain why they appear to take a more relaxed view of the cost-savings to be had from reducing water consumption.

As already stated, both TFI 3 and TFI 4 have high production on shrink-resist treatment. The higher specific COD shows this difference with respect to the other two mills. More representative, however, would be the level of AOX in the discharged waste water. High levels of AOX are typical of effluents from wool shrink-treatment, but data for this parameter were not made available.

TFI 2 has a very high production on chrome dyeing, which is confirmed by the higher emission factor for chromium (124 g/kg).

	TFI 1	TFI 2	TFI 3	TFI 4
Production	Tops 64 % Hank 16 % Package 20 %	Tops 80 % Floc 20 %	Tops 92 % Hank 4 % Package 4 %	Tops 52 % Hank 41 % Package 7 %
Process input				
Specific water consumption (l/kg)	39.9	43.6	35.6	180
Electrical energy (kWh/kg)	0.6	0.7	0.5	1.1
Thermal energy (MJ/kg)	12.3	11.4	28	26.5
Dyes (g/kg)	15	36.2	12.2	26.6
Auxiliaries (g/kg)	9.4	23.9	111.2	142
Basic chemicals (g/kg)	48.5	86.9	285.6	147
Emissions to water (1)				
COD E-Fac (g/kg)	29	22	46	65
BOD_5 E-Fac (g/kg)				
Cu E-Fac (mg/kg)	<2	<2	<2	<2
Cr E-Fac (mg/kg)	70	124	64	36
Ni E-Fac (mg/kg)	<2	<2	<2	<2
Zn E-Fac (mg/kg)	12	52	36	54
Waste				
Solid wastes (g/kg)	11	21	15	
Sludge (g/kg) (2)	8	9	24	172
Lubricant oils (g/kg)	0.04	0.09		

Source [193, CRAB, 2001]
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available
(1) Data are measured in homogenisation tank before on-site treatment
(2) after on-site waste water treatment

Table 3.10: Overview of consumption and emission levels from four mills finishing WO tops/yarn

3.3.1.3 Mills finishing yarn: mainly CO

Table 3.11 contains the concentration values and emission factors of four mills that finish yarn consisting mainly of cotton. Specific water flows are between 100 and 215 l/kg. These values

are confirmed by "FhG-ISI, 1997" reporting lower and higher values (68, 73, 78, 83, 120, 128, 149, 181, 271 l/kg). In this respect, the high value of 271 l/kg (from a small mill processing less than 0.5 t/d) has to be closely questioned. The high specific water flow reported for TFI 4 corresponds to a company that dyes a high percentage of material in hank form. The site is also reported to not fully recover cooling water (when leakage occurs from the process water, the cooling water has to be sent to the waste water treatment plant). This probably explains the high figure reported in the table.

		TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (2)
specific Q_{WW} (l/kg)		105	108	120	215
COD	Conc. (mg O_2/l)	690	632	805	365
	E-Fac (g/kg)	73	69	97	78
BOD_5	Conc. (mg O_2/l)	260	160	200	98 (3)
	E-Fac (g/kg)	27	17	24	21
AOX	Conc. (mg Cl/l)			0.36	
	E-Fac (g/kg)			0.04	
HC	Conc. (mg/l)	<0.5	1.2		
	E-Fac (g/kg)	<0.05	0.1		
PH				9.8	
L(mS/cm)		7	6.2		
T(°C)		27.3	33.5		
NH_4	Conc. (mg/l)			0.6	
	E-Fac (g/kg)			0.07	
org.N	Conc. (mg/l)			11.1	
	E-Fac (g/kg)			1.3	
Tot.N	Conc. (mg/l)				10.1
	E-Fac (g/kg)				2.2
Tot.P	Conc. (mg/l)				2.1
	E-Fac (g/kg)				0.45
Cu	Conc. (mg/l)	0.19	0.12	0.13	0.1
	E-Fac (mg/kg)	20	13	16	21.5
Cr	Conc. (mg/l)		<0.05		0.02
	E-Fac (mg/kg)		<6		4.3
Ni	Conc. (mg/l)	0.32	<0.1		
	E-Fac (mg/kg)	34	<11		
Zn	Conc. (mg/l)				0.2
	E-Fac (mg/kg)				43

Source: (1) [179, UBA, 2001]; (2) [200, Sweden, 2001]
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available
(3) reported data refer to BOD_7

Table 3.11: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from four mills mainly finishing yarns consisting of CO

It is interesting to note the differences in COD emission factors associated with the patterns of dyestuffs usage. Mills like TF1 and TF2, dyeing mainly with reactive dyes, show a significantly lower COD (about 70 g/kg) compared to TF3 which uses predominantly vat dyes (nearly 100 g/kg). The higher COD emission factor from dyeing with vat colourants is partly explained by the use of additional textile auxiliaries, such as dispersing agents in the vat dyeing process. Also, since some reactive dyestuff-chromophores absorb 2 - 3 times more light per molecule than the corresponding vat dyestuffs, COD for vat dyeing may be higher because a higher amount of dyestuff is required to achieve the same depth of shade compared to reactive dyestuffs.

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical values (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: ~25 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: ~70 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: ~400 (g/kg textile substrate)

Note that for companies dyeing mainly with reactive colourants the consumption of basic chemicals can be higher because of the high neutral salt input.

The total specific energy consumption is about 11 kWh/kg, where the consumption of electricity is about 2 kWh/kg.

3.3.1.4 Mills finishing yarn: mainly PES

Table 3.12 contains the concentration values and emission factors for waste water for eight mills mainly finishing polyester yarn.

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (1)	TFI 5 (2)	TFI 6 (3)	TFI 7 (5)	TFI 8 (6)
Specific Qww (l/kg)	125	65	66	148	75	64	102	171
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	870 109	1917 125	1520 100	655 97	83	1320 85	1140 116	2280 390
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	139 17		380 25	169 25		562 36	588 60	910 156
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)	0.7 0.09	1.26 0.08	0.45 0.03	0.65 0.10				
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		19 1.24			15			
pH	8.2		7.7	8.6		7.7	7.7	7.5
L (mS/cm)	1.9		5	3				
T (ºC)	24	26	44	35				
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	31.2 3.9		8.2 0.54	7.6 1.12		43 2.77	16 1.63	
org. N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	13 1.63		17.3 1.14	9.5 1.41				
Total N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)						101 6.5	44 4.5	
Tot phosphorous (mg/l) E-Fac (g/kg)								
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)				0.05 7.4	2			
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)					7			
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)					2			
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)					22			

Source: (1) [179, UBA, 2001] (from TFI 1 to TFI 4 corresponding to sites 1 to 4 respectively); (2) [193, CRAB, 2001] (corresponding to Site 4); (3) [198, TOWEFO, 2001] (corresponding to Site I 19); (4) [198, TOWEFO, 2001] (corresponding to Site I 08); (5) [199, Italy, 2001] (corresponding to Site 1)
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available

Table 3.12: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from eight mills mainly finishing yarns consisting of PES

Apart from TFI 8, the reported specific water flows vary between ca. 65 and 148 l/kg. They are confirmed by "FhG-ISI, 1997" reporting for three similar mills 63, 86 and 122 l/kg. The figures are in the same range as mills finishing cotton yarn.

The upper value in the range (148 l/kg) is for a mill also processing yarn in hank form (this is normally associated with higher consumption of water due to higher liquor ratios). The higher water consumption is also justified by the fact that this company also treats some cotton yarn which is mercerised and dyed with azoic (development) dyestuffs, both operations requiring relatively high amounts of water.

The finishers of PES yarn generally have higher COD emission factors (97 - 125 g/kg) than the corresponding finishers processing cotton. This is mainly attributable to two different factors:

- the use of disperse dyes
- the removal of preparation agents present on the incoming fibre.

Concerning the first factor, the use of disperse dyes involves relevant emissions of dispersing agents (see Sections 2.7.6.2 and 8.6.3). These auxiliaries (usually naphthalene sulphonates-formaldehyde condensates and lignine sulphonates), besides contributing to the increase of the COD load of the final effluent, are water-soluble and hardly biodegradable.

Regarding the preparation agents, it has already been mentioned in Section 2.6.4 that they are applied during fibre and yarn manufacturing, but they need to be removed before dyeing. The formulations applied may still have a significant content of refined mineral. The amount of mineral oils, which is defined with the parameter "hydrocarbons" (HC), was measured in only two companies. On inspection of the HC emission factor reported for TFI 2 (1.2g/kg, corresponding to a COD of 3g/kg), the contribution of mineral oils to the overall COD load does not seem to be significant. However, the reported value is to be closely questioned. If a typical load-on of 20g/kg for preparation agents is considered, with an average COD content of 3000 mg/g of product, assuming 90 % removal from the fibre, a COD of about 50g/kg or more coming from the preparation agents would be expected in the waste water (see also Section 8.2).

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical ranges (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 18 - 36 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 80 - 130 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 95 - 125 (g/kg textile substrate)

When high amounts of softening agents are applied, the consumption of textile auxiliaries can be up to 175 g/kg.

The total specific energy consumption is in the range of 11 - 18 kWh/kg. The higher value applies to companies which also have spinning, twisting and coning sections. The consumption of electricity is about 1 - 2 kWh/kg.

3.3.1.5 Mills finishing yarn: mainly WO, PAC and/or CV

Table 3.13 contains data for emissions to water for seven mills finishing yarn consisting mainly of wool and PAC blends along with some viscose in blend with wool and acrylic fibre.

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (1)	TFI 5 (1)	TFI 6 (2)	TFI 7 (2)
Specific Qww (l/kg)	120	212	167	66	74	43	95
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	590 70.8	480 102	584 97.5	782 51.6	1023 75.7	 35	 47
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	190 22.8	170 36	265 44.2	355 23.4	220 16.3		
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)		0.4 0.08	0.76 0.13		0.17 0.01		
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)							
pH		7.7	6.9	7.3	6.8		
L (mS/cm)			4.4				
T (ºC)			41				
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		4.6 0.98					
org. N conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		11.2 2.37	16.6 2.77		22.8 1.69		
Total N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)							
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)		0.02 4.2	<0.01 1.7			 <2	 <2
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)		0.03 6.4	<0.1 16.7	0.38 25.1	1.2 88.8	 34	 28
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)			<0.1 16.7		0.01 0.7	 <2	 <2
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)			0.63 105.2		0.47 34.8	 39	 10

Source: (1) [179, UBA, 2001] (from TFI 1 to TFI 5 corresponding to site 1 to 5 respectively)
(2) [193, CRAB, 2001] (from TFI 6 to TFI 7 corresponding to site 1 and site 3 respectively)
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available

Table 3.13: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from seven mills mainly finishing yarns consisting of WO/PAC/CV

Specific water flow may vary widely (ranges between 43 and 212 l/kg have been observed). Various factors influence the water consumption and therefore the waste water flow of a mill. The age of the equipment is one factor, but the make-up of the yarn is also to be taken into account (hanks involve considerably higher consumption of water than cones). For example, TFI 6, which process 100 % yarn in package has a lower specific waste water flow compared to TFI 7, where 10 % of the production is dyed in hank form.

COD emission factors are similar to mills finishing cotton yarn. All parameters are quite similar to the other categories except for chromium, which is encountered in the effluent in significantly higher amounts. This is due to the use of metal-complex and chrome dyes, the latter involving the use of potassium or sodium dichromate. Chromium emissions may vary widely depending on the amount of wool processed and the dyeing method applied. In the case of companies with a high percentage of wool among the other fibres, emissions factors up to 100 mg/kg (89 mg/kg in TFI 5) are observed.

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical ranges (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 13 – 18 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 36 – 90 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 85 - 325 (g/kg textile substrate)

The total specific energy consumption is in the range of 4 - 17 kWh/kg. The higher value is for finishing mills that also have spinning, twisting and coning sections. Of the overall energy consumption the actual consumption of electricity is about 0.9 - 6.5 kWh/kg, the higher value relating to mills with the above-mentioned additional processes.

3.3.1.6 Analysis of some relevant specific processes for mills finishing yarn and/ or floc

The main environmental concerns for yarn finishing mills arise from emissions to water, while air emissions are not significant.

It is interesting to show the wide variability of the characteristics (particularly in concentration) of the different baths involved in a typical dyeing process. This is put in evidence by showing the behaviour of five different parameters, namely COD, pH, conductivity, temperature and colour (determination of adsorption coefficients at wavelengths 435, 500 and 620 nm) in three different typical dyeing processes:

- exhaust dyeing of CV yarn on cones (L.R. 1:8 - 1:12) with reactive dyestuffs (Table 3.14)
- exhaust dyeing of PES yarn on cones (L.R. 1:8 - 1:12) with disperse dyestuffs (Table 3.15)
- exhaust dyeing of CO yarn on cones (L.R. 1:8 - 1:12) with vat dyestuffs (Table 3.16).

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	pH	Conduc-tivity (mS/cm)	Tempe-rature (°C)	SAC 435 nm (1/m)	SAC 500 nm (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	3170	10.2	35.1	48	27	13	2
2	Rinsing bath	550	10.1	11.7	42	14	10	3
3	Neutralisation bath	1220	4.4	3.8	44	4	4	1
4	Soaping bath	4410	6.2	2.4	57	16	11	4
5	Rinsing bath	1040	7.1	0.9	59	7	5	3
6	Rinsing bath	320	7.3	0.5	60	10	8	5
7	Rinsing bath	190	7.4	0.3	49	7	6	4
8	Conditioning bath (softening)	790	4.4	0.6	35	0	0	0
Source: [179, UBA, 2001]								

Table 3.14: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of CV yarn with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC)

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	pH	Conduc-tivity (mS/cm)	Tempe-rature (°C)	SAC 435 nm (1/m)	SAC 500 nm (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Pretreatment bath	610	7.4	20	134	3.9	2.7	1.4
2	Exhausted dye bath	10320	5.0	3.4	130	290	375	125
3	Rinsing bath	1310	7.2	0.6	85	51	78	8.6
4	Reductive after-treatment	3610	9.5	6.1	89	18	11	6.3
5	Rinsing bath	615	9.2	1.4	84	6.3	4.2	2.7
6	Rinsing bath	140	8.6	0.5	66	0.9	0.7	0.3
7	Conditioning bath (softening)	2100	7.2	0.5	55	23.6	17.9	11.8
Source: [179, UBA, 2001]								

Table 3.15: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of PES yarn with disperse dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC)

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	pH	Conduc-tivity (mS/cm)	Tempe-rature (°C)	SAC 435 nm (1/m)	SAC 500 nm (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	14340	12.9	46	70	254	191	190
2	Overflow rinsing	6120	12.6	24	46	95	59	59
3	Rinsing	1900	12.2	12.7	34	9	8	7
4	Oxidation bath	4780	11.7	5.6	51	4	3	2
5	Rinsing bath	580	10.6	2	32	1	1	1
6	Soaping bath I	1510	10	2.3	55	4	4	5
7	Rinsing bath	230	9.3	1.5	36	2	2	2
8	Soaping bath II	860	10.1	3.4	74	4	3	2
9	Rinsing bath	47	8.9	1.2	37	1	1	1
10	Rinsing bath	27	8.5	1	31	0.5	0.5	0.4
11	Conditioning bath (softening)	1740	4.7	1.2	45	17	11	6
Source: [179, UBA, 2001]								

Table 3.16: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of CO yarn with vat dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity, temperature and colour (spectral absorption coefficients, SAC)

The examples reflect the typical sequences applied in exhaust dyeing of yarn with reactive, disperse and vat dyes. However, they should not be taken as fixed sequences, in the sense that they do not apply as such to any finishers of yarn. A finisher may need to apply, for example, additional rinsing baths, the yarn could be mercerised, the application of softening agents in the last bath could be avoided etc.

However, the examples show some key issues:

- first, it is significant (although maybe also obvious) to show how much the concentration values of the mixed final effluent (Table 3.9 - Table 3.13) can differ from the corresponding values reported in the tables above for the single baths. Thanks to a dilution effect, the global COD concentration levels are much lower for mixed effluents than the values for spent dyeing baths
- the spent dyeing baths are those that show the highest concentration levels in all three examples. However, the COD of the exhausted dye bath is significantly lower for reactive dyeing than for dyeing processes using disperse and vat dyes. As mentioned earlier in this chapter, the main reason is the application of dispersing agents which are needed to apply the water-insoluble disperse and vat dyestuffs
- operations like soaping and reductive aftertreatment, which are carried out in order to remove the unfixed dyestuff, are also associated with high values of COD as well as colour. In particular, for softening treatment, the high COD concentration is indicative of the poor exhaustion level typical of softening agents
- rinsing baths can have a very low concentration, 10 - 100 times lower than the exhausted dyeing bath. This shows the importance of optimising the rinsing process, for example by recycling low-concentration rinsing water.

Table 3.17 and Table 3.18 illustrate water and energy consumption figures observed in loose fibre and yarn (package) dyeing processes.

LOOSE FIBRE DYEING	Electricity	Thermal energy	Water for dyeing	Water for rinsing
Unit	kWh/kg	MJ/kg	l/kg	l/kg
WO (acid, chrome or metal-complex dyes)	0.1 - 0.4	4 - 14	8 –15 (1)	8 - 16
PAC (cationic dyes)	0.1 - 0.4	4 - 14	4 – 12 (1)	4 - 16
PES (disperse dyes)	0.1 - 0.4	4 - 14	6 – 15 (1)	12 – 20 (1)
CO (direct, reactive dyes)	0.1 - 0.4	4 - 14	8 – 15 (1)	8 - 32
PA (direct, acid dyes)	0.1 - 0.4	4 - 14	6 – 15 (1)	6 - 12
Source: [77, EURATEX, 2000] except for (1), [280, Germany, 2002]				

Table 3.17: Water & energy consumption levels in loose fibre dyeing processes

YARN DYEING (on package)	Electricity	Thermal energy	Water for dyeing	Water for rinsing
Unit	kWh/kg	MJ/kg	l/kg	l/kg
WO/ PA (dye not specified)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30 (1)	30 – 50 (1)
PAC (dye not specified)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30 (1)	30 – 50 (1)
CO (direct dyes)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30 (1)	45 – 60 (1)
CO (reactive dyes)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30 (1)	60 (2)
CO (sulphur dyes)	0.8 - 1.1	13 - 16	100 (3) – 150 (1)	
Source: [77, EURATEX, 2000] except for (1), [280, Germany, 2002] Notes: (2) Water consumption for washing + rinsing (3) Total water consumption				

Table 3.18: Water & energy consumption levels in yarn dyeing processes

3.3.2 Mills finishing knitted fabric

3.3.2.1 Mills finishing knitted fabric: mainly CO

Table 3.19 shows the data on waste water emissions from seventeen mills finishing knit fabric consisting mainly of cotton. These mills do not have a printing section.

The range of specific waste water flow is relatively small (60 – 136 l/kg), but there are two extreme exceptions at the lower and upper end of the range (see TFI 9 and TFI 17). TFI 9, with only 21 l/kg, performs scouring and bleaching only; in addition these operations are carried in continuous mode, which explains the very low specific waste water flow as well as the highest COD concentration in the final effluent. The reasons for the very high specific waste water flow of TFI 17 (216 l/kg) are reported to be the high quality requirements (more rinsing steps) and the high repairing rate.

The COD emission factors are within a surprisingly small range (70 – 85 g/kg), only TFI 9 carrying scouring and bleaching only has a lower value (48 g/kg). For TFI 10, 11 and 16, higher values are reported (107, 108 and 97 g/kg). The fact that these mills also process some

woven fabric may reasonably explain these higher figures. In addition TFI 10 finishes some polyester knit fabric, which also leads to higher COD emission factors. The processing of PES fibres is also the reason for the higher emission of hydrocarbons in the waste water (concentration > 20 mg/l). They come from the removal of preparation agents mainly containing mineral oils. Concentrations between 10 and 20 mg/l may also be observed in the case of mills finishing cotton only (e.g. from antifoaming agents based on mineral oils), but common values are below 10 mg/l. Heavy metals emissions are insignificant for all the seventeen mills analysed.

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical values (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 18 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 100 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 570 (g/kg textile substrate)

The very high specific consumption of basic chemicals is due to the application of neutral salts (NaCl or Na_2SO_4) for reactive exhaust dyeing, which is about 400 g/kg.

The total specific energy consumption is in the range of 6 - 17 kWh/kg. The higher value relates to a site that also has spinning and coning sections. The consumption of electricity is 1 - 3 kWh/kg (data from 9 TFI).

	TFI 1	TFI 2	TFI 3	TFI 4	TFI 5	TFI 6	TFI 7	TFI 8	TFI 9	TFI 10	TFI 11	TFI 12	TFI 13	TFI 14	TFI 15	TFI 16	TFI 17
Specific Qww (l/kg)	67	60	101	67	78	79	120	77	21	71	133	75	88	136	87	96	216
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	1210 81	1340 80	748 76		931 73	954 75	673 81	1010 78	2281 48	1502 107	814 108	804 60	911 80	439 60	658 57	1004 96	390 84
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	409 27.4	622 37.3	174 17.6	444 29.7	289 22.5	408 32.2	175 21	453 34.9	788 16.5	671 47.6	218 29.0		390 34.3	127 17.3	259 22.5	166 15.9	112 24.2
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)																0.3 0.03	0.21 0.05
HC Conc. (mg /l) E-Fac (g/kg)	9.3 0.6	18.9 1.1	8.3 0.8	5 0.3	23.7 1.8	21.9 1.7	6.8 0.8	19.2 1.5	11.2 0.2	32 2.3	6.1 0.8	0.9 0.1	14.3 1.3	6.2	18.5		6.1
pH																	
L (mS/cm)	3.5	4.4	6.5	4.6	10.1	4.7	8.1	2.9	2.7	3.8	2.26	6.3	6.1	5.1	11.1		
T (ºC)	34	30	38	36	33.8	33	35	28.6	39	29.3	21	20	24	31	30		
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)																9 0.9	1 0.2
org. N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)															25 2.2	14.3 1.4	22 4.8
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.1 7	0.11 7	0.23 23	0.05 3	0.12 9	0.1 8	0.19 23	0.1 8		0.22 16	0.25 33		0.1 9	0.11 15	0.1 9		0.3 65
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.1 7	0.1 6	0.05 5	0.05 3	0.1 8	0.1 8	0.05 6	0.1 8		0.2 14	0.05 7	0.1 8	0.1 9	0.1 14			
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)																	
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.2 13	0.33 20	0.37 37	0.1 7	0.2 16	0.14 11	0.1 12	0.2 15	0.37 8	0.26 18		0.1 8	0.12 11	0.12 16	0.2 17		0.3 65

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available

Table 3.19: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from seventeen mills mainly finishing knitted fabric consisting of cotton

3.3.2.2 Mills finishing knitted fabric: mainly CO with a significant printing section

Data for mills finishing cotton knitted fabric with a significant printing section are presented in Table 3.20. Most of the companies belonging to this category perform pigment printing.

In pigment printing, waste water is only emitted during cleaning-up operations (for drums, screens, etc.). This explains the very low specific waste water flow (usually far below 10 l/kg) typical of these mills. One exception is represented by TFI 6 which also uses reactive printing (for which afterwashing is required).

None of the companies analysed in the table, except for TFI 3, carries out pretreatment, but instead print on already pretreated knitted fabric. This is confirmed by the higher figures for waste water flow and organic load in the final effluent.

Information on chemical input and energy consumption was not made available.

	TFI 1	TFI 2	TFI 3	TFI 4	TFI 5	TFI 6	TFI 7	TFI 8	TFI 9	TFI 10	TFI 11	TFI 12
Specific Qww (l/kg)	6	15	42	1.1	0.4	35	0.4	2	0.9	2	2	3
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	233 1.4	391 6	170 7	296 0.3	376 0.2	17 0.6	1027 0.4	639 1.3	713 0.6	666 1.3	351 0.7	1196 3.3
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)			105 4.4									
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)												
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	0.9 0.01	0.3 0.005	1.2 0.05	0.7 0.001	1 0.0004	0.2 0.01	10.3 0.004	14.4 0.03		1.7 0003	0.9 0.002	11.2 0.03
pH												
L (mS/cm)	1.3	1	2.6	0.7	3	2.6	1.3	1.4	0.9	3.3	1.3	1.1
T (ºC)	11.9	18.9	16.2	17.2	10.6	17.2	14.5	15.9	13.2	19	17.6	17
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)												
org. N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)												
Total N Conc.(mg/l) E-Fac (g/kg)												
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	<0.05 0.30	<0.1 1.50	<0.1 4.20	<0.1 0.11	<0.05 0.02	<0.1 3.50	0.1 0.04	0.6 1.20	0.07 0.06	<0.1 0.20	<0.1 0.20	<0.1 0.30
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	<0.05 0.3	<0.1 1.5	<0.1 4.2	<0.1 0.1	<0.05 0.02	<0.1 3.5	<0.1 0.04		<0.1 0.1	<0.1 0.2	<0.1 0.2	<0.1 0.3
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)												
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.19 1	<0.1 1.5	0.3 13	<0.1 0.11	<0.1 0.04	<0.1 4	<0.1 0.04		<0.1 0.09	<0.1 0.20	0.3 0.6	0.2 0.6

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available

Table 3.20: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from twelve mills finishing knitted fabric consisting mainly of CO with a significant printing section

3.3.2.3 Mills finishing knitted fabric: mainly synthetic fibres

According to data reported in Table 3.21 for thirteen mills in this category, there is considerable variability in the specific waste water flow (35 - 229 l/kg). Lower values are observed in installations using more advanced equipment (automated machines with low liquor ratio) and when a small number of finishing baths is required. Conversely the higher values are typical of companies having older machines where small batches are processed at non-optimal liquor ratios.

Due to the load of preparation agents, the emission of hydrocarbons is significantly higher compared to mills finishing mainly cotton fibres (see Table 3.19).

As with mills finishing mainly cotton, heavy metals emissions are not significant for this category.

COD emission factors vary between 65 and 150 g/kg. The lower COD figures are typical of mills finishing mainly polyamide. In particular, the composition of the emitted COD load for a mill finishing knit fabric consisting mainly of polyamide and polyamide/elastane blends is illustrated as an example in Figure 3.7. Data have been calculated using information reported in the safety data sheets and known/assumed retention factors (amount of chemical that remains on the fibre instead of being released to the waste water). Figures have been cross-checked with the measured COD concentrations and loads in the effluent.

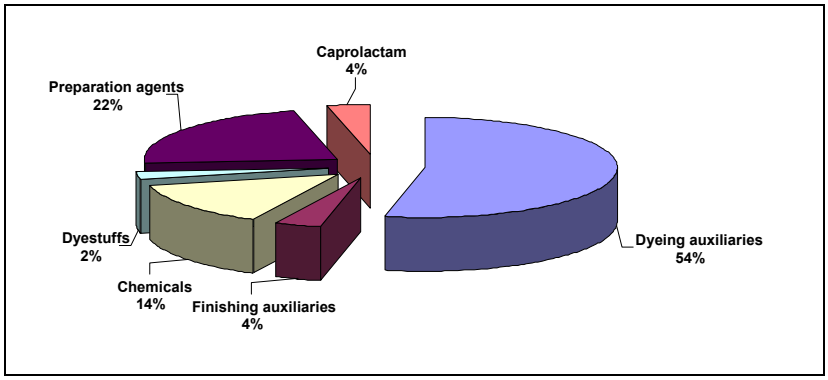


Figure 3.7: Example of composition of the COD load for a mill finishing knitted fabric consisting mainly of polyamide
[179, UBA, 2001]

As Figure 3.7 shows, dyeing auxiliaries and in particular levelling and washing agents, account for the highest share of the overall COD load. It is also interesting to notice the significant contribution of the preparation agents. In the given example, preparation agents are responsible for more than 20 % of total emitted COD load. This is in spite of thermofixation being carried out mainly on the greige fabric (preparation agents, based on mineral oil, evaporate to a significant extent during thermofixation and are therefore not found in the waste water). With polyamide 6, caprolactam is also present in waste water; in the presented example it represents 4 % of the total COD load.

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical ranges (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 15 - 50 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 45 - 150 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 50 - 280 (g/kg textile substrate)

The ranges are rather wide, reflecting the variety of processes and process sequences. The total specific energy consumption is in the range of 3.5 - 17 kWh/kg. The consumption of electricity is 1.5 - 6 kWh/kg. The higher values correspond to mills also having spinning and knitting sections (data from three mills).

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (1)	TFI 5 (1)	TFI 6 (1)	TFI 7 (1)	TFI 8 (1)	TFI 9 (1)	TFI 10 (1)	TFI 11 (1)	TFI 12 (2)	TFI 13 (2)
Specific Qww (l/kg)	117	173	81	77	127	89	35	229	83	43	61	144	255
COD Conc. (mg O_2/l)	1003	379	1045	3590	911	890	2170	384	581	3480	1870	883	262
E-Fac (g/kg)	117	66	85	276	116	79	76	88	48	150	114	127	67
BOD_5 Conc. (mg O_2/l)	271	184	384	855	242	246	252	95	132	590		326 (3)	88 (3)
E-Fac (g/kg)	31.7	31.8	31.1	65.8	30.7	21.9	8.8	21.8	11.0	25.4		47	22
AOX Conc. (mg Cl/l)				4.3	0.3	0.34				0.65	0.3		
E-Fac (g/kg)				0.3	0.04	0.03				0.03	0.02		
HC Conc. (mg/l)	60	4.9	57.1		26.9								
E-Fac (g/kg)	7	0.8	4.6		3.4								
pH						7.3		9.2		6	7.4		
L (mS/cm)	3.2	4.1	1	2.2		1.7		1.5	3.6	2.6	0.9		
T (ºC)	29.3	29	39.8					36.8					
NH_4 Conc. (mg/l)				2		6		18					
E-Fac (g/kg)				0.2		0.5		4.1					
org. N Conc. (mg/l)				15	16.5	18.2		12		15			
E-Fac (g/kg)				1.2	2.1	1.6		2.7		0.6			
Total N Conc. (mg/l)													4.7
E-Fac (g/kg)													1.2
Tot phosphorous (mg/l)												1.9	2.3
E-Fac (g/kg)												0.27	0.59
Cu Conc. (mg/l)	<0.05	0.06	0.09	0.09	<0.09			<0.1		<0.01	0.04	0.1	0.03
E-Fac (mg/kg)	6	10	7	7	11			23		0.43	2	14.4	8
Cr Conc. (mg/l)		<0.1	0.15	<0.05	0.14							0.03	0.03
E-Fac (mg/kg)		17	12	4	18							4.3	8
Ni Conc. (mg/l)								<0.1		<0.01	<0.02		
E-Fac (mg/kg)								23		0.4	1.2		
Zn Conc. (mg/l)	0.16	0.05	0.07							0.03	0.08	0.07	0.03
E-Fac (mg/kg)	19	9	6							1	5	10	8

Source: (1) [179, UBA, 2001] (from TFI 1 to TFI 11 corresponding to site 1 to 11 respectively) (2) [200, Sweden, 2001] (from TFI 12 to TFI 13 corresponding to sites B and G respectively)
Notes: Blank cells mean that relevant information is not available; (3) reported data refer to BOD_7

Table 3.21: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills finishing knitted fabric consisting mainly of synthetic fibres

3.3.2.4 Mills finishing knitted fabric: mainly wool

Data on waste water emissions and energy consumption have been made available for one mill only. The same applied to energy consumption. The precise process sequence is not known.

Table 3.22 contains the values for waste water emissions. Specific flow and other parameters do not indicate significant differences compared to mills finishing cotton or synthetic fibres.

Information on applied chemicals was not made available.

The specific energy consumption in the analysed company is very high (67 kWh/kg) whereas the specific consumption of electricity is 9.5 kWh/kg. This is because energy consumption for spinning, twisting, coning and knitting is included.

	TFI 1
Specific Qww (l/kg)	63
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	1470 93
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	367 23.1
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)	0.3 0.02
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	
pH	6.8
L (mS/cm)	0.6
T (ºC)	31.5
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	9.5
org. N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	23.3 1.5
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.03 2
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.09 6
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.5 32
Source: [179, UBA, 2001] Notes: Blank cells mean that relevant information is not available	

Table 3.22: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from one mill finishing knitted fabric mainly consisting of wool

3.3.2.5 Analysis of some relevant specific processes for mills finishing knitted fabric

Process-specific information has been submitted on:

- heat-setting (Section 3.3.3.5.2)
- pretreatment of cotton knit fabric (continuous and discontinuous processes) (Section 3.3.2.5.1)
- pretreatment of knitted fabric consisting of synthetic fibres (very limited information available) (Section 3.3.2.5.2)
- exhaust dyeing of knitted fabric consisting of cotton and synthetic fibres (Section 3.3.2.5.3)

- printing (Section 3.3.3.5.5)
- finishing (Section 3.3.3.5.6)
- coating (Section 3.3.3.5.7).

3.3.2.5.1 Pretreatment of cotton knitted fabric

Pretreatment for cotton knitted fabric includes bleaching and washing. The intensity of bleaching mainly depends on the kind of cotton quality and the degree of whiteness to be achieved. For subsequent exhaust dyeing with dark shades a less intensive bleach process is sufficient (pre-bleach), whereas for pale shades and non-dyed products the degree of whiteness must be higher and consequently a more intensive bleaching treatment is required.

Continuous pretreatment of cotton knitted fabric

Continuous pretreatment is typical of larger installations. A process is described below for continuous bleaching/washing with hydrogen peroxide. It consists of the following steps:

- padding of the bleaching liquor with a pick-up of 130 %
- bleaching reaction in a steamer (30 min) with saturated steam at a temperature of 95 - 98 °C
- countercurrent rinsing
- padding of liquor containing complexing and washing agents followed by steaming (3 - 5 min with saturated steam)
- rinsing and drying (in the case of non-dyed finished products, softening agents are applied before drying)

A typical recipe is given below:

Recipe	(g/kg textile)	COD of the product (g O_2/kg product)	specific COD-input (g O_2/kg textile)	estim. spec. COD-output [1] (g O_2/kg textile)
Padding liquor for bleaching				
NaOH(100 %)	8.2			
Wetting agent	6.0	1210	7.3	7.3
Complexing agents	4.4	270	1.2	1.2
Organic stabilisers	22.0	185	4.1	4.1
$MgSO_4$	2.2			
H_2O_2 (50 %)	66.0			
Optical brightener	5.0	760	3.8	1.14
Washing agent	1.5	2060	3.1	3.1
Second padding liquor				
Polyphosphate	1.1			
Washing agent	1.1	1780	2.0	2.0
			sum: 21.4	**sum:18.84**
Padding liquor in case of softening				
Softening agents	14.5	684	9.9	0.99
Acetic acid (60 %)	1.1	645	0.7	0.7

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
[1] COD output is estimated assuming that the wetting agents, complexing agents and organic stabilisers are released quantitatively to the waste water, whereas the optical brighteners and the softening agents remain on the fibre at a rate as high as 70 % and 90 %, respectively

Table 3.23: Typical recipe for the continuous bleaching/washing of cotton knitted fabric

The specific COD-input can vary between 20 and 30 g/kg textile. This example is confirmed by the standard recipe reported in Chapter 11.

The specific water consumption and waste water flow from the whole process is about 30 l/kg (±7 l/kg).

Typical values in the rinsing water from the first step are:
- COD: 4000 - 8500 mg/l
- Conductivity: 2.5 - 4.5 mS/cm
- pH: around 10.

Typical values in the rinsing water from the second step are:
- COD: 1000 - 3000 mg/l
- Conductivity: 0.5 - 1.2 mS/cm
- pH: around 8 - 10

As reported in Table 3.23, the COD-output-factor attributable to applied chemicals is estimated in about 20 g/kg textile (the wetting agents are the auxiliaries that contribute the most to the final COD in the waste water).

Measurements in total waste water showed COD output factors between 80 and 100 g/kg textile. The reason for this can be found in the additives (e.g. knitting oils) and the adjacent material present on the raw cotton knitted fabric, here 60 to 80 g/kg textile is attributable to these compounds. However, it should be noted that hydrogen peroxide has not been accounted for in the calculation (the CODcr method measures 0.45 g COD/g H_2O_2).

Data are available for a second process which consists of the following steps:
- padding of the demineralisation liquor with a pick-up of 130 % (inorganic and organic acids) with subsequent reaction at 40 °C and rinsing
- padding with the bleaching liquor (H_2O_2 as bleaching agent)
- bleaching reaction in a steamer with saturated steam at a temperature of about 97°C
- countercurrent rinsing
- addition of softening agents (if required).

The specific consumption of chemicals and the associated COD values are reported in Table 3.24. It is obvious that this process needs significant lower amount of water.

Specific input/output	Unit	Typical range
Consumption of inorganic chemicals	(g/kg textile)	37 - 41
Consumption of organic chemicals, as COD	(g O_2/kg textile)	29 - 35
Consumption of water	(l/kg textile)	14 - 19
Consumption of steam	(kg/kg textile)	1.1 - 1.6
Consumption of electricity	(kWh/kg textile)	62 - 79
COD-output in waste water caused by the applied chemicals (1)	(g O_2/kg textile)	16 - 20

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
(1) COD output is estimated assuming that the wetting agents, complexing agents and organic stabilisers are released quantitatively to the waste water, whereas the optical brighteners and the softening agents remain on the fibre at a rate as high as 70 % and 90 %, respectively

Table 3.24: Consumption of chemicals and associated COD values for a continuous pretreatment process (bleaching/washing) of cotton knit fabric

Discontinuous pretreatment of cotton knitted fabric

For discontinuous bleaching/washing of cotton knitted fabric, Section 11 provides the standard recipes for bleaching with hydrogen peroxide (H_2O_2). Data for COD, pH and conductivity for exhausted bleaching bath and rinsing water for pre- and full-bleaching with H_2O_2 are reported in Table 3.25 (batch process). Thereby emission factors cannot be calculated because figures for waste water flow corresponding to the single batches were not made available. Only the overall specific waste water flow is known (30 - 50 l/kg, including rinsing).

Parameter	Pre-bleaching			Full-bleaching		
	Exhausted bleaching bath	Hot rinsing (15 min)	Cold rinsing (25 min)	Exhausted bleaching bath	Hot rinsing (15 min)	Cold rinsing (25 min)
pH	11.4 - 11.7	11.1 - 11.3	11.1 - 11.2	12.1 - 12.5	12.1 - 12.3	11.3 - 11.5
COD (mg O_2/l)	5200 - 6500	4200 - 5400	800 - 1700	7800 - 8500	5700 - 6500	800 - 1200
Conductivity (mS/cm)	6.4 - 9.5	5 - 8	1.5 - 3.5	16 - 16.8	12 - 12.6	2.1 - 1.5
Source: [179, UBA, 2001]						

Table 3.25: Data for COD, pH and L for exhausted bleaching bath and rinsing water from pre- and full-bleaching with H_2O_2 of cotton knitted fabric; the specific waste water flow for the whole process including rinsing is 30 - 50 l/kg

For cotton knitted fabric a combination of sodium hypochlorite and hydrogen peroxide used to be widely applied. Since hypochlorite has been largely replaced by hydrogen peroxide this process is now less common. Information from 1992 shows values for the combined application of hypochlorite and peroxide and indicates the big difference of AOX in the waste water (Table 3.26). Thereby the AOX value in the exhausted H_2O_2-bleaching bath (up to 6 mg Cl/l) derives from the fact that no rinsing is performed after hypochlorite bleaching and therefore the knitted fabric carries over the by-products from the previous bath to the peroxide bleaching bath.

Parameter	NaOCl-bleaching Exhausted bleaching bath	H_2O_2-bleaching Exhausted bleaching bath	Rinsing
pH	9.3 - 10.2	10.5 - 11	8.2 - 8.3
COD (mg O_2/l)	1500 - 1800	1500 - 1600	70 - 80
AOX (mg Cl/l)	90 - 100	3.5 - 6	0.2 - 0.3
Conductivity (mS/cm)	10.2 - 10.5	7.2 - 8	0.8 - 0.85
Source: [179, UBA, 2001] with reference to "ITV, 1992"			

Table 3.26: Data for COD, AOX, pH and conductivity for exhausted bleaching bath and rinsing water from combined bleaching of cotton knit fabric with NaOCl/H_2O_2 (L.R. = 1:15) – "ITV, 1992"; the overall specific waste water flow (for the whole process including rinsing is 30 - 50 l/kg)

3.3.2.5.2 Pretreatment of knitted fabric consisting of synthetic fibres

The availability of specific data on the input/output of processes for the pretreatment of knit fabric consisting of synthetic fibres is limited. The components which are removed from the fibres along with quantities can be seen in Section 8.2. Using the information for specific water consumption and waste water flow, the concentration of COD and hydrocarbons can be reliably estimated. Bigger companies have continuous pretreatment processes (usually washing processes) with low specific water consumption resulting in high COD and hydrocarbon concentrations. In particular, for hydrocarbons, concentrations in the range of g/l-order are typical.

3.3.2.5.3 Exhaust dyeing of knitted fabric

Usually knitted fabric is dyed in batch (exhaust dyeing). In a few cases fabric is dyed in semi-continuous mode (generally by cold pad batch).

Exhaust dyeing of cotton knitted fabric

Table 3.27 presents typical input factors, distinguishing between light, medium and dark shades, (which influences primarily the specific input of dyestuffs and salt). The wide range reported in the table for liquor ratio is not because different types of machines have been considered (all data refer to machines with a liquor ratio of 1:8). It rather reflects a common situation that occurs when the machines are not fully loaded due to the need to treat small batches and they are operated at a non-optimal liquor ratio. A common feature of modern machines is that small batches can be dyed with approximately the same liquor ratio as for maximum load (see Section **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

	Unit	light shade	medium shade	dark shade
Liquor ratio	1:8 - 1:25			
Dyestuff input	(g/kg textile)	0.5 - 4	5 - 30	30 – 80
Org. auxiliary input	(g/kg textile)	0 - 30	0 - 30	0 – 35
Salt input	(g/kg textile)	90 - 400	600 - 700	800 – 2000
Inorganic auxiliary	(g/kg textile)	50 - 250	30 - 150	30 - 150
Source: [179, UBA, 2001]				

Table 3.27: Typical input factors for exhaust dyeing of cotton knitted fabric with reactive dyestuffs

As concerns the characteristics of the discharged water, the following tables illustrate examples of some typical dyeing processes. Table 3.28 reports the data for each of the discharged baths from reactive dyeing of a light shade.

For light shades, less rinsing is normally required and soaping is not needed. COD values are very low, especially for rinsing water. Conversely, data presented in Table 3.29 for a dark shade dyeing sequence show significantly higher figures for COD, conductivity and colour. The values for exhaust dyeing with reactive dyestuffs at medium shade will be between these extreme cases.

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	pH	Conductivity (mS/cm)	SAC 436 nm (1/m)	SAC 525 nm (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	920	11	72	43	18	6
2	Rinsing bath	180	10.6	10	9	4	2
4	Rinsing bath	33	10	2.8	4	2	1
5	Rinsing bath	23	9	1	2	1	1
6	Rinsing bath	5	8.3	0.8	1	0.5	0.2
Source: [179, UBA, 2001]							

Table 3.28: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing (light shade) of cotton knitted fabric with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) L.R. = 1:25; specific water consumption for the whole process: 142 l/kg (including water consumed when loading the material and direct cooling after dyeing)

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	pH	Conductivity (mS/cm)	SAC 435 nm (1/m)	SAC 500 nm (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	3400	12.1	140	328	315	320
2	Rinsing bath	2980	11.8	55	325	298	308
3	Neutralisation bath	2530	4.5	25	309	220	246
4	Rinsing bath	1060	4.7	8.3	316	185	196
5	Rinsing bath	560	5.3	2.1	316	164	154
6	Soaping bath	450	6.7	0.8	321	177	132
7	Rinsing bath	150	7.0	0.5	205	94	61
8	Rinsing bath	76	7.6	0.4	63	27	17
9	Rinsing bath	50	7.6	0.4	29	13	7
Source: [179, UBA, 2001]							

Table 3.29: Sequence of emitted baths from exhaust dyeing (dark shade) of cotton knit fabric with reactive dyestuffs along with values for COD, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC) L.R. = 1:8.2; specific water consumption for the whole process: 71 l/kg

Two additional examples are presented below, one for dyeing with direct dyes (light shade) and one for dyeing with sulphur dyes (dark shade).

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	AOX (mg Cl/l)	pH	Conductivity (mS/cm)	SAC 436m (1/m)	SAC 525m (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	3000	1.5	10	9.1	50	28	19
2	Rinsing bath	160	0.18	8.2	1.2	8	3	2.8
3	Rinsing bath	50	0.07	7.4	0.6	0.3	0.02	0.02
4	Conditioning bath (softening)	900	0.2	4.8	0.8	13	9	7
Source: [179, UBA, 2001]								

Table 3.30: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of cotton knitted fabric with direct dyestuffs (light shade) along with values for COD, AOX, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC)

No of bath	Name of bath	COD (mg O_2/l)	AOX (mg Cl/l)	pH	Conductivity (mS/cm)	SAC 436nm (1/m)	SAC 525m (1/m)	SAC 620 nm (1/m)
1	Exhausted dye bath	4800	3.3	11.5	63	1100	1080	1130
2	Hot rinsing bath	600	0.4	10	3.2	8	8	9
3	Rinsing bath	36	0.03	8.2	0.62	0.5	0.3	0.3
4	Rinsing bath	25	0.04	8	0.34	0.3	0.1	0.2
5	Hot rinsing bath	580	0.3	8.3	1.3	3.5	3.2	3.3
6	Rinsing bath	30	0.04	7.4	0.52	0.1		0.1
7	Rinsing bath	25	0.04	7.4	0.5	0.1	0.02	0.03
8	Hot rinsing bath	390	0.25	8.2	1.5	2.8	2.6	3
9	Rinsing bath	24	0.03	7.6	0.52	0.1		0.08
10	Rinsing bath	12	0.04	7.7	0.5	0.2		0.08
11	Conditioning bath (softening)	2200	1.6	7.7	1.1	15	8	5
Source: [179, UBA, 2001]								

Table 3.31: Sequence of discharged baths from exhaust dyeing of cotton knitted fabric with sulphur dyestuffs (dark shade) along with values for COD, AOX, pH, conductivity and colour (spectral absorption coefficients, SAC)

The tables above clearly indicate that high-, medium- and low-loaded baths are discharged from exhaust dyeing. This shows the importance of separating the different streams in order to allow recycling of the low-loaded baths and more effective treatment of the concentrates (see Sections 4.6.22 and 4.10.7 for more detailed information).

Exhaust dyeing of knitted fabric consisting of synthetic fibres

Table 3.32 shows a typical recipe for exhaust dyeing of PES knitted fabric including the application of a UV stabiliser for high light fastness. There are no analytical data available for this or for exhaust dyeing of other synthetic fibres.

	Input factor (g COD/kg textile)	Output factor to waste water (g COD/kg textile)
Liquor ratio	1: 10	
Exhaust dyeing		
Dyestuff input	1 - 100	0.5 - 50
Dispersing agent	6	5
Organic acid	n.d.	n.d.
Mixture of carriers [(1)]	23	11
UV absorber	19	4
Defoaming agent	17	16
Aftertreatment		
NaOH (50 %)		
Reducing agent	7	5
Sequestring agent	3	3
		Sum 45 - 95
Source: [179, UBA, 2001] Notes: [(1)] especially phthalic acid esters		

Table 3.32: Typical input and calculated output factors for exhaust dyeing of PES knitted fabric with disperse dyestuffs

The conclusion from the reported data is that disperse dyeing causes COD emission factors significantly higher than, for example, reactive dyeing because of the dispersing agents (present in the dye formulation itself in percentages as high as 40 – 60 % of the weight of the product) and carriers.

3.3.3 Mills finishing woven fabric

3.3.3.1 Mills finishing woven fabric: mainly CO and CV

Table 3.33 presents the data for waste water emissions from seventeen mills finishing woven fabric consisting mainly of cotton. Most of these industries carry out pretreatment in continuous or semi-continuous mode. The same is true for dyeing, although some companies perform exhaust dyeing in combination with continuous dyeing or alone (which is the case for example in TFI 16).

Specific waste water flows vary widely, from 45 - 50 l/kg up to more than 200 or even, in two cases, more than 600 l/kg. These values are confirmed by "FhG-ISI, 1997", reporting similar figures for 25 other mills, also reporting values as high as 240 and 265 l/kg and another very high value (415 l/kg).

Mills with specific waste water flows of about 50 l/kg (e.g. TFI 6 and TFI 9) are known to have more modern and more efficient washing machines than companies showing levels as high as 200 l/kg or more. Two sites in this survey (TFI 12 and TFI 16) show extremely high specific waste water flows (618 l/kg and 646 l/kg). In the case of TFI 12 the reason is to be found in the use of very old machines with poor washing efficiency. In the case of TFI 16 the high water consumption can probably be explained by the fact that on this site dyeing is carried out only in batch, a mode in which water consumption is normally higher than with continuous and semi-continuous dyeing techniques.

COD emission factors for finishers of woven fabric are considerably higher than for yarn or knitted fabric finishers (two to three times higher). This is mainly due to the removal of sizing agents which are present on woven fabrics up to 15 wt-%. The load of sizing agents on the fabric and therefore the COD emission factor vary strongly according to the type of fabric and quality of sizing agents applied. For example, TFI 5 treats light, open fabrics with a low load of sizing agents. In addition, this company only carries out pretreatment without dyeing the material (and the same is valid also for TFI 15), which explains the low emission factor. On the contrary, TFI 2 finishes woven fabric with a high load of sizing agents and therefore has a higher specific COD load (300 g/kg). Also mills finishing cotton frotté or fabrics consisting mainly of viscose have low factors.

It is interesting to see the variability of the COD/BOD_5 ratio, which can be considered an indicator of the biodegradability of the sizing agents applied. Synthetic sizing agents, such as carboxymethylcellulose (CMC), polyacrylates (PA) and polyvinyl alcohol (PVA) are all poorly biodegradable and CMC and PA, in particular, are non-biodegradable or only to a very low extent. Having said this, it can be inferred that companies such as TFI 1 and TFI 2 which have a COD/BOD_5 ratio of about 3:1 have a relatively high percentage of biodegradable sizing agents. Meanwhile TFI 3 and TFI 4 have about 5:1, which is indicative of the predominance of hardly- or non-biodegradable sizing agents.

Little further comment is needed on the high ammonia concentration of TFI 4, which is due to the printing section of this mill (this mill has not been categorised with mills having a significant printing section because the percentage of printed textile substrate is lower than 30 %). Furthermore a high AOX concentration and emission factor is observed for TFI 2, but no reasonable explanation is found for this.

Figure 3.8 shows as an example the composition of the COD load released to waste water by a mill finishing woven fabric consisting mainly of cotton. Data have been calculated using

information reported in the safety data sheets and known/assumed retention factors (amount of chemical that remains on the fibre instead of being released to the waste water). Figures have been cross-checked with the measured COD concentrations and loads in the effluent.

It is obvious that sizing agents and cotton impurities are the biggest contributors to the total COD load. In the example, the company uses sulphur and vat dyes predominantly. Because of the dispersing agents present in the applied formulations, the contribution of the dyes to the total COD is higher than when reactive dyes are mainly used.

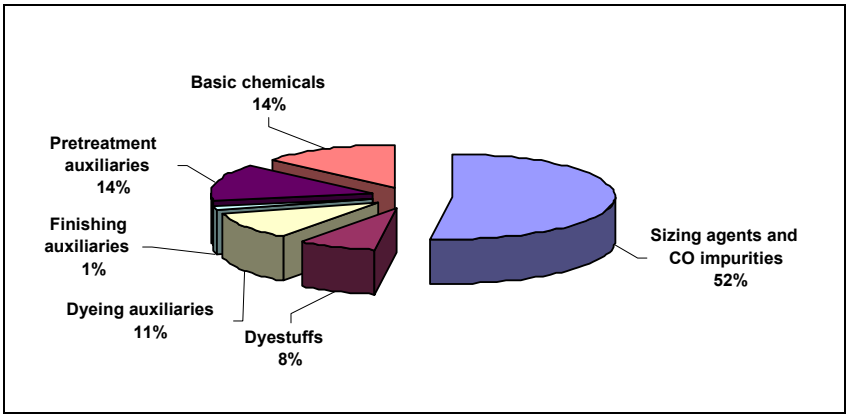


Figure 3.8: Composition of the COD load of a mill finishing woven fabric consisting mainly of cotton; semi-continuous and continuous dyeing is carried out with sulphur, vat and reactive dyestuffs
[179, UBA, 2001]

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical values (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 10 - 20 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 180 - 200 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 200 - 250 (g/kg textile substrate)

The total specific energy consumption is in the range of 8 - 20 kWh/kg. The higher value is for mills also having spinning, twisting and coning sections. The consumption of electricity is about 0.5 - 1.5 kWh/kg (data from eight mills).

Information about the contribution of the different steps of the process to the overall energy consumption is limited. Two examples are available where energy consumption levels have been analysed in detail. These relate to the finishing of viscose fabric (Figure 3.9) and the finishing of woven fabric consisting of viscose/polyester blend (Figure 3.10).

The first example clearly indicates that high temperature processes such as thermal treatment in stenters and drying operations contribute most to the overall energy consumption. Electric energy is needed at all stages and there is no process that consumes significantly more than the others.

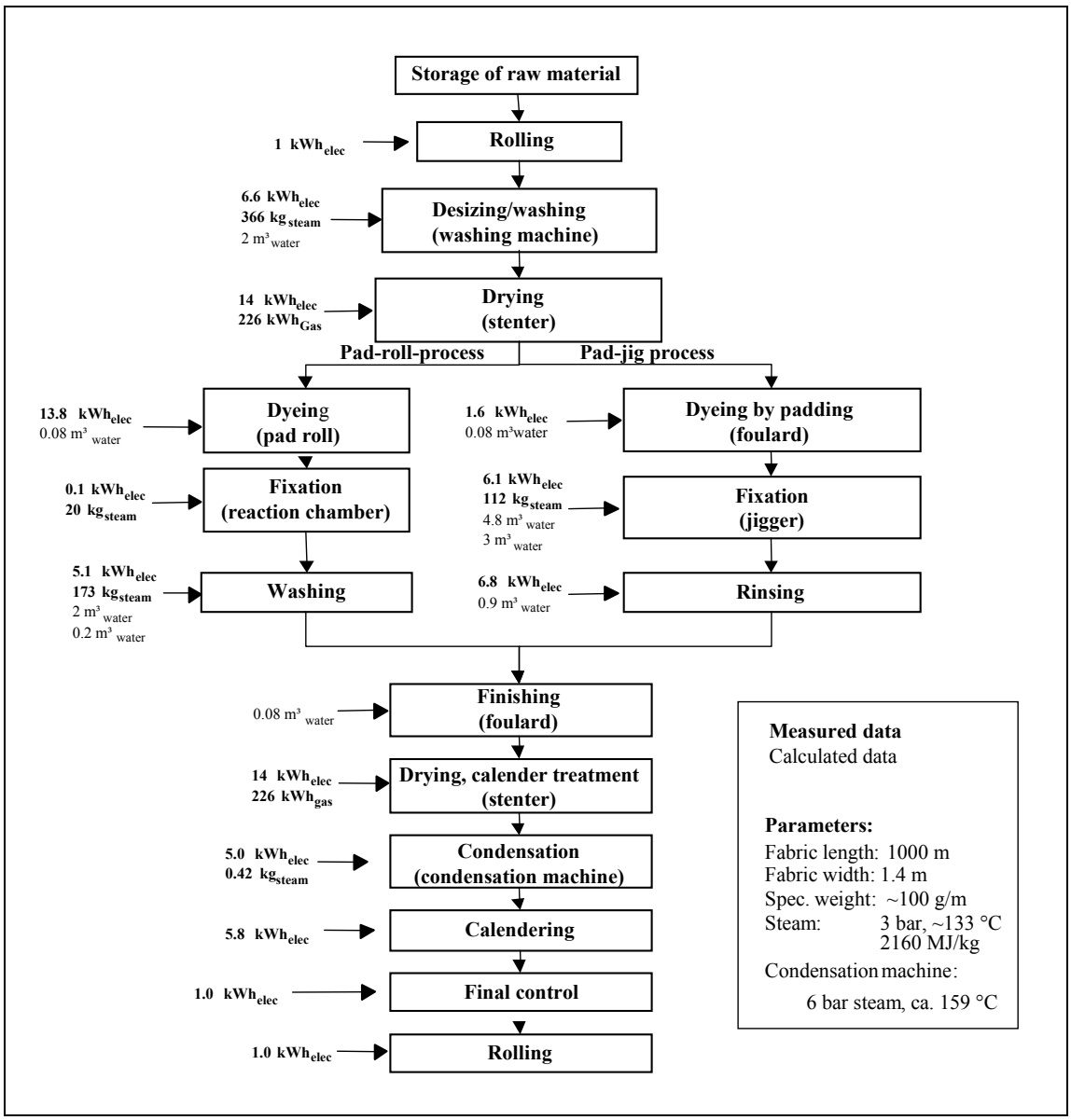


Figure 3.9: Analysis of thermal and electric energy consumption for the finishing of viscose fabric [179, UBA, 2001] with reference to "Eutech/ITA/LTT, 2000"

The second example shows that when HT dyeing is carried out, which is the case for polyester fibres, this process requires significant amounts of thermal energy and accounts for a considerable share of the total energy consumption.

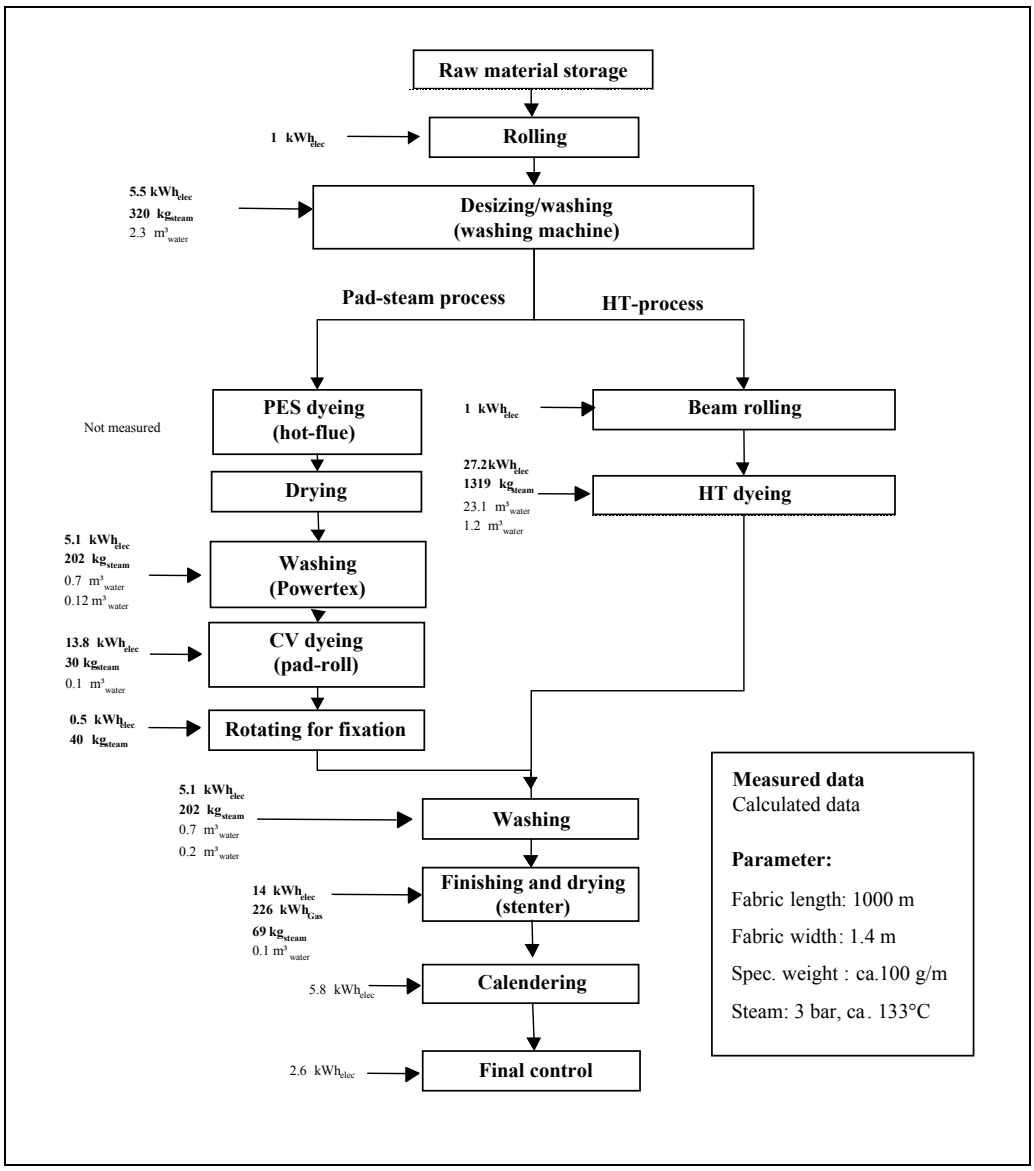


Figure 3.10: Analysis of thermal and electric energy consumption for the finishing of viscose/PES fabric
[179, UBA, 2001] with reference to "Eutech/ITA/LTT, 2000"

The basic conclusions drawn from these two examples may be transferable to the textile sector. These types of assessments unfortunately represent very rare examples in the textile industry. It is obvious, that only such detailed analysis will allow the identification of the processes most significant for minimising energy consumption.

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (1)	TFI 5 (1)	TFI 6 (1)	TFI 7 (1)	TFI 8 (1)	TFI 9 (1)	TFI 10 (1)	TFI 11 (1)	TFI 12 (1)	TFI 13 (2)	TFI 14 (2)	TFI 15 (2)	TFI 16 (2)	TFI 17 (3)
Specific Qww (l/kg)	182	83	211	99	52	56	132	93	45	150	93	618	71	99	21	645	107
COD Conc. (mg O_2/l)	822	3640	597	1210	824	2280	996	949	4600	672	1616	334	2000	1046	2782	467	1926
E-Fac (g/kg)	150	303	126	120	43	128	132	89	208	101	150	206	143	104	60	302	206
BOD_5 Conc. (mg O_2/l)	249	1350	128	256	356	610	384		1760	307	367	66	900	197	1026	141	262 (4)
E-Fac (g/kg)	45	113	27	25	19	34	51		79	46	34	41	64	20	22	91	28
AOX Conc. (mg Cl/l)	0.3	2.5	0.38	0.9		0.17			1.1	0.3	0.3	0.27					
E-Fac (g/kg)	0.05	0.21		0.09		0.01			0.05	0.04	0.028	0.17					
HC Conc. (mg/l)		7.5					3	3									
E-Fac (g/kg)		0.6					0.4	0.3									
pH	8.4		8.6	10.1		9.6				10.1		8.6	12	8.5	9	7.2	
L (mS/cm)	1.4	3.3	1.9			2.4	0.2	4.5		2.2		1.2					
T (ºC)	25.8	44.5					20.4	34.1	33.7	41.9		30.9	40		35		
NH_4 Conc. (mg/l)	4.6	3.1	7.9	48.3		14.3										2	
E-Fac (g/kg)	0.8	0.3	1.7	4.8		0.8										1.29	
org. N Conc. (mg/l)	16.7		15.6	158		56				25		16.5					
E-Fac (g/kg)	3		3.3	16		3.1				3.7		10.2					
Total N Conc. (mg/l)													40	12.32	75	11	19.7
E-Fac (g/kg)													2.86	1.22	1.61	7.11	2.11
Tot phosphorous (mg/l)													5	2.2	6		2.4
E-Fac (g/kg)													0.36	0.22	0.13		0.26
Cu Conc. (mg/l)	0.23	0.6	0.09	0.36		0.08	0.07	0.08	0.25	<0.01	0.13	0.12	0.10	0.12	0.05		0.22
E-Fac (mg/kg)	42	50	19	36		5	9	7.5	11	<1.5	12	74	7.1	11.9	1.0		23.5
Cr Conc. (mg/l)	0.09	0.05	0.02				0.1	0.07	0.006	<0.01	0.05	0.022	0.10	0.04	0.02		
E-Fac (mg/kg)	16	4	4				13	7	0.3	<1.5	5	14	7.1	4.0	0.5		
Ni Conc. (mg/l)									0.03		0.03		0.10	n.d	n.d		
E-Fac (mg/kg)									1		3		7.1				
Zn Conc. (mg/l)	0.24	0.18					0.16	0.3	0.18	<0.01		1.05	0.20	0.36	0.24		0.06
E-Fac (mg/kg)	44	15					21	28	8	<1.5		649	14.3	35.8	5.1		6.4
Sb Conc. (mg/l)																	0.11
E-Fac (mg/kg)																	22.7

Source: (1) [179, UBA, 2001] (from TFI 1 to TFI 12 corresponding to sites 1 to 12 respectively); (2) [198, TOWEFO, 2001] (from TFI 13 to TFI 16 corresponding to site B01, B02, BO6, I 12 respectively); (3) [200, Sweden, 2001] (TFI 17 corresponding to site C)
Notes: Blank cells mean that relevant information is not available; (4) reported data refer to BOD_7

Table 3.33: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills mainly finishing woven fabric consisting mainly of CO

3.3.3.2 Mills finishing woven fabric: mainly CO and CV, with a significant printing section

Table 3.34 presents the values of twelve cotton finishing mills each with a significant printing section (more than 30 % of the textile substrates are printed). In the twelve companies surveyed, printing with dyes is dominant in ten (TFI 1 to TFI 10, particularly reactive printing and etch printing). In the other two (TFI 11 and TFI 12) pigment printing is the larger part of the business. This influences water consumption levels, because higher amounts of water are needed in dye printing compared to pigment printing, and explains the relatively high specific waste water flow in comparison to all other categories of mills.

The specific waste water flow of the ten predominatly dye-printers varies from 155 to 283 l/kg, except for TFI 4 which is not directly comparable (because it does not carry out pretreatment, but performs only printing and finishing on already pretreated fabric). The high figures for specific waste water flow are confirmed by "FhG-ISI, 1997" which reports for seven more mills values of 282, 288, 327, 450, 261, 189 and 302 l/kg.

COD emission factors are also high because, in addition to sizing agents, the high organic load from the printing section (cleaning of printing equipment and after-washing operations) has to be considered.

High ammonia concentrations and emission factors are also typical of dye-printing. This is due to the presence of urea and ammonia, especially in printing pastes (up to 150 g urea/kg printing paste). Urea hydrolyses to ammonia in waste water. Furthermore, concentrations and emission factors for copper are significantly higher compared to other kinds of mills because of the low fixation rates of copper-phthalocyanine-complex reactive dyestuffs. The higher AOX values are mainly attributable to vat and phthalocyanine dyes containing halogens (green shades).

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical values (albeit based on limited data) are:

- dyestuffs: 80 - 100 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 180 - 200 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 800 - 850 (g/kg textile substrate)

There are two main causes of the high specific consumption of dyestuffs. First, colouration is performed twice: for dyeing of the fabric and for printing. Second, many liquid dyestuff formulations are in use and, as already stated in the introduction, the water content is included for calculating the consumption factors.

The high specific consumption of basic chemicals is due to the high chemical demand of operations such as pretreatment and printing.

Energy consumption data have been made available for one company only. The total consumption for this site is 18.8 kWh/kg (2.3 kWh/kg for electricity, 16.5 kWh/kg as thermal energy).

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (1)	TFI 4 (1)	TFI 5 (1)	TFI 6 (1)	TFI 7 (2)	TFI 8 (2)	TFI 9 (2)	TFI 10 (2)	TFI 11 (3)	TFI 12 (3)
Specific Qww (l/kg)	264	155	229	139	255	283	207	284	295	283	175	143
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	1167 308	1265 196	859 197	819 114	570 145	760 215	640 132	961 273	513 151	607 172	1701 298	766 110
BOD_5 Conc (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	272 72	605 94	267 61	215 30	169 43	215 61	240 50	286 81	169 50	187 53	652(4) 114	191(4) 27
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)		0.4 0.06	1.3 0.30	2.4 0.33		1.7 0.48						
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	18.1 4.78											
pH		9	9.1		9.3	9.6	7.8	7.9	8	8		
L (mS/cm)	1.4	2.8	2.8	2.5		1.3						
T (ºC)	26	19	33.7									
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)			98 22.44	146 20.29	13.5 3.44	170 48.11	72 14.91	102 29.02	40 11.81	9 2.55		
org. N conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)			24 5.49		156 39.78		19.5 4.04					
Total N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)							92 19.05	108 30.72	46 13.58	28 7.93	39.5 6.91	29.9 4.28
Tot phosphorous (mg/l) E-Fac (g/kg)											6.4 1.12	3.4 0.49
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.61 161	0.06 9	0.4 92			0.1 28					0.32 56.0	0.24 34.3
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.1 26	0.02 3	0.08 18								0.02 3.5	0.01 1.4
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)		0.03 5				0.01 3						
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.22 58	0.15 23				0.15 42					0.24 42.0	0.06 8.6
Sb Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)												0.03 3.3

Source: (1) [179, UBA, 2001] (from TFI 1 to TFI 6 corresponding to sites 1 to 6 respectively); (2) [198, TOWEFO, 2001] (from TFI 7 to TFI 10 corresponding to sites I 10, I 14, I 15, I 16 respectively) (3) [200, Sweden, 2001] (from TFI 11 to TFI 12 corresponding to sites D and E, respectively)
Notes: Blank cells mean that relevant information is not available; (4) reported data refer to BOD_7

Table 3.34: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from mills mainly finishing woven fabric consisting mainly of CO, with a significant printing section

3.3.3.3 Mills finishing woven fabric: mainly WO

The values for waste water emissions from six mills finishing fabric consisting mainly of wool are reported in Table 3.35. The specific waste water flow are usually higher than for mills finishing cellulosic fibres. The values quoted are confirmed by five values reported by "FhG-ISI, 1997" (133, 156, 253, 142 and 243 l/kg). Compared to the other kinds of mills, the emission factors for chromium can be noticeable (e.g. 54 and 71 mg/kg for TFI 1 and TFI 2) due to the application of after-chrome and metal-complex dyestuffs. Note also the high copper emission factor for TF5 (603 mg/kg). This comes from the fact that at the time when the data were collected, the company used to have copper pipelines in the heat recovery system. The mill has now replaced them with new pipelines in stainless steel.

	TFI 1 (1)	TFI 2 (1)	TFI 3 (2)	TFI 4 (2)	TFI 5 (3)	TF 6 (4)
Specific Qww (l/kg)	141	296	314	170	114	70
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	659 93	814 241	 144	 66	280 32	728 51
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	227 32	308 91			60 (5) 6.8	140 9.8
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)		0.31 0.09				
HC Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)	8.5					
pH		7.1				
L (mS/cm)	1	1.9				
T (ºC)	27	30				
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)						34 2.4
Org. N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)		22.7 6.7				
Total N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)					55.2 6.3	
Tot phosphorous (mg/l) E-Fac (g/kg)					1.9 0.22	
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.08 11	0.05 15	<8	<7	5.29 0.6	
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	0.38 54	0.24 71	<8	16	0.04 5	0.25 17.5
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)		0.05 15	<8	<7	0	
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)	1.3 183	0.61 181	32	50	1.58 180	

Source: (1) [179, UBA, 2001] (TFI 1 to TFI 2 corresponding to sites 1 to 2 respectively) (2) [193, CRAB, 2001] (TFI 3 to TFI 4 corresponding to sites 1 and 2 respectively) (3) [200, Sweden, 2001] (TFI 5 corresponding to site I) (4) [31, Italy, 2000] (TFI 6 correspondin g to site 1)
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available
(5) reported data refer to BOD_7

Table 3.35: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from six mills finishing woven fabric consisting mainly of wool

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. Typical ranges, albeit based on limited information (data from two mills) are:

- dyestuffs: 10 - 30 (g/kg textile substrate)
- textile auxiliaries: 140 - 160 (g/kg textile substrate)
- basic chemicals: 85 - 95 (g/kg textile substrate)

Also energy consumption data have been made available for two companies only. The total consumption ranges from 11 to 21 kWh/kg (0.5 - 0.8 kWh/kg for electricity, 10 - 20 kWh/kg for natural gas).

3.3.3.4 Mills finishing woven fabric: mainly synthetic fibres

Data on finishing of woven fabric consisting of synthetic fibres are presented in Table 3.36 for six mills. Figures vary according to the type of blend and the percentage of natural fibres (mainly cotton, flax and silk) often present in the blend.

Specific waste water flows are all above 100 l/kg, except for TFI 1 with only 7 l/kg. This mill, however, represents a particular situation not comparable with the other sites presented in this section. TFI 1 treats 100 % PA fibres and only carries out pretreatment in continuous modern washing machines for the removal of preparation and sizing agents.

As for the other companies, higher values for specific waste water flows can be explained partly by the equipment used and partly by considering that some companies process significant amounts of cellulosic fibres together with synthetic fibres (e.g. TFI 3 and TFI 5).

COD emission factors vary between 110 and 200 g/kg (one higher value, 286, only in TFI 2). In TFI 1 a lower value is reported (14 g/kg), but this is because no dyeing is carried out.

Figure 3.11 shows as an example the composition of the COD load of waste water from a mill finishing woven fabric consisting mainly of polyamide. It is evident that preparation agents account for a considerable share of the total COD load. Their removal requires relatively high amounts of washing and sequestering agents, which is confirmed by the high contribution of the pretreatment auxiliaries to the COD load. As for the relatively high COD load attributed to dyes, this is not due to the dyestuffs themselves, but to the levelling agents and dispersants present in dye formulations (especially in the case of disperse dyes, most often used for synthetic fibres).

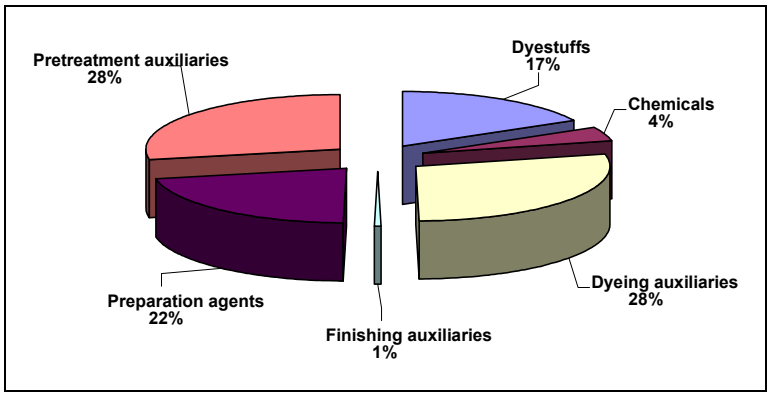


Figure 3.11: Composition of the COD load of a mill finishing woven fabric consisting of polyamide mainly

	TFI 1 (1)	TFI 2 (2)	TFI 3 (2)	TFI 4 (2)	TFI 5 (2)	TFI 6 (3)
Specific Qww (l/kg)	7	114	165	248	178	100
COD Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	1950 14	2500 286	965 160	665 165	726 129	1254 125
BOD_5 Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/kg)	317 2		227 38	245 61	165 29	373 37
AOX Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/kg)	0.13 0.001					
pH	11		7	7.4	7.6	
L (mS/cm)	0.6					
T (ºC)	32					
NH_4 Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)			1 0.17	9 2.23	12	
org. N conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)						
Total N Conc. (mg/l) E-Fac (g/kg)			14 2.3	23 5.7	23	9 0.9
Total phosphorous (mg/l) E-Fac (g/kg)						4.9 0.5
Cu Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)						0.14 14
Cr Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)						0.06 6
Ni Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)						
Zn Conc. (mg/l) E-Fac (mg/kg)						0.06 6

Source: (1) [179, UBA, 2001] (TFI 1 corresponding to site 1); (2) [198, TOWEFO, 2001] (from TFI 2 to TFI 5 corresponding to sites I 03, I 06, I 13, I 17 respectively); (3) [200, Sweden, 2001] (TFI 6 corresponding to site F)
Notes:
Blank cells mean that relevant information is not available.

Table 3.36: Concentration values and textile substrate specific emission factors for waste water from six mills finishing woven fabric consisting mainly of synthetic fibres

3.3.3.5 Analysis of some relevant specific processes for mills finishing woven fabric

Process-specific information has been submitted on:
- singeing
- heat-setting
- continuous pretreatment of woven fabric
- continuous and semi-continuous dyeing
- printing
- finishing
- coating.

3.3.3.5.1 Singeing

The quality and quantity of air emissions in singeing depend strongly on:
- kind of substrate to be treated
- position of burners (angle and distance to the textile; one-sided or double-sided singeing)
- kind of emission abatement installed.

Main air emissions are:

- dust from the fibres burned-off
- organic-C from volatile substances on the substrate and/or crack-products and methane from incomplete combustion of burner gases
- formaldehyde from burner gases.

Emission levels from measurements carried out in five finishing mills are summarised in Table 3.37 [179, UBA, 2001].

Textile company	Sampling point	Installed emission abatement	Substrate	Concentration Organic-C (mg C/Nm³)	Concentration Organic-C ex methane (mg C/Nm³)	Concentration formaldehyde (mg HCHO/Nm³)	Dust (mg/Nm³)	Air flow (Nm³/h)	Off-gas temp. (°C)	Process velocity
A	Pre-brushing + burner compartment	Pre-brushing + burner: aqueous scrubber; after-brushing: circulating air, fabric filter	CO	99	22	-	1.8 - 3.7	5900	28	60 - 100 m/min
B	Pre-brushing + burner compartment	Pre-brushing + burner: aqueous scrubber after-brushing: aqueous scrubber	PES/CO	82	< 1	-	0.3 - 0.4	3800	34	120 m/min
B	After-brushing compartment	Pre-brushing + burner: aqueous scrubber after-brushing: aqueous scrubber	PES/CO	-	-	-	0.1	5670	24	120 m/min
C	Pre-brushing + burner compartment	Pre-brushing + burner: aqueous scrubber; after-brushing: circulating air, fabric filter	CO	74	-	-	6.2	8200	32	100 - 120 m/min
D (process 1)	Burner compartment	After-brushing: aqueous scrubber	CO	-	-	0.9	< 0.1	4410	83	2160 kg textile/h
D (process 2)	Burner compartment	After-brushing: aqueous scrubber	PES/CO	-	-	1.9	< 0.1		83	1620 kg textile/h
D (process 2)	After-brushing compartment	After-brushing: aqueous scrubber	PES/CO	-	-	-	< 0.1		27	1620 kg textile/h
E	Burner compartment	After-brushing: aqueous scrubber	PES/EL	42.4	26.3	3.2	-	3190	118	1746 kg textile/h
E	After-brushing compartment	After-brushing: aqueous scrubber	PES/EL	-	-	-	6.6	2760	27	1746 kg textile/h
Source: [179, UBA, 2001]										

Table 3.37: Data on emissions to air from singeing facilities in five textile finishing mills

The following general considerations apply to the reported data [179, UBA, 2001]:

- if an aqueous scrubber is used for emission abatement in the after-brushing compartment, dust emissions < 0.1 mg/m³ can be achieved, but concentrations up to 6 mg/Nm³ can also be detected
- Organic-C concentration caused by the process itself (methane emissions not included) varies within a wide range (from 1 to 26 mg C/Nm³). Formaldehyde emission from the burner is in a range of 1 to 3 mg substance/Nm³.
- off-gas temperature depends on sampling point (burner or after-brushing) and whether an aqueous scrubber is installed or not.

Singeing can be a very odour intensive process. An odour value of 60000 OU/kg textile could be measured for an installation singeing cotton without emission abatement systems [179, UBA, 2001] Advanced air treatment for destruction of odorous substances and abatement of dust may be necessary (see also Section 4.10.9). Odour emissions are dealt with in more detail in Section 3.5.

3.3.3.5.2 Heat-setting

Table 3.38 shows the possible sources of air emissions arising from:

- thermal treatment of raw fabrics
- thermal treatment of fabrics which are prewashed in an efficient way.

Fibre	Impurities/by-products on the fabric	Pollutants in air emissions
Man-made fibres in general	Preparation agents	Mineral oils, fatty acid esters and their by-products and/or thermal decomposition compounds
Natural fibres in general	Preparation agents	See above
PU (elastane)	Fibre solvent Preparation agents	Dimethylacetamide Silicones
Aromatic polyamides	Fibre solvent	Dimethylacetamide
PAC	Fibre solvent	Dimethylformamide, Dimethylacetamide
PA 6	Monomer	Epsilon-Caprolactam
Source: [179, UBA, 2001]		

Table 3.38: Possible sources of air emissions during heat-setting of grey fabrics or inefficiently washed fabrics

Typical air emission levels from heat-setting (concentrations, emission factors and mass flows) are reported in Table 3.39 for a sample of finishing mills. Note that when emission abatement systems are installed, the values shown in the table will correspond to the resulting clean gas. In the case of directly heated stenters, the portion of Organic-C emission attributable to the fuel (methane, propane, butane) is mentioned separately and is not included in the data concerning the Organic-C emission values (concentrations, emission factors and mass flows).

The following general considerations apply to the reported data:

- heat setting of raw textiles causes significant off-gas load. If heat-setting of PA 6 is carried out, considerable amounts of caprolactam are emitted (see process 1.1 and 13.3).
- in the case of textiles which contain low-emission preparation agents, much lower emission levels are observed (see process 15.1 and 15.2)
- Organic-C emissions caused by unburned fuel are in a range of 0.1 g/kg textile up to > 5 g/kg textile in the case of poorly maintained burners
- formaldehyde emissions may originate not only from the auxiliaries applied, but also from the direct-heated stenters themselves, due to partial burn-out of the gas (methane, propane, butane). Concentration levels from stenters range from 0.1 to 60 mg/Nm^3.

Textile company	Stenter technology Emission abatement	Process	Substrate	Process temperature (°C)	Emission factor (g C/kg textile)	Concentration (mg C/Nm³)	Mass-flow (g C/h)	Machine based emission (g C/kg textile)	Remarks
1.1	Direct heated	Heat-setting (raw fabric)	PA 6	185	12	82	359	5.4	4.3 g/kg caprolactam
3.3	Direct heated Heat recovery, electrofiltration	Heat-setting (raw fabric)	PES/PAC	180	0.7	92	1260	0.1	
3.4	Direct heated Heat recovery, electrofiltration	Heat-setting (pre-washed fabric)	PES/PAC	180	0.9	77	1055	0.2	
4.3	Direct heated	Heat-setting (not raw fabric)	PES/WO/EL	165	0.2	14	130	1.6	0.08 g/kg formaldehyde
4.4	Direct heated	Heat-setting (carrier dyed fabric)	PES/WO/EL	165	6.5	460	4269	1.4	0.08 g/kg formaldehyde
10.2	Direct heated Aqueous scrubber	Heat-setting (not raw fabric)	PA 6.6/EL	190	1.5	38	427	0.1	
10.3	Direct heated Aqueous scrubber	Heat-setting (pre-washed fabric)	PA 6/EL	190	2.2	84	945	0.2	
10.4	Direct heated Aqueous scrubber	Heat-setting (not raw fabric)	PA/EL	190	2.6	71	1052	1.4	
11.1	Direct heated Aqueous scrubber, electrofiltration	Heat-setting (not raw fabric)	PES	150	1.2	24	507	0.5	
11.2	Direct heated Aqueous scrubber, electrofiltration	Heat-setting (pre-washed fabric)	PES	150	0.8	19	394	0.4	
13.1	Direct heated Condensation, electrofiltration	Heat-setting (not raw fabric)	PES	205	3.2	36	820	1.2	
13.2	Direct heated Condensation, electrofiltration	Heat-setting (not raw fabric)	PES/PAC	180	2.2	59	1350	0.5	

Textile company	Stenter technology Emission abatement	Process	Substrate	Process temperature (°C)	Emission factor (g C/kg textile)	Concentration (mg C/Nm³)	Mass-flow (g C/h)	Machine based emission (g C/kg textile)	Remarks
13.3	Direct heated Condensation, elctrofiltration	Heat-setting (not raw fabric)	PA 6	185	1.9	18	410	0.5	0.7 g/kg caprolactam
14.1	Direct heated	Heat-setting (not raw fabric)	CO/PES	200	1.1	95	697	0.1	
15.1	Direct heated Aqueous scrubber	Heat-setting (not raw fabric)	PES	190	0.8	65	689	0.2	Raw gas data considered
15.2	Direct heated Aqueous scrubber	Heat-setting (not raw fabric)	PES/CO	90	0.6	39	421	0.2	Raw gas data considered
Source: [179, UBA, 2001]									

Table 3.39: Heat-setting: process specific emission data (measured values)

The substance-based emission factor for some of the most commonly applied preparation agents are reported in Table 2 (see Section 11.4). As better explained in Section 3.3.3.5.6, the substance-based emission factor is defined as the amount of organic and inorganic substances in grams that can be released at defined process conditions (curing time, curing temperature and type of substrate) from one kilogram of auxiliary.

3.3.3.5.3 Continuous pretreatment of woven fabric

Pretreatment of cellulosic woven fabric

For cotton, the most common processes are desizing, scouring and bleaching. Today, these processes are often combined.

The next figure illustrates a typical pretreatment process (desizing, scouring and bleaching), in the case of water-soluble sizing agents which can be easily removed with water only. The specific input for water, steam and chemicals in a modern continuous pretreatment line are presented in Table 3.40.

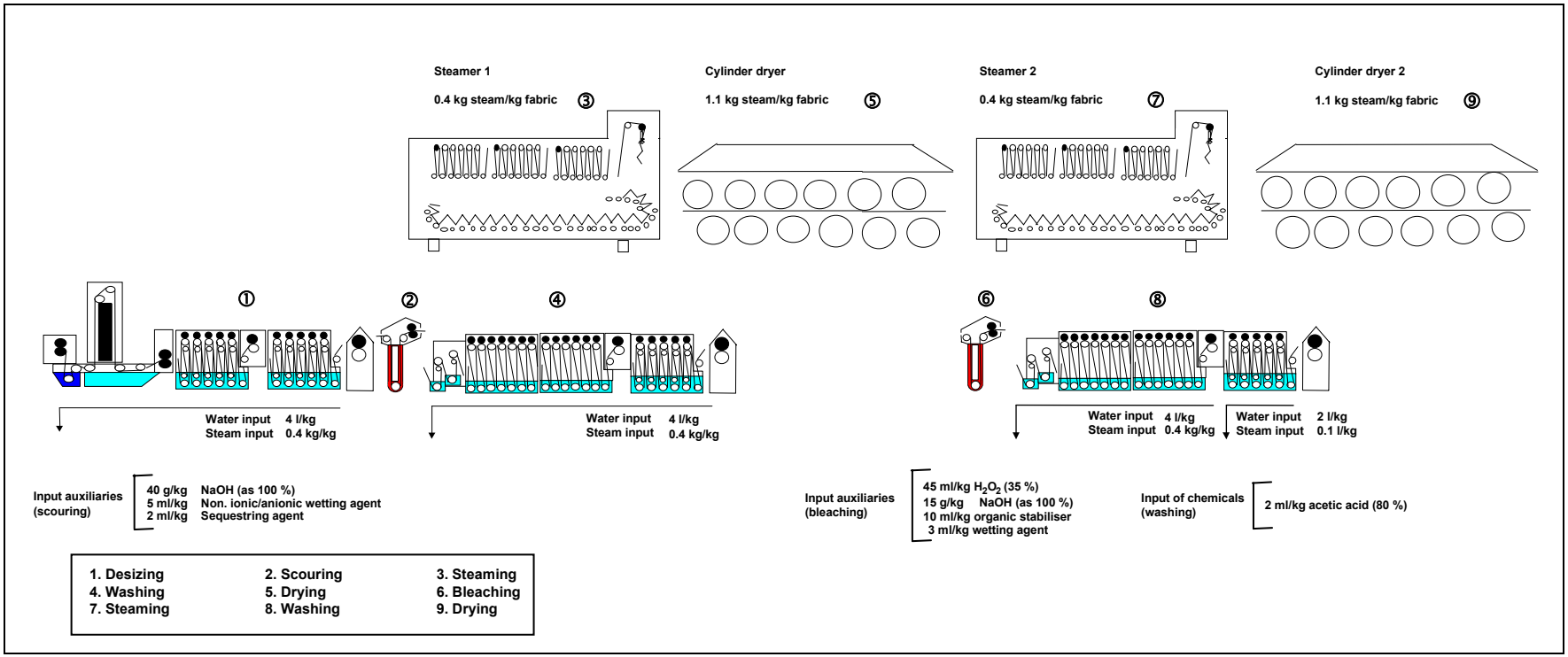


Figure 3.12: Typical continuous process for pretreatment of cellulosic fibres, including desizing (first two compartments), scouring (padding of scouring liquor, steam treatment, washing, drying), bleaching (padding of the bleaching liquor, steaming, washing and drying)
[179, UBA, 2001]

Operation	Input auxiliaries/ kg fabric		Hot water (l/kg fabric)	Steam (kg/kg fabric)	
				without heat exchanger	with heat exchanger
Desizing			3 - 4	0.6 - 0.8	0.3 - 0.4
Scouring	NaOH (as 100 %) Wetting agents Sequester. agents	40 g/kg 5 ml/kg 2 ml/kg			
Steaming					0.4
Washing			4 - 5	0.8 - 1	0.4 - 0.5
Drying					1.1
Bleaching	H_2O_2 (35 %) NaOH (100 %) Org. stabiliser Wetting agent	45 ml/kg 15 g/kg 10 ml/kg 3 ml/kg			
Washing	Acetic acid (80 %)	2 ml/kg	4 - 5 (1)	0.8 - 1 (1)	0.4 - 0.5 (1)
Steaming					0.4
Drying					1.1

Source: [179, UBA, 2001]
Notes: (1) for washing after cold bleaching the reference values are: water 4 - 6; steam (without heat exchanger) 0.8 - 1.2; steam (with heat exchanger) 0.4 - 0.6

Table 3.40: Specific input for water, steam and chemicals in a modern continuous pretreatment line, including desizing, scouring (padding of scouring liquor, steam treatment, washing, drying), bleaching (padding of the bleaching liquor, steaming, washing and drying

The figures reported in Table 3.40 refer to the amounts of water, steam and chemicals used in each step of the pretreatment process. However, these figures do not take into account possible re-use and recycling options and do not necessarily correspond to the actual consumption levels in the process. It is reported ([281, Belgium, 2002]) that in modern pretreatment lines levels of 6 litres for total water consumption (water and steam/kg of fabric) or 9 l/kg (including heat exchangers and filters cleaning) were observed. As for the organic load discharged, a large fraction comes from the desizing bath. The COD concentration and load can be calculated knowing the amount of sizing agents applied on the fabric and the specific COD value of the size reported in Section 8.3. Considering the specific input for water reported for desizing in Table 3.40 (4 l/kg), and assuming a 6 wt-% load of sizing agent on the fabric, with a specific COD of 1600 g/kg (e.g. polyvinyl alcohol), the resulting COD concentration will be about 24000 mg/l and the corresponding COD emission factor will be 96 g O_2/kg fabric.

With starch and modified starch sizing agents, enzymatic or oxidative desizing is normally applied, followed by washing. In Annex IV, typical recipes are given for enzymatic desizing, for cold oxidative desizing and for the removal of water-soluble sizing agents.

Pretreatment of synthetic woven fabric

Synthetic woven fabric is pretreated both discontinuously and continuously. The main purpose is to remove preparation agents. Typical recipes are submitted in Annex IV.

In continuous pretreatment, very high concentrations of hydrocarbons may result. For example, with a load of hydrocarbons of 1.5 wt-% and a specific water consumption of 5 l/kg, a highly concentrated stream will result (3000 mg/l). Additional organic load comes from pretreatment auxiliaries.

Pretreatment of woollen woven fabric

The availability of detailed information on the pretreatment of woollen fabric is limited. Thus, reference is made to the standard recipes for pretreatment in Annex IV.

3.3.3.5.4 Continuous and semi-continuous dyeing

Emission and consumption levels for exhaust dyeing of woven fabric are not considered in this section because the sequence of baths and the operative conditions are very similar to exhaust dyeing of knitted fabric.

In semi-continuous and continuous dyeing, the application of dyestuffs by padding is the most common technique. Therefore the following points should be taken into account.

Very often, the whole quantity of padding liquor is prepared in advance. In order to avoid shortfalls during the process, a surplus of liquor is normally prepared. Discharging the residual liquor contained in the padder and in the preparation tank into the waste water is still practised in many companies. Compared to the overall waste water flow, the quantity of these concentrated dyestuff liquors is very low. However, they contribute to a high extent to the overall dyestuff load in the waste water (see also Section 4.6.7).

The quantity of liquor in the padder mainly depends on width and weight of the fabric and design of the padder. The range is about 10 - 15 l for modern designs and 100 l for old designs and heavy woven fabric (>200 g/m^2).

The residual amount in the preparation tank depends on applied dosage and control technology and can range from a few litres under optimised conditions up to 150 - 200 l. The latter is not too exceptional.

The quantity of residual padding liquors can be easily estimated on the basis of the number of batches per day. For example, a mill processing 40000 m/d and an average of 800 m per batch will have 50 batches per day. This number multiplied by the average volume of residual padding liquor per batch gives the daily quantity of residual padding liquor to dispose of.

Given a realistic pick-up of 100 % and a typical range of dyeings from 0.2 – 10 %, the dyestuff concentration in the padding liquor varies between 2 and 100 g/l. The specific COD of dyestuffs is in the order of 1 - 2 g/g. Considering only the dyestuff itself, without taking into account the auxiliaries already contained in dye formulations, the COD attributable to the dyestuffs in the padding liquor may vary between 2 and 200 g/l.

Typical recipes for continuous and semi-continuous dyeing are reported in Annex IV.

3.3.3.5.5 Printing

Printing paste residues and water emissions from rotary screen printing

It is well known that losses of printing pastes are particularly significant for rotary screen printing and analogue printing in general (perhaps less for flat screen printing) compared to digital printing - see also Section 2.8.3. In addition, especially for copper or nickel phthalocyanine dyestuffs, fixation rates can be very low for cellulosic fibres, PES and their blends (less than 50 %).

Typical figures for printing paste losses are:

2.5 – 4	kg for conventional squeegees (depending on diameter and length of the squeegee)
2.5	kg from pipes and the pumps
1 - 2	kg from the screens
6.5 – 8.5	kg Total

Thus, for conventional printing paste supply systems, volumes (= losses) of 6.5 – 8.5 kg per colour applied can be expected

Depending on the quantity and pattern of textile substrate to be printed, the losses of printing paste can be even higher than the amount of printing paste applied on the textile substrate. For example, for printing 250 m of fabric (with 200 g/m specific weight) and at a coverage of 80 % (ratio between the total textile area and the printed area), 40 kg printing paste are required. In the case of 7 colours and 6.5 kg of printing paste residues per colour, the loss is 45.5 kg, which is higher than the quantity of paste printed on the textile substrate (without taking into account the residues in the printing paste buckets, etc.).

Printing pastes are concentrated mixtures of different chemicals. Pigment printing pastes are the most concentrated ones, whereas reactive printing pastes have the lowest content of organic compounds. The composition of typical formulations of reactive, vat, disperse and pigment printing pastes are submitted in Section 11.

At the end of each batch the printing equipment (squeegee, pipes, pumps, screens, etc.) is cleaned. Typical values for water consumption are as follows:

- 350 l per pump and pipes for one printing paste supply system
- 35 l per squeegee (modern washing equipment)
- 90 l per screen (modern washing equipment).

In addition, water is consumed for cleaning the printing blanket, with typical consumption levels of around 1200 l/h. Normally, the washing facility is coupled with the movement of the blanket, which is only about 25 % of the time (on/off system).

The dryer blanket also needs to be cleaned after the printing process. A typical consumption level is about 400 l/h; here, too, the washing facility is coupled with the movement of the blanket.

Urea consumption levels in reactive printing pastes

Urea from reactive printing pastes is the main source of NH_3 and NH_4^+ in the waste water from printing houses.

Data reflecting current industrial practice in three typical mills in Italy are reported for silk and viscose [312, ANT, 2002]. For silk the consumption levels range from 40 to 100 - 110 g/kg printing paste. For viscose the reported figures show even higher dosages (up to 150 g urea/kg of printing). Information about techniques for avoiding or at least reducing the use of urea is reported in Section 4.7.1.

Air emissions from drying and fixation treatments carried out after printing

It is well known that printing pastes contain substances with high air emission potential. The relevant pollutants and the possible emission sources are listed in Section 2.8.3.

Table 3.41 shows emission data from measurements carried out in three finishing mills. The reported figures refer to screen printing of flat fabrics (they do not apply to the printing of bulky fabrics such as carpets).

Site	Printing process	Processing step	Substrate	Process temperature (°C); Curing time (min)	Emission factor (g C/kg textile)
A	Vat discharge-printing on direct dyed grounds	Drying	CV		0.3
		Steaming	CV	102; 13	1.0
	Vat two-step printing	Drying			0.6
		Fixation		135; 1	1.3
	Disperse printing	Drying	PES		1.3
		Fixation	PES	175; 5	0.01
	Pigment printing	Drying	CO	150	0.2
		Condensation	CO	160; 5	0.1
B	Pigment printing, simulation pilot stenter	Drying and fixation	CO	Drying: 150; 1 Fixation: 160; 4	0.4 -4 depending on the recipe
C	Pigment printing, simulation pilot stenter	Drying and fixation	PES	Drying: 150; 1 Fixation: 160; 4	0.4 -5.6 depending on the recipe
Source: [179, UBA, 2001]					

Table 3.41: Air emission data from drying and fixation after printing (measurements carried out at two finishing mills)

3.3.3.5.6 Finishing

Water emissions from finishing treatments

Water pollution from finishing operations may arise from afterwashing operations (which are not always required) and from inadequate disposal of concentrated residues from padding devices, preparation tanks and pipes. The amount of residual liquors is in the range of about 0.5 to 35 % of the total amount of finishing liquor prepared. The lower value is for integrated mills finishing only one type of substrate, whereas the higher value is typical of textile mills processing small lots and different types of substrates.

Many different chemicals and recipes are available in order to finish textile substrates. Notable examples with cellulosic fibres, are the finishing treatments applied with reactive flame retardants (organophophorus compounds) and those with reactive non-iron auxiliaries. For the latter, a typical recipe is presented in Table 3.42.

	(g/l)	Remarks
Dimethyloldihydroxy ethylene urea	130 - 200	cross-linking agent
Sulphuric acid (48 %)	15 - 30	
Washing agents	2	fatty acid ethoxylates
Source: [179, UBA, 2001] Notes: a) The reaction is carried out at acidic conditions (pH 2 - 3), reaction time is 20 - 40 h at 25 - 30°C b) COD of the padding liquor is about 130 - 200 g/l		

Table 3.42: Standard recipe for the finishing of cotton woven fabric with reactive non-iron compounds

The chemicals applied for both flame retardant and non-iron finishing are non-biodegradable and also adsorption to activated sludge is very low. This indicates that biological treatment is not appropriate for treating these waste streams.

Another example is given for finishing agents that are widely applied to cotton woven fabric to improve crease and shrink resistance. One typical recipe is presented in Table 3.43.

Component	Quantity (l/1000m)	x 0.91 [1]	spec. COD (g O_2/kg)	COD (mg/1000 m)
Levelling and dispersing agent	5	4.55	645	2934.75
Methyloldihydroxiethylene urea	40	36.40	790	28756.00
$MgCl_2$	10	9.10		
Natrium F-borate	0.15	0.14		
Optical brightener	2	1.82	360	655.20
Additive for cross-linking agents	20	18.20	628	11429.60
Smoothness agent	40	36.40	340	12376.00
Softening agent 1	30	27.30	530	14469.00
Softening agent 2	30	27.30	440	12012.00
Total chemicals	177.15			
Total liquor applied (incl. water)	195		Total	82632.55

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
Specific fabric weight: 250 g/m^2
Fabric width: 1.6 m
[1] because of dilution

Table 3.43: Typical finishing recipe for crease and shrink resistance

In this case, there is no afterwashing, but environmental concerns arise from the potential discharge of the residual finishing liquor in the padder and preparation tank. The reactive component (methyloldihydroxiethylene urea), the optical brightener and the softening agents are non biodegradable and contribute to residual COD in the treated effluent of biological waste water treatment plants.

Potential air emissions from finishing auxiliaries (calculated data)

In most cases the emission potential of a finishing recipe can be calculated on the basis of emission factors given for the individual substances present in the formulation. According to this concept, which is explained in more detail in Section 4.3.2, it is possible to define the following parameters (the original nomenclature is kept in the following description):

- a substance-based emission factor, and
- a textile substrate-based emission factor.

There are two types of *substance-based emission factors*: 1) fc, which gives the total emission produced by the organic substances present in the formulation, expressed as total organic carbon; 2) fs, which gives the emission attributable to specific toxic or carcinogenic organic substances or inorganic compounds, such as ammonia and hydrogen chloride, present in the formulation.

In Germany, where this concept was developed, auxiliary suppliers provide information on the substance-based emission factors. This is a prerequisite for the calculation of the textile-based emission factors.

The *textile substrate-based emission factor* (WFc or WFs) is defined as the amount of organic and inorganic substances in grams that can be released under defined process conditions (curing time, curing temperature and type of substrate) from one kilogram of textile treated with a given auxiliary formulation.

The textile substrate-based emission factor can be calculated on the basis of the substance-based emission factors of the individual components of the formulation/recipe (fc or fs), their concentration in the bath (FK) and the liquor pick-up (FA, which normally ranges between 60 % and 120 % depending on the type of substrate). An example of the calculation of the textile-based emission factors is reported in Table 3.44.

	FK (g/kg)	FA (g/kg)	fs (g/g)	fc (g/g)	FK*FA*fs (g/kg)	WFs (g/kg)	FK*FA*fc (g/kg)	WFc (g/kg)
RECIPE 1 Cotton; 170°C								
Fatty acid ester	20	0.65		0.015			0.2	
Polysiloxane	20	0.65		0.005			0.07	
Cross-linking agent	100	0.65	0.0041FO	0.0009	0.27FO		0.06	
Stearyl urea derivative (catalyst)	20	0.65	0.0165FO	0.0162	0.21FO		0.21	
Total 1						0.48FO		0.54
RECIPE 2 Cotton; 150°C								
Softening agent	50	1	-	0.005	-		0.25	
Formaldehyde-free cross-linking agent	12	1	-	0.01	-		0.12	
Catalyst	12	1	-	0.008	-		0.1	
Total 2						-		0.47

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
FK: concentration in the recipe (g auxiliary/kg liquor)
FA: liquor pick-up (kg liquor/kg textile substrate)
fs: substance-based emission factor (g emission/g auxiliary) (in the case of toxic or carcinogenic organic substances or in the case of inorganic substances such as ammonia, hydrogen chloride, etc.)
fc: substance-based emission factor, expressed as total organic carbon (g Org-C/g auxiliary)
WFs: Σ(FK*FA*Fs) - textile-based emission factor, within the same class of substances
WFc: Σ(FK*FA*Fc) - textile-based emission factor, expressed as total organic carbon
FO: formaldehyde

Table 3.44: Two examples for the calculation of air emission factors

Based on these examples, the potential of a number of commercial auxiliaries to release Organic-C or specific substances such as formaldehyde during thermal processes carried out after finishing has been calculated and reported in the tables in Section 11.4. The analysed auxiliaries are taken from the " Textile Auxiliaries Buyers' Guide" [65, TEGEWA, 2000]. The various formulations have been divided into different classes according to their functionality.

Considerable differences are also observed among auxiliaries belonging to the same class because of: chemical composition, active ingredients, by-products and impurities. However, the following general comments can be made:

- formaldehyde is released mainly from auxiliaries based on *cross-linking compounds* (esp. cross-linking agents and reactive flame retardants). Formaldehyde emission potential of melamine derivatives is in most cases higher than auxiliaries based on dimethyloldihydroxyethen urea derivatives (see Table 3 and Table 4)
- *antifoaming agents* that contain highly volatile hydrocarbons as the main active compound have a very high emission potential compared to silicon-based types (see Table 5)
- for *wetting agents* based on tributylphoshate, which is characterised by a high vapour pressure, substance-specific emission factors up to about 340 g Organic-C/kg are observed. Because various additives/by-products not specified in the Material Safety Data Sheets are

used and the amount of active ingredients can vary greatly, the emission factors of the other wetting agents (see Table 6) also vary greatly
- *softening agents* based on fatty acid derivatives are characterized by emission factors between 1 and 5 g Organic-C/kg. Polysiloxane-based types show higher values. The highest mentioned value in Table 7 is caused by a fatty acid type with an additive of a highly-volatile wax
- *carriers* are usually highly volatile substances; emission factors above 300 g Organic-C/kg are observed (see Table 8)
- *levelling agents* used in dyeing can – like carriers - be carried over by the textile substrate and cause considerable air emissions
- differences in the emission potential of *flame retardants* are mainly caused by the different types of active substances and amounts of by-products/additives (alcohols, especially methanol for reactive types, glycols, glycol ethers) (see Table 9)
- with *repellents*, too, a wide range of emission factors is observed. This is mainly caused by a different kind and quantity of solvents used for fluorocarbon resins (e.g.buthyl/ethyl acetate, methylethyl/isobutylketone, ethandiol, propanediol) and different amounts of active ingredients if paraffin-based types are considered
- for *conditioning agents* it is clear that products based on paraffins (which have a relatively high volatility) have a higher emission potential than fatty acid derivatives (see Table 11)
- *optical brighteners* and *antielectrostatic agents* have variable emission potentials due to different active ingredients and differences in the formulations of the auxiliaries (see Table 12)
- *filling* and *stiffening agents* based on natural or synthetic polymers have low emission potentials
- emission levels for *aftertreatment agents* are low
- *biocides* can contain aromatic hydrocarbons; this leads to increased emission factors (see Table 16)
- emission potentials of silicic acid-based *non-slip agents* are very low.

Captured air emissions from thermal processes carried out after finishing treatments

The previous section dealt with calculated emissions. As for measured emissions at the stack, typical emission levels are reported in Table 3.45 for a sample of finishing mills (each with one or more different processes). When emission abatement systems are installed, the values shown in the table will correspond to the resulting clean gas. In the case of direct heated stenters, the portion of Organic-C emission attributable to the fuel (methane, propane, butane) is mentioned separately and is not included in the data for the Organic-C emission values (concentrations, emission factors and mass flows).

The following general comments apply to the reported data:
- thermal treatment of textiles on stenters can be influenced by upstream finishing processes (and by the efficiency of the previous washing treatment, if applied), as can be seen for dyeing carriers in process 4.4 in Table 3.39 and for perchlorethylene in process 12.1 and 12.2 in Table 3.45 (this aspect is analysed in more detail later in this section)
- an emission factor of 0.8 g Organic-C per kg textile can be achieved in nearly all processes in textile finishing (however, it has to be kept in mind that for sites with installed emission abatement systems, the reported emission figures correspond to the clean gas).
- Organic-C emissions caused by uncombusted fuel are in a range of 0.1 g/kg textile up to > 5 g/kg textile in the case of poorly maintained burners
- formaldehyde emissions may originate not only from the auxiliaries applied, but also from the directly heated stenters themselves due to partial burning-out of the gas (methane, propane, butane). Concentration levels from stenters range from 0.1 to 60 mg/Nm^3.

Site	Stenter technology Emission abatement	Recipe	Substrate	Process temperature (°C)	Emission factor (g/kg textile)	Concentration (mg/Nm³)	Mass-flow (g/h)	Machine based emission (g/kg textile)	Remarks
1.2	Direct heated	Finishing (stiffening cross-linking agents), de-aeration, non-slip)	PA 6	150	3.5	21	101	7.7	1.5 g/kg formaldehyde
1.3	Direct heated	Antistatic, softening	PA 6.6	150	0.7	33	148	0.1	
2.1	Indirect heated	Easy-care, softening, acetic acid	CO/EL	170	0.9	52	506	-	0.02 g/kg formaldehyde
3.1	Direct heated Heat recovery	Flame retardant	CO	145	0.3	19	155	0.2	0.01 g/kg formaldehyde
3.2	Direct heated Heat recovery	Optical brightener, antistatic	PES	190	0.6	24	277	0.5	
4.1	Indirect heated	Softening	PES/WO	130	0.6	187	529	-	0.05 g/kg formaldehyde
4.2	Indirect heated	Non-slip	PES/WO	130	0.3	15	188	-	0.01 g/kg formaldehyde
5.1	Direct heated	Stiffening, softening	PES	170	0.4	9	123	0.2	0.03 g/kg formaldehyde
5.2	Direct heated	Softening	PES	170	0.5	10	149	0.2	0.04 g/kg formaldehyde
6.1	Direct heated Heat recovery	Coating (polyvinylacetate)	CV/PP	110	0.7	68	689	1.4	0.06 g/kg formaldehyde
6.2	Indirect heated Heat recovery	Coating (polyvinylacetate), softening, thickener, acetic acid	CV/CO	120	0.08	8	36	-	
7.1	Direct heated Aqueous scrubber	Coating /acrylate, cross-linking agent, foaming agent	CV	150	0.35	16	142	0.1	0.14 g/kg formaldehyde
8.1	Direct heated Aqueous scrubber	Wetting agent, stain release	CV/CO/ PES/WO	165	0.5	22	255	0.4	
8.2	Direct heated Aqueous scrubber	Softening, foaming agent	PES/CV/ CO	150	0.3	17	200	0.3	
8.3	Direct heated Aqueous scrubber	PU-coating	PES/CO	130	0.2	10	121	0.1	
9.1	Indirect heated -	Easy-care, softening, wetting agent, acetic acid	CO/EL	150	0.2	43	56	-	0.03 g/kg formaldehyde
9.2	Indirect heated	Easy-care, softening, wetting agent, acetic acid, stiffening, hydrophobic	CO/CV/ EL	150	0.3	53	69	-	0.05 g/kg formaldehyde

Site	Stenter technology Emission abatement	Recipe	Substrate	Process temperature (°C)	Emission factor (g/kg textile)	Concentration (mg/Nm³)	Mass-flow (g/h)	Machine based emission (g/kg textile)	Remarks
10.1	Direct heated Aqueous scrubber	Drying after dyeing	PA/EL	135	0.4	12	138	0.1	
12.1	Direct heated	Wool protecting (polyurethane, polyacrylate) wetting agent	PES/WO/ EL	190	1.3	60	542	0.3	0.7 g/kg perchlorethylene
12.2	Direct heated	Hydrophobic, wetting agent, acetic acid	PES/WO/ EL	190	0.9	41	370	0.4	0.8 g/kg perchlorethylene
14.2	Direct heated	Hydrophobic	PAC/PES	180	0.5	18	238	1.3	
14.3	Direct heated	Softening	CO/PES	160	0.5	34	439	0.7	
14.4	Direct heated	Anti-slip	PAC	160	0.7	19	245	1.8	
14.5	Direct heated	Easy-care	CO/PS	170	1.5	50	764	0.6	0.06 g/kg formaldehyde
Source: [179, UBA, 2001]									

Table 3.45: Thermal treatments after finishing treatments: process-specific emission data (measured data)

Carry-over of pollutants from upstream processes to drying and fixation

Textile auxiliaries and chemicals (and their by-products/ impurities) with a certain affinity with the fibres can be fixed temporarily on the textile, especially if washing/rinsing is inadequate. In down-stream thermal treatments these substances can be released from the textiles and end up in the exhaust air. Typical substance classes to be regarded from this point of view are:

- carriers
- levelling agents
- aftertreatment agents
- wetting agents
- hydrocarbons from printing pastes (this aspect has already been analysed in Section 3.3.3.5.5)
- acetic acid
- perchlorethylene (if dry-cleaning is carried out)

Data on emission potential of carrier-dyed fabrics and dry-cleaned fabrics are given below.

Emission potential of carrier- dyed fabrics

Carriers are mainly used for dyeing of PES and PES blends (see also Sections 2.1.1.1 and 4.6.2). Part of the carrier (in some cases up to 50 % or more) is absorbed on the fabric and released during heat treatment. The degree of carrier exhaustion/absorption mainly depends on:

- liquor ratio
- quantity used
- dyeing process
- textile substrate
- processing conditions during rinsing.

Emission potential of carrier-dyed fabrics is summarised in Table 3.46. Data are based on fabric that has been dyed with carriers (on industrial scale), but not dried. Drying of the fabric and air-emission measurement was carried out on a laboratory stenter.

Carrier active components	Emission factor (g C/kg textile)
Benzyl benzoate; Phthalic acid ester	8.97
Biphenyl; Dimethyl phthalate	8.3
Alkylphthalimide	5.88
Source: [179, UBA, 2001] with reference to “Envirotex, 2000”	

Table 3.46: Air emission factors from drying carrier-dyed textiles

Table 3.47 shows a representative selection of air-emission values from four textile mills during drying/fixation of carrier-dyed wool fabrics. It is clear from reported data that, especially if carriers based on aromatic solvents are used, the active compounds of carrier formulations can lead to a considerable off-gas load during thermal treatment. The efficiency of the emission abatement systems (calculated by comparing the Organic-C concentration in raw and in clean gas) can be insufficient (only 10 - 40 %,) for these classes of compounds.

For non treated off-gases, concentrations ranging between 30 and 4600 mg C/m^3 were observed with emission flows of 0.2 - 28 kg C/h and emission factors (WFc) of 0.8 - 24 gC/kg textile. The most critical substance found in the exhaust gas was biphenyl with concentration levels of 60 - 110 mg/m^3 at emission flows of 350 - 600 g/h (WFs: 0.9 - 1.5 g/kg textile).

Textile company	Emission abatement efficiency (%)	Carrier chemistry	Emission factor (g org.-C/kg textile)	Concentration (mg/Nm³)	Mass-flow (kg org.-C/h)
Site 1					
Fabric A	15	Aromatic solvents	24	2000 - 4500	28
Fabric B	25	Aromatic solvents	7.6	200 - 1000	8
Site 2					
Fabric A	Not installed	Phthalimide, dimethyl phthalate	0.77	66	0.4
Fabric B	Not installed	Biphenyl, Dimethylene phthalate	1.2	84	1.1
Site 3					
Fabric A	30 - 40	Benzoate, phthalate	0.8 - 0.9	22 - 25	0.2
Fabric B	10 - 25	Benzoate, phthalate	2.0 - 2.2	50 - 60	0.6
Site 4					
Fabric A	Not installed	Benzoic acid esters, aromatic compounds	6.5	400	4.3
Source: [179, UBA, 2001] with reference to "Envirotex, 2000"					

Table 3.47: Air emission levels during drying/fixation of carrier-dyed fabrics

Emission potential of dry-cleaned fabrics

Dry-cleaning is used in the textile industry for the following purposes:

- cleaning of grey textiles and especially elastane blends (conventional washing processes are insufficient to remove silicone preparations widely used for elastane fibres)
- aftertreatment for wool/elastane or wool/PES fabrics to achieve improved colourfastness especially for dark shades
- quality corrections (removal of spots).

Besides the intentional use of perchlorethylene, a considerable amount of dry-cleaned fabric is finished in Germany because imported goods are often dry-cleaned. The retention of perchloroethylene (main solvent used in dry-cleaning) on textiles is high. As a result perchloroethylene can be released during thermal processes (especially drying).

Due to a potential risk of PCDD/PCDF formation by drying/fixation of perchloroethylene-cleaned fabrics, treating perchloroethylene-cleaned fabrics on directly heated stenters is banned in some countries (e.g. Germany).

The emission potential of non-dried fabrics treated with perchloroethylene from five textile finishing plants has been investigated on a laboratory stenter (process temperature 150 °C). Table 3.48 summarises the resulting measured emissions.

Ranges of air-emission values for perchloroethylene-cleaned fabrics during drying/fixation are:

- 0.1 – 0.8 g perchloroethylene/kg textile (dry-cleaning on-site at finishing plant)
- 0.3 – 1.7 g perchloroethylene/kg textile (external dry-cleaning).

Textile company	Fabric	Emission factor (g C/kg textile)	Concentration (mg C/Nm³)	Mass flow (g C/h)	Emission factor (g PER/kg textile)
Site 1	A*	0.11	28.1	3.77	0.27
	B*	0.23	32.6	4.28	1.17
Site 2	A*	0.19	16.1	1.88	0.95
	B*	0.26	21.7	2.71	0.66
	C*	0.14	11.7	1.68	0.63
	D*	0.13	6.1	0.82	0.47
	E*	0.85	70.8	9.27	1.65
	F**	0.29	21.1	2.59	0.67
	G**	0.11	8.0	0.99	0.51
Site 3	A**	0.27	19.3	2.37	0.09
	B**	0.18	12.9	1.58	0.19
	C**	0.30	20.1	2.47	0.13
Site 4	A**	1.23	94.9	11.95	0.79
	B**	0.86	65.9	8.11	0.65
	C**	0.80	53.1	6.53	0.54
Site 5	A**	0.09	6.6	0.80	0.46
	B**	0.12	4.0	0.50	0.67
	C**	0.15	6.4	0.81	0.82

Source: [179, UBA, 2001] with reference to "EnviroTex, 1998b"

Notes:
* External dry-cleaning
** On-site dry-cleaning at the finishing plant

Table 3.48: Emission values from perchloroethylene-cleaned fabrics

3.3.3.5.7 Coating and laminating

The main environmental concerns from coating operations are volatile organic compounds from solvents, softeners, etc. as well as ammonia and formaldehyde from stabilisers and cross-linking agents. These aspects are discussed in more detail in Section 2.10. Process-specific emission values for coating processes (including one example for carpet back-coating) derived from measurements carried out in five installations are presented in Table 3.49. However, it has to be noted that since in-house recipes are normally used, the emission levels can vary greatly. Therefore the examples in Table 3.49 are intended to give only a first insight on the topic.

Additional data can be found in Table 3.45 (see processes 6.1, 6.2, 7.1, 8.3).

Note that in the case of direct heated stenters, the portion of Organic- C emission attributable to the fuel (methane, propane, butane) is mentioned separately (see column "machine based emission") and is not included in the data for the Organic-C emission values ("concentration", "emission factor", "mass flow").

Site	Drying apparatus technology Emission abatement	Recipe	Substrate	Process temperature (°C)	Emission factor (g org.-C/kg textile)	Concentration (mg org.-C/Nm³)	Mass-flow (g org.-C/h)	Machine based emission (g org.-C/kg textile)	Remarks
1.1	Direct heated Aqueous scrubber	Coating agent (acrylate dispersion) Fixation agent (melamine) Foaming agent Thickener (acrylate based)	CV (non-woven)	150	0.4	20	173	0.1	Formaldehyde: 0.14 g/kg
2.1	Indirect heated	Laminating: PVC adhesive (PVC-powder, softener, stabilisator, primer, emulsifier)	PVC-foil on knitted goods	105	-	82	144	23 g org.-C/h	Phthalates: 6 mg/Nm³; Vinylacetate 12 mg/Nm³
3.1	Direct heated	Carpet back-coating (pre-coating and foam coating) based on styrene/butadiene latices and natural latices	PA 6 tufting	120	0.8	75	450	1.5	Formaldehyde: 0.06 g/kg; Ammonia: 0.3 g/kg
4.1	Direct heated	Flame laminating	PU-foam on PA substrate	-	-	74	232	798 g C/h	HCN: 3.6 mg/Nm³ TDI[(1)] 0.5 mg/Nm³
5.1	Direct heated	Acrylate dispersion with additives (thickener, ammonia, catalyst)	CO	150	0.4	-	138	1.9	Ammonia: 0.02 g/kg

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
(1) According to another source ([319, Sweden, 2002]), flame laminating mills usually treat their air stream with both fabric filters and wet scrubbers. An example is given whereby the emission levels of TDI from one mill using a wet scrubber to treat its emissions are 1.09 mg TDI/ Nm^3 before the scrubber and 0.06 mg TDI/ Nm^3 after the scrubber.

Table 3.49: Air emission data from coating (measurements carried out in five finishing mills)

3.4 Carpet industry

3.4.1 Wool and wool-blend carpet yarn dyehouses

The processes dealt with in this section are described in detail in 2.14.5.1. Literature data on consumption and emission levels for the wool carpet yarn sector is very poor. Information presented below comes from the report that ENco has submitted to the EIPPC Bureau [32, ENco, 2001]. Quantitative data have been gathered from a group of UK companies representative of this sector. The survey covered a range of enterprises, varying in size from a yarn dyehouse processing approximately 1000 tonnes/year of fibre to an integrated loose fibre and yarn dyeing/finishing plant, processing over 7000 tonnes of fibre per year.

Three categories of companies were involved:
- loose fibre dyehouses which dye and dry only loose fibre
- yarn dyehouses which scour, dye and dry only yarn. In one or two cases the scouring of previously dyed yarn is also included
- integrated loose fibre and yarn dyehouses.

In this document, data on consumption and emission levels are presented for the first two categories of mills in Table 3.50 and Table 3.53. Integrated dyehouses can be seen as mixtures of these processes. Figure 3.14 attempts to give ranges of inputs to and output from the wool carpet yarn activities (outputs after municipal waste water treatment are not included). The reported figures should be used with caution, as the diversity of the sector makes these generalisations subject to considerable error.

Consumption and emission figures are based on information for a twelve month period within a 1999 - 2000 time frame.

Emission data are given only in respect of water pollution, from which the main environmental issues associated with the activities carried out in this sector arise.

Emissions factors have been calculated from waste water volume, measured waste water concentration at the outfall to public sewer (after flow balancing only) and textile product throughput over a corresponding time frame. There are typically wide variations in the composition of waste water due to the predominantly batch nature of the dyeing process used and natural variation in the fibre. Data available from longer term measurements have been preferred, as individual measurements made on a few batches of material are unlikely to reflect long-term trends.

The emissions have been quantified in terms of the following environmentally significant parameters:
- Chemical Oxygen Demand (COD)
- suspended solids (SS)
- metals (copper, chromium, cobalt, nickel)
- organochlorine pesticides (HCH, dieldrin, DDT)
- organophosphorus pesticides (diazinon, propetamphos, chlorfenvinphos)
- synthetic pyrethroid insecticides (permethrin and cyfluthrin from mothproofing agents) and cypermethrin (from sheep-dip ectoparasiticides).

3.4.1.1 Loose fibre dyehouses

LOOSE FIBRE DYEHOUSE		Units/tonne (textile product)	Site A	Site B	Site C
PROCESS INPUTS					
Water		m^3	34.9	28.7	53.5
Energy, total		GJ	11.18	15.52	15.64
Dyeing & finishing chemicals	Basic chemicals	kg	36.39	28.81	72.11
	Dyes total, of which *chrome+metal complex*	kg	7.65 *2.90*	3.60 *2.10*	4.39 [c] *2.81*
	Dyeing aux. of which *Levelling agents*	kg	10.27 *5.67*	15.84 *5.85*	4.30 *2.53*
	Finishing aux. total, of which *mothproofing agent*	kg	0.40 *0.18*	5.89 *0.78*	0.08 *0*
PROCESS OUTPUTS					
Emissions to water:					
COD		kg	20	28	20
SS		kg	0.05	0.30	1.03
Metal total, of which:		g	67.33	54.85	2.97
- Chromium		g	66.08	52.78	1.67
- Copper		g	0.47	1.19	0.15
- Cobalt		g	0.78	0.88	1.15
SPs total, of which:		g	0.462	0.172	0.015
- Permethrin (from mothproofer)		g	0.458	0.165	0.010
- Cyfluthrin (from mothproofer)		g	n.d.	n.d.	n.d
- Cypermethrin (from raw fibre)		g	0.004	0.007	0.005
OCs total (from raw fibre) [a]		g	0.003	0.007	0
OPs total (from raw fibre) [b]		g	0.811	0.664	0.722
Waste water		m^3	27.7	24.46	45.44

Source [32, ENco, 2001]
Notes:
n.d. = not detectable in the effluent
[a] Sum of: HCH total; Dieldrin; DDT total
[b] Sum of Diazinon, Propetamphos, Chlorfenvinphos
c) Site C does not use chrome dyes (only metal-complex dyes)

Table 3.50: Overview of emission and consumption levels for three typical loose fibre dyehouses

Water & energy consumption

As a general consideration, it has to be noted that the water consumption figures reported in the table above are inevitably higher than the theorethical values obtained considering the liquor ratio of the machines (which is typically 1:10 for loose fibre dyeing) and the subsequent water additions for rinsing or other aftertreatments. These values include water used to raise the steam for heating the liquor, spillage on loading and reloading, cooling additions made for shade matching, etc.

The three loose fibre dyehouses referenced in Table 3.50 indicate a wide range of specific water consumption figures, attributable to different working practices and water recycling measures. Plant A operates a standard dyeing regime consisting of the dyeing cycle followed by rinsing in a separate bath, with all waste liquors discharged directly to drain. Site C operates similar machinery, but rinses and cools dyeings using the overflow methods in which clean water is allowed to overflow from the dyeing machine to drain. Site B recycles a proportion of both the dye liquor and rinse liquor and has the lowest overall water consumption factor.

Reported data on energy consumption account for the operations of raising the temperature of the dye liquor from ambient to boiling point and evaporating water from the textile during drying.

Heating 1 kg of water to 100 ºC requires: 0.00042 GJ
Evaporating 1kg of water requires: 0.00260 GJ

Therefore, the theoretical requirements for loose fibre dyeing and drying would be:
- for dyeing (heating 10kg of water per kg of textile): 4.2GJ/tonne
- for drying (water content when the fibre enters the dryer: 0.5kg/kg textile): 1.3GJ/tonne.

The total theoretical energy requirement is, therefore, 5.5 GJ/tonne of textile. In practice the energy requirements of individual plants are significantly higher than the above figures would suggest, due to losses in steam generation and transmission and the use of process water at modest temperatures in rinsing and the application of finishes.

Data presented in Table 3.50 fall within a narrow range despite their widely differing water consumption figures. This is understandable on the basis that all three enterprises consume energy in essentially the same way (to raise the temperature of the dye bath and to dry the wet fibre) and that the additional water usage arises from cooler rinsing operations.

Chemical Oxygen Demand

The organic substances discharged in the waste water and the corresponding COD emission factors reflect the pattern of usage of dyestuff and dyeing auxiliaries. In loose fibre dyehouses the use of metal-complex dyes is predominant. Dyeing may require the use of both levelling agents and polyamide reserving agents.

COD emission factors for the three selected mills range from 20 to 30 kg/tonne of processed fibres. A portion of this COD load, however, is attributable to contaminants already present on the incoming raw material. Scoured wool may contain variable amounts of residual wool grease and detergent, depending on the efficiency of the wool scouring process. Synthetic fibres on the other hand contain residual spin finish whose content in oxygen-demanding material varies depending on the lubricant employed.

The figures in the table below come from laboratory analyses performed by submitting samples of raw material to aqueous extraction procedures to simulate the removal of the contaminants in the first wet process.

Material	First wet process	COD equivalent of removable contaminants (kg /tonne)
Scoured wool fibre	Loose fibre dyeing	5 – 15
Nylon fibre (as received)	Loose fibre dyeing	30 – 50
Source: [32, ENco, 2001]		

Table 3.51: Concentrations of compounds present on raw loose fibres, which contribute to the waste water COD load

Synthetic pyrethroids from mothproofer

The indicated emission factors of mothproofing active agent permethrin show a wide range of values, which reflects very different procedures on each site.

Site A operates a conventional mothproofing process in which each of the dyeings that will ultimately make up a bulk blend is treated at a level consistent with the desired overall application rate (typically 100 mg permethrin/kg fibre). Waste water from each dyeing is discharged.

Site B operates with an overtreatment and dye liquor re-circulation system designed to minimise mothproofer emissions. In this process only some of the fibre (perhaps as little as 10 % of the total blend weight) will be mothproofed, this portion receiving a correspondingly high application rate. Spent dye baths from this process contain correspondingly high levels of permethrin, but they are retained in a holding tank and re-used for the next sequence of dyeings or are used to dye fibre which requires no treatment. Overall the waste water residues from this sequence of operations are significantly lower than from the conventional process. The remainder of the blend receives no treatment and spent process liquor from these dyeings contains no residual mothproofer. Finally the overtreated and untreated fibre is intimately mixed during mechanical processing and yarn formation, resulting in an insect-resistant yarn with the correct average treatment level.

Site C does not carry out mothproofing. The low levels of permethrin detectable in the effluent arise from the dyeing of fibre which is inadvertently contaminated with low levels of permethrin. The source of this contamination is difficult to identify but may arise, for example, through the reprocessing of previously treated waste fibre, contamination during the raw wool scouring process when this process is used to mothproof scoured wool, etc.

Data presented in Figure 3.14 also illustrate typical permethrin emissions from a site operating with the conventional means of mothproofing, in which mothproofing is carried out in loose fibre dyeing. The resultant yarn is subsequently scoured to remove lubricant, contaminating the scour liquors with mothproofer. This process is no longer commonplace in the UK, where the majority of manufacturers using this production route are obliged to apply mothproofing agent from a special low-volume application bowl at the end of the scouring line, in order to meet local waste water emission limits.

Metals

Reference Sites A and B use the highest proportions of afterchrome dyes, which is reflected by mill effluent loads in the range of 53 – 66 g/tonne of dyed fibre. Note that loads are derived from effluent parameters and total dyed fibre and therefore do not represent loads from individual dyeings carried out with these materials, which are obviously higher (approximately 90 g/tonne fibre for chrome dyes and 10 g/tonne fibre for complex dyes).

Organochlorine pesticides and organophosphorus & synthetic pyrethroid ectoparasiticides

Meaningful quantitative data on the concentrations of the organochlorine pesticides present in mill effluent are difficult to obtain, not least because the levels present are often below the lower limit of detection of the analytical procedure, but also because the occurrence of these compounds on wool is intermittent and they therefore occur in effluents in an unpredictable pattern.

The reported data have been calculated from raw fibre consumption and data relating to the partition of the different pesticides between waste water and the fibre for different wet processing sequences. Fibre consumption is identified by country of origin and the initial pesticide content calculated using data from the ENco wool & hair pesticide database. As an example, annual average pesticide content of scoured wool processed at six reference sites is reported in Table 3.52.

Average OC pesticides [(a)] (g/t fibre)	Average OP Pesticides [(b)] (g/t fibre)	Average SP pesticides [(c)] (g/t fibre)
0.07	2.71	0.79
0.05	3.00	0.81
0.13	2.30	0.50
0.24	2.50	0.69
0.01	1.63	0.35
0.05	3.32	0.17

Source [32, ENco, 2001]
Notes:
(a) Sum of HCH isomers, HCB, heptachlor, heptachlor epoxide, aldrin, dieldrin, endrin, DDD, DDT
(b) Sum of propetamphos, diazinon, dichlofenthion, chlorfenvinphos
(c) Sum of cypermethrin, cyhalothrin, deltamethrin

Table 3.52: Annual average pesticide content of scoured wool processed at six reference sites

The annual pesticide mass released in the effluent is then calculated by applying a waste water-fibre partition coefficient for each of the wet processes used. These coefficients were determined from trials with fibre selected to have a high initial pesticide loading, thus ensuring analytical detection at each processing stage. The same approach is also applied for OP and SP pesticides. Partition values for the most relevant OC, OP and SP pesticides are reported in Figure 3.13.

Recent studies indicate that individual OPs, (propetamphos, diazinon and chlorfenvinphos) and the SP cypermethrin behave differently when subjected to the wet treatments common in carpet fibre processing [32, ENco, 2001].

In high-temperature dyeing processes these compounds partition between the dye liquor and the fibre in ratios which approximate to their relative water solubility, thus cypermethrin (solubility 0.009mg/l) is generally present at lower concentrations than propetamphos (solubility 110mg/l). Diazinon behaves somewhat differently and is degraded at the pH values used in wool dyeing, being present neither on the fibre nor in the effluent on completion of dyeing. This observation has been made only recently (ENco, 2000, unpublished results) but explains why many dyehouse effluents appear to contain appreciably less diazinon than propetamphos when the average content of scoured wool is the reverse.

Dyeing also causes hydrophobic pesticides to migrate from the surface into the micro-structure of the wool fibre. Scouring ecru (undyed) yarn thus releases more of these compounds into the effluent than does the scouring of yarn spun from previously dyed fibre.

Where they can be measured, emissions of OC pesticides fall in the range 0.001 - 0.025 g/t of processed wool, reflecting the background environmental contamination responsible for their presence on the fibre. The OP and SP ectoparasiticides are present at higher levels as a result of their registered use as sheep medicines.

3.4.1.2 Yarn dyehouses

YARN DYEHOUSE		Units/tonne (textile product)	Site H	Site J	Site K	Site L
PROCESS INPUTS						
Water		m^3	22		52.7	17.9
Energy, total		GJ	23.27			11.9
Yarn scouring chemicals	Basic chemicals	kg	16.2		8	
	Detergents	kg	4.6	0.45	6	
	Mothproofer active	kg	0	0	1	
Dyeing & finishing chemicals	Basic chemicals	kg	144	103	56.6	38
	Dyes total, of which *chrome+metal-complex*	kg	5.6 *0.3*	12.3 *3.7*	7.1 *0.25*	11.4 *7*
	Dyeing aux. of which *PA reserving agents*	kg	33.6 *16.4*	58.2 *37.4*	25.0 *18.7*	47.9 *34.3*
	Finishing aux. total, of which *mothproofing agent*	kg	1.0 *0.5*	0.4 *0.1*	1.6 *0.6*	2.2 *0*
PROCESS OUTPUTS						
Emissions to water:						
COD		kg	16.3	25.2	n.d.	59
SS		kg	0.26	2.04	n.d.	1.85
Metal total, of which:		g	0.8	3.54	n.d.	22
- Chromium		g	0.1	2.19	n.d.	21.2
- Copper		g	0.41	0.26	n.d.	0.10
- Cobalt		g	0.07	0.82	n.d.	0.09
- Nickel		g	0.28	0.27	n.d.	0.36
SPs total, of which:		g	0.212	0.039	n.d.	0.277
- Permethrin (from mothproofer)		g	0.24	0.035	n.d.	0.023
- Cyfluthrin (from mothproofer)		g	0	0.002	n.d.	0.24
- Cypermethrin (from raw fibre)		g	0.012	0.002	n.d.	0.014
OCs total (from raw fibre) [(a)]		g	0.029	0.005	n.d.	0
OPs total (from raw fibre) [(b)]		g	0.142	0.426	n.d.	0.41
Waste water		m^3	16.6	23	n.d.	17.9

Source [32, ENco, 2001]
Notes:
[(a)] Sum of: HCH total; Dieldrin; DDT total
[(b)] Sum of Diazinon, Propetamphos, Chlorfenvinphos

Table 3.53: Overview of emission and consumption levels for four typical carpet yarn dyehouses

Water & energy consumption

Among the four sites analysed, data on water and energy consumption are available only for Sites H, K and L. Nevertheless they are useful to represent a range of yarn dyeing processes, resulting in quite different water requirements. Both sites H and K pre-scour yarn in hank form and hank dye in Hussong type machines (L.R. 1:15). On Site H, the bulk of production is not rinsed following dyeing, while on Site K the reverse is true. In the former case water consumption amounts to 22m^3/tonne of product while on the latter site 53m^3/tonne is required. Site L dyes yarn on packages (L.R. 1:12), without pre-scouring; in this case the water and energy requirements are significantly lower than for hank dyeing.

The considerations outlined for loose fibre dyeing, regarding the meaning of the total water and energy consumption values reported in this report with respect to the corresponding theoretical requirements, are also valid for yarn dyeing.

The theoretical energy requirements for yarn dyeing can therefore be defined as follows:

- yarn package dyeing (heating 10 kg of water per kg of textile): 4.2 GJ/tonne
- hank dyeing (heating 15 kg of water per kg of textile): 6.3 GJ
- yarn drying (water content when entering the dryer: 0.5 kg/kg textile): 1.3 GJ/tonne.

The total theoretical energy requirement is, therefore, 5.5 and 7.6 GJ/tonne of textile for package and hank dyeing respectively.

The energy requirements of individual plants are two to three times higher than the above figures for the same reasons as those mentioned earlier for loose fibre dyeing. The wide range of values also reflects the types of processes employed on each site. Sites H and K operate hank dyeing equipment and pre-scour the yarn before dyeing. Conversely, Site L operates with package dyeing equipment at a liquor ratio closer to that employed in loose fibre dyeing. In addition, Site L does not pre-scour the yarn, but simply carries out dyeing in the presence of the lubricant, which is specially selected not to interfere with dyeing (this is a not very common process).

Data from the survey record only total energy consumption in wet processing and it was not possible to estimate reliably the proportions attributable to dyeing and drying. However, values are available from other studies (Table 3.54) for hank scouring, dyeing and drying processes and package dyeing of textiles. These sources typically indicate an overall energy requirement of between 17 and 28 GJ/tonne of textile for the hank dyeing route and 5 to 18 GJ/tonne for package dyeing. The values recorded in the industry survey fall within this range, so can be taken as representative of current industry practice. In the majority of cases, approximately 75 % of the energy use arises from scouring and dyeing and 25 % from the drying operations.

	Process	**Energy requirement (GJ/tonne textile product)**	**Percentage of total energy requirement %**
Hank dyeing route	Continuous hank scouring	3.0 - 5.0	18
	Hank dyeing	10.0 - 16.0	57
	Hank drying	4.5 - 6.5	25
	Total	*17.5 - 27.5*	*100*
Package dyeing	Package dyeing	5 - 18	
Source: UK, Department of the Environment, Energy Efficiency Best Practice Programme Good practice guide No. 168			

Table 3.54: Literature values for practical energy requirements in yarn dyeing

Chemical Oxygen Demand

The reported figures record the COD load of the final effluent. It is possible, however, to estimate that the proportion of COD arising from the scouring process accounts for up to 80 % of the total. The total load from scouring is not distributed evenly between scour bowls and, in most installations, bowls 1 and 2 contain up to 95 % of the residues.

In the yarn dyeing sector, acid dyes predominate due to the requirement for level dyeing and may account for up to 90 % of total usage on any given site. Individual manufacturers may dye yarn from specific market segments that require a higher degree of fastness and the use of metal-complex and reactive dyes. The use of chrome dyes is normally restricted to the production of black and navy shades and the proportion of these dyes is typically no more than

5 % of total usage. Among the dyeing auxiliaries consumed, a significant percentage is represented by polyamide reserving agents.

In assessing the COD load in yarn dyeing effluents, it has to be pointed out that, besides the chemicals and auxiliaries used by the finisher, fibrous raw materials carry an additional amount of organic contaminants into the process stream. Synthetic yarn, in particular, contains both the synthetic fibre spin finish and spinning lubricants applied to aid mechanical processing in the mill. These substances are largely removed during the first wet process to which the fibre is subjected, thus contributing to a proportion of the chemical oxygen demand present in waste water.

Table 3.55 indicates the approximate loading of COD-contributing compounds present on raw materials entering the production chain. The figures were generated by subjecting samples of the raw material to a simple aqueous extraction procedure to simulate the first wet process. Oxygen-demanding chemicals present on spun yarn prior to scouring are related to the quality of the raw materials, as described above, and to the quantity and nature of the spinning lubricant applied by the spinner. Residual COD carried forward from yarn scouring into dyeing reflects the efficiency of the scouring process. Inevitably the COD attributable to this source varies widely.

Material	First wet process	COD equivalent of removable contaminants (kg /tonne)
80/20 wool nylon yarn "in oil"	Yarn scouring	40 – 80
80/20 wool nylon yarn Scoured for dyeing	Yarn dyeing	10 – 20
Source: [32, ENco, 2001]		

Table 3.55: Concentration of compounds present on raw fibre, which contribute to the waste water load

Synthetic pyrethroids from mothproofer

Emission levels associated with yarn dyeing are generally a function of dye bath pH and auxiliary usage. Dyeing under the strongly acidic conditions associated with the use of level dyeing acid dyes produces the lowest feasible residues, while dyeing under the more neutral conditions necessary when using metal-complex dyes will produce significantly higher residues. Emission factors can vary from 0.7 g/tonne of yarn, under acid levelling conditions, to 9.2 g/tonne when dyeing at pH>4.5 with metal-complex dyes. Moreover, some dyeing auxiliaries, particularly levelling agents, can exert a significant retarding action with respect to mothproofer uptake.

Of the companies involved in the survey, Site H shows a higher permethrin emission factor (0.24 g/tonne) than Site J (0.035 g/tonne). The difference cannot be attributed to the classes of dyestuffs used, however, because the two companies operate in similar conditions, both using predominantly acid dyes. The difference is attributable to the fact that Site H mothproofs all production with permethrin-based agent, while Site J uses a mixture of agent types and does not mothproof all production in dyeing.

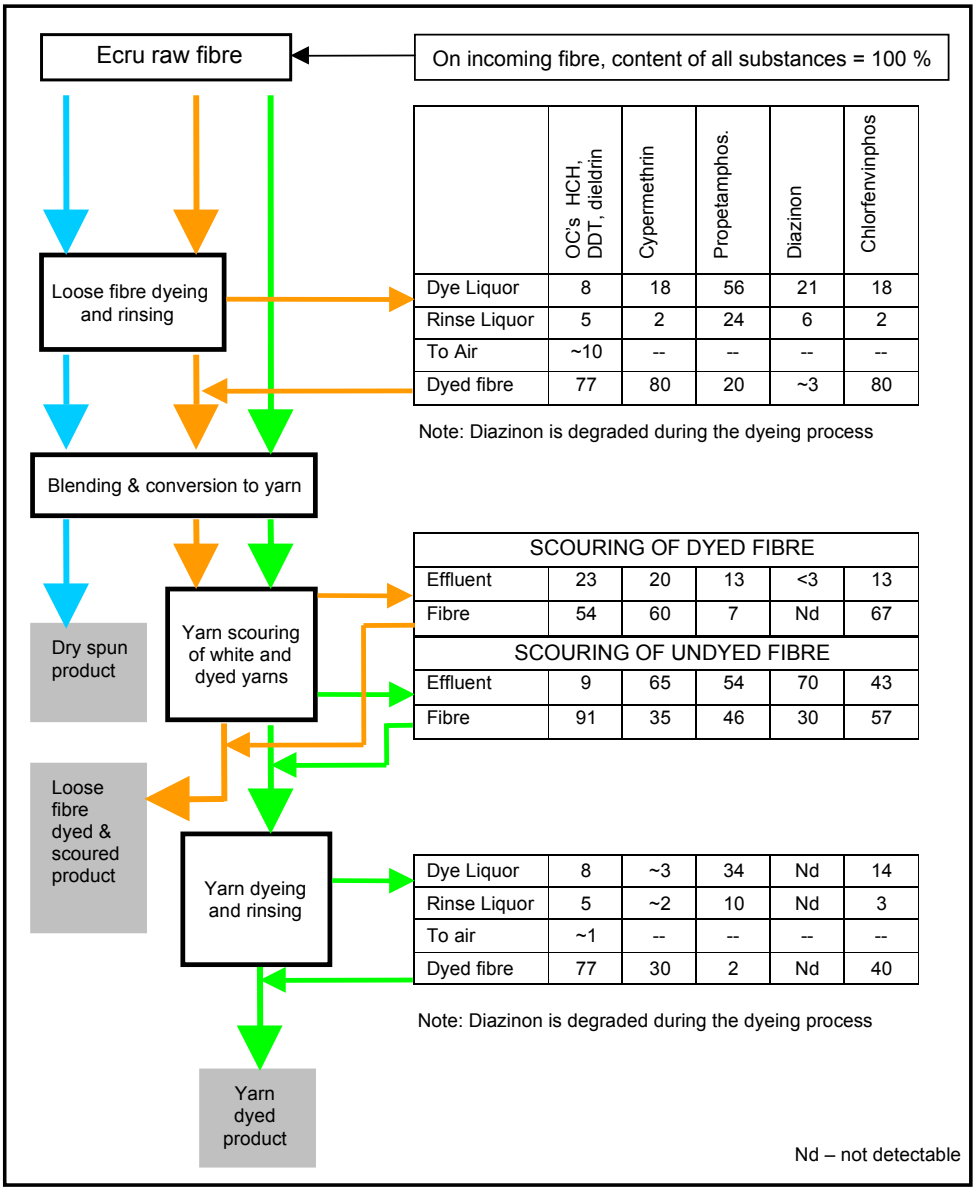
Site L does not use permethrin-based mothproofers and residues in its effluent must, therefore, arise from the processing of previously contaminated fibre.

Metals

Residual metals in the waste water invariably mirror dyestuff usage patterns. In particular, the levels of chromium reflect the usage of chrome dyes. In yarn dyeing the use of acid and metal-complex dyes is predominant. The emission levels of chromium are therefore not as high as for loose fibre dyeing. The highest emission factor corresponds to Site L, where metal-complex and chrome dyes (in lower percentage) account for 60 % of the total amount of dyestuffs consumed.

Organochlorine pesticides and organophosphorus & synthetic pyrethroid ectoparasiticides

The considerations outlined for loose fibres are also valid for yarn dyehouses. The partition factors for yarn dyeing processes are reported in Figure 3.13



	OC's HCH, DDT, dieldrin	Cypermethrin	Propetamphos.	Diazinon	Chlorfenvinphos
Dye Liquor	8	18	56	21	18
Rinse Liquor	5	2	24	6	2
To Air	~10	--	--	--	--
Dyed fibre	77	80	20	~3	80

SCOURING OF DYED FIBRE					
Effluent	23	20	13	<3	13
Fibre	54	60	7	Nd	67
SCOURING OF UNDYED FIBRE					
Effluent	9	65	54	70	43
Fibre	91	35	46	30	57

Dye Liquor	8	~3	34	Nd	14
Rinse Liquor	5	~2	10	Nd	3
To air	~1	--	--	--	--
Dyed fibre	77	30	2	Nd	40

Figure 3.13: Waste water: fibre partition coefficients for OC, OP and SP pesticides in wet processing
Source: [32, ENco, 2001]

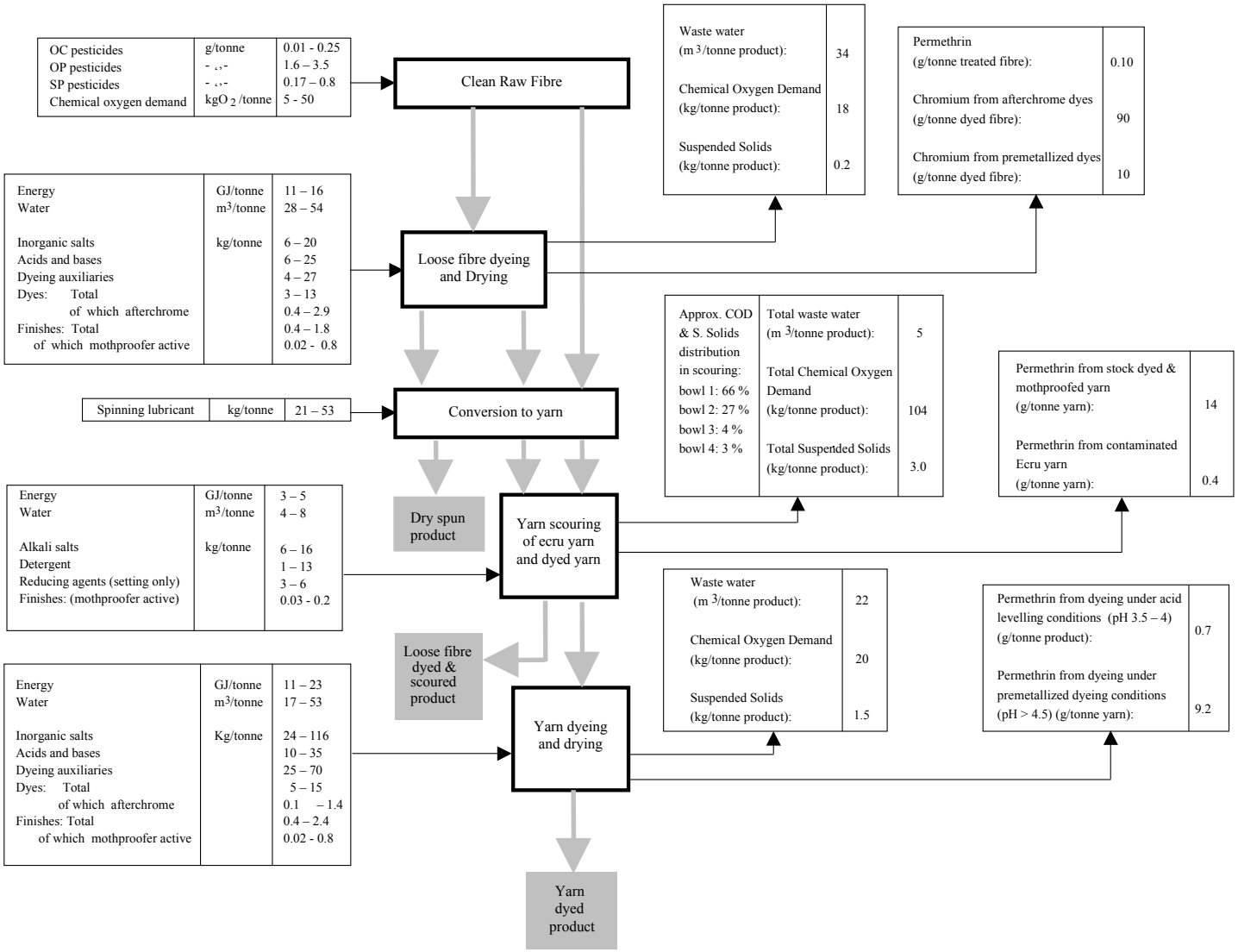


Figure 3.14: Diagram showing the ranges of inputs to and indicative output from wool and wool-blend carpet fibre wet processing [32, ENco, 2001]

3.4.2 Integrated carpet manufacturing companies

Table 3.56 reports data for waste water emissions from two carpet finishing mills. Here, specific consumption is not related to kg but to m^2. There is limited information available for the finishing of carpets in piece form. Therefore the examples in the table are intended to give only a preliminary insight [179, UBA, 2001].

		TFI 1	TFI 2
specific Q_{WW} (l/m^2)		14.7	35.6
COD	Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/m^2)	1980 29	1670 59
BOD_5	Conc. (mg O_2/l) E-Fac (g/m^2)		490 17
AOX	Conc. (mg Cl/l) E-Fac (g/m^2)		0.28 0.01
HC	Conc. (mg/l) E-Fac (g/m^2)		
pH		7	6.8
L(mS/cm)		0.73	
T(°C)		29	37
NH_4	Conc. (mg/l) E-Fac (g/m^2)		
org.N	Conc. (mg/l) E-Fac (g/m^2)		
Cu	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/m^2)	0.3 4.4	
Cr	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/m^2)	0.11 16.2	
Ni	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/m^2)		
Zn	Conc. (mg/l) E-Fac (mg/m^2)	0.23 3.4	
Source: [179, UBA, 2001] Notes: Blank cells mean that relevant information is not available			

Table 3.56: Concentration values and textile substrate-specific emission factors for waste water from two carpet finishing mills

Both sites are integrated plants where dyeing, printing and back-coating are carried out. TFI 1 dyes only in discontinuous, whereas TFI 2 is one of the few plants dyeing with the Carpet-O-Roll method. Both sites use the rotary printing technology.

As for waste water flow, the exhaust dyeing section accounts for the highest share (about 80 %), followed by the printing section (18.5 %). The waste water from the application of latex (this process is carried out only in TFI 1) results from cleaning of the application equipment and accounts for about 1.5 % of the discharged volume. This effluent is usually treated by flocculation/precipitation, resulting in considerable amounts of sludge to be disposed of.

The applied chemicals are grouped as dyestuffs, textile auxiliaries and basic chemicals. The values from the two mills are as follows:

- dyestuffs: 2.1 - 3.4 (g/m^2 carpet)
- auxiliaries: 21.6 (g/m^2 carpet)
- basic chemicals: 4.4 (g/m^2 carpet)

For one mill the sum of textile auxiliaries and basic chemicals is 55.2 g/m^2.

The specific consumption of electricity of the two mills is 0.9 and 1.3 kWh/m^2. The consumption of oil or natural gas is not available.

3.4.2.1 Analysis of some relevant specific processes for carpet manufacturing mills

There is no detailed information available that can provide a realistic picture of emission and consumption levels for specific processes in this category of mills. The only process-specific data presented in this section regard air emissions from carpet backing lines. Data are based on measurements carried out in a sample of carpet manufacturing mills over the period 1996 - 2001.

Table 3.57 gives an overview of the composition of the off-gases from two typical carpet backing lines (textile backing and foam backing).

As Table 3.58 shows the main pollutants found in the exhaust air are VOC, measured as total organic carbon.

Hazardous substances such as 1,3 butadiene and 4-vinyl-1-cyclohexene can be emitted from latices. However, nowadays their concentration is low, especially the 1,3 butadiene content which is normally below 1 mg/kg.

Ammonia, which is mainly used as stabiliser for the latex, is also often found in the emissions. Latices with only very small amounts of ammonia or even ammonia-free latices are available on the market today.

Textile backing (2001)		Foam backing (1996)	
Off gas components	**(µg/m³)**	**Off gas components**	**(µg/m³)**
Benzene	13.9	Diphenylamine	15.2
Ethylbenzene	140.9	Isothiocyanatomethane	118.66
Propylbenzene	167.8	2,2,6,6-tetramethyl-4-methylen-heptane (Dodecene A)	10
Cumene	165.5	2,2,4,6,6-pentamethyl-3-heptene (Dodecene B)	518.14
Total other alkylbenzenes	374.9	4-phenylcyclohexene	4986.01
Styrene	658.9	Cumene	486.5
4-Phenylcyclohexene	258.5	Cyclohexanol	62.79
Total other alkenylbenzenes	73.2	Ethylbenzene	255.01
Acetophenone	19.0	Propylbenzene	193.81
Benzaldehyde	n.a.	Propenylbenzene	541.87
Diphenylcyclohexadienone	521.3	Styrene	739.63
4-vinylcyclohexene	91.6	Total xylols	198.26
Total not identified aromatics	n.a.	Total alkyl cyclohexane	150.3
Total alkylcyclohexanone	180.1	Total ethyltoluene + trimethylbenzene	1779.86
Ethylhexanale	56.4	Toluene	144.06
Total alkyl cyclohexanols	239.3	vinylcyclohexene	378.74
Trimethyl cyclohexan methanol	n.a.	Decane	193.81
2-ethylhexanol	2413.6	Decanol	174.03
Total not identified alcohols	48.6	Dimethylheptene	10
Isopropylmyristate	99	Hexylene glycol	19.17
Total alkyl cyclohexanes	2271.3	Total other alkenes	1740.31
Undecane	51.9	Total other alkylated benzenes	2729.12
Dodecane	39	Total not identified glycols	31.06
Tridecane	137.1	Total tetramethyl benzenes	193.81
Tetradecane	68.9	Tridecane	197.76
Total other aliphatic hydrocarbons	49	Undecane	229.4
Total not identified alkenes	n.a.	Total methoxy trimethylsilane + butandiol	30.4
Total not identified compounds	903	Total other aliphatic hydrocarbons	205.8
Total listed compounds	9042.7	Total listed compounds	12333.51
Total all compounds (as toluene equivalent)	11115.3	Total all compounds (1)	16313.50
Source: [280, Germany, 2002] Note: (1) Total aromatics measured: 12626.66			

Table 3.57: Overview of the composition of the off gases of two typical carpet backing lines (textile backing and foam backing). Analysis was performed by GC/MS

Textile company	Process	Production data			Ammonia				Total Organic Carbon				VCH - Vinylcyclohexene			
		1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (g/h)	Concentration (mg/m³)		
A	Textile backing	700	700	1285	0.25	20			0.16	13			No data available			
	Foam backing	800	1000	1084	0.50	39			0.43	34						
	Textile backing normal latex	725	1000	1220	0.07	5			0.27	19						
					0.05	3			0.27	20						
	Textile backing with normal latex pre-coating and ammonia-free latex binder	775	830	1260	0.06	4			0.19	13						
					0.05	3			0.19	13						
					0.04	3			0.17	12						
	Foam backing non gel	875	1010	960	0.71	5			0.33	24						
					0.05	3			0.33	24						
					0.02	2			0.32	23						
B	Foam backing AA gel	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Dryer	Ultra-red field		Mass flow (kg/h)	Dryer	Ultra-red field		Mass flow (g/h)	Dryer	Ultra-red field	
		No data available		1080	0.60	17	35		No data available				No data available			
C	Needle felt	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer	Cylinder dryer	Cooling unit	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer	Cylinder dryer	Cooling unit	Mass flow (total) (g/h)	Pre-dryer	Cylinder dryer	Cooling unit
		No data available		732	0.04	4	2	2	0.69	77	31	12	0.0	0.00	0.00	0.00
				930	0.02	2	2	1								
D	Only pre-coating	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer I	Pre-dryer II		Mass flow (kg/h)	Pre-dryer I	Predryer II		Mass flow (predryer I) (g/h)	Pre-dryer I	Pre-dryer II	
		800		1260	0.67	28	37		3.75	72	262 (1)		0.4	0.05	No data available	
					0.64	27	36		3.71	65	262 (1)					
					0.66	27	37		3.63	68	254 (1)					

Textile company	Process	Production data			Ammonia				Total Organic Carbon				VCH - Vinylcyclohexene			
						Concentration (mg/m³)				Concentration (mg/m³)				Concentration (mg/m³)		
E	Needle felt	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer	Ultra red field	Cooling unit	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer	Ultra red field	Cooling unit	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer	Ultra red field	Cooling unit
		No data available		205	0.30	42	35	26	0.27	50	18	25	0.0	0.00	No data available	
F	Backing line	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Backing line			Mass flow (kg/h)	Backing line			Mass flow (kg/h)	Backing line		
		300	230	2840	0.39	14			0.75	26			0.0	0.00		
					0.35	12			0.95	33			1.6	0.06		
					0.17	6			1.08	38			1.9	0.07		
G	Backing line	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Pre-dryer			Mass flow (kg/h)	Pre-dryer			Mass flow (kg/h)	Pre-dryer		
		800		1260	0.89	73			0.73	60			0.0	0.00		
					0.73	60			1.07	88			0.0	0.00		
					0.94	77			0.53	44			0.0	0.00		
		1500		1430	2.42	112			0.45	21			0.0	0.00		
					1.05	48			0.48	22			0.0	0.00		
									1.05	49			3.5	0.16		
H	Latex coating (indirect heated main stenter, direct heated pre-stenter	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)		
		No data available			0.53	0.5 (g/kg textile substrate)			0.6	0.6 (g C/kg textile substrate)			1.1	0.001(g/kg textile substrate)		
					No data available				0.3	0.3 (g C/ kg textile substrate)			No data available			
I		1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)		
	PP Hot melt coating	No data available			No data available				0.06	0.09 (g C/kg textile substrate)			No data available			
									0.05	0.03 (g C/kg textile substrate)						
J	Latex coating (direct heated backing line)	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)			Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)		
		No data available			0.031 – 0.132	0.05 – 0.23 (g/kg textile substrate)			1.3	0.7 (g C/kg textile substrate)			No data available			
					0.04 –0.25	0.07 – 0.49 (g/kg textile substrate)			0.5	0.9 (g C/kg textile substrate)						

Textile company	Process	Production data			Ammonia		Total Organic Carbon		VCH - Vinylcyclohexene	
		1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)
K	Latex-coating (indirect heated pre-stenter)	No data available			0.023	9	0.021	8	No data available	
					0.076	11	0.153	22		
L	Latex-coating (indirect heated)	1st latex (g/m²)	2nd latex (g/m²)	Production rate (m²/h)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)	Mass flow (kg/h)	Concentration (mg/m³)
		No data available			0.157	30	0.142	27	No data available	

Source: [280, Germany, 2002]
(1) TOC mainly from unburned natural gas

Table 3.58: Example of process-specific emission data (measured data) from carpet baking lines

3.5 General issues concerning odour nuisances in the textile industry

Some processes in the textile industry are often accompanied by odour emissions.

Odour-intensive substances and typical ranges for odour concentrations are summarised in Table 3.59 and Table 3.60.

Substance	Possible source
Epsilon-caprolactame	Heat-setting of polyamide 6 and polyamide 6 blends; Paste and powder coating with PA 6 and PA 6-copolymers
Paraffins, fatty alcohols, fatty acids, fatty acid esters (less odour-intensive substances, but high concentrations)	Heat-setting of grey textiles and inefficiently pre-washed textiles
Hydrocarbons	Printing, wetting agents, machine cleaning, coating
Aromatic compounds	Carriers
Acetic acid, formic acid	Various processes
Hydrogen sulphide, mercaptans	Sulphur dyeing
Sulphur derivatives	Reducing agents, hot acid cracking in wool scouring mills
Ammonia	Printing (ex urea), coating, non-woven processing
Acrylates	Printing (ex thickening agents), coating, non-woven processing
Formaldehyde	Easy-care finishing, finishing of non-wovens, permanent flame retardants
Terpene (d limonene)	Solvents, machine cleaners
Styrene	SBR polymerisation, styrene addition to SBR compounds
4-Vinylcyclohexene (4-VCH)	SBR- polymerisation (4-VCH is a dimer of butadiene that is formed during SBR-polymerisation)
Butadiene	Monomere in SBR-polymerisation
4-phenylcyclohexene (4-PCH)	SBR- polymerisation (4-PCH is formed by reaction between styrene and butadiene)
Aldehydes	Singeing
Acroleine	Decomposition of glycerol
Phosphoric acid esters (esp. tributylphosphate)	Wetting agents, de-aeration agents
Phthalates	Levelling and dispersing agents
Amines (low molecular)	Various processes
Alcohols (octanol, butanol)	Wetting agents, antifoaming agents
Source: [179, UBA, 2001]	

Table 3.59: Odour-intensive substances in the textile industry

Substrate/Process	Range of odour concentration (OU/m³)	Average odour concentration (OU/m³)
PA 6 Heat-setting grey fabric	2000 - 4500	2500
PA 6 Finishing of thermofixed and pre-washed fabrics	500 - 2000	1100
PES Heat-setting grey fabric	1500 - 2500	2000
PES Finishing of thermofixed and pre-washed fabrics	500 - 1500	800
CO Finishing	300 - 1000	500
Fibre blends Heat setting	1000 - 2500	1500
Fibre blends Finishing of thermofixed and pre-washed fabrics	500 - 2000	1200
Sulphur dyeing		Up to 10000
Singeing		Up to 2500
Non-wovens (monomer-containing binders)		Up to 10000
Printing (mansards) - pigment - vat dyes (2 steps) - disperse dyes - vat dyes (discharge)		 282 586 53 286
Printing (steamer) - pigment - disperse dyes - vat dyes (2 steps)		 670 608 633
Drying carrier-dyed textiles (1) - carrier: benzyl benzoate, phthalic acid ester - carrier: biphenyl, dimethyl phthalate - carrier: alkylphthalimide		 800 - 2800 4800 478
Drying of textiles without carriers		4790
Source: [179, UBA, 2001] (1) Data are based on fabric that has been dyed but not dried; drying and air emission measurements were carried out on a laboratory scale		

Table 3.60: Typical examples of odour concentrations in some textile processes (OU: odour unit)

3.6 General issues concerning solid & liquid wastes generated in the textile industry

In textile finishing industries, many different solid and liquid wastes are generated and have to be disposed of. Some of them can be recycled or re-used, whereas others are incinerated or landfilled. There are also some wastes which (in a few cases) are treated in anaerobic digesters.

Many of these wastes are not specific to the textile finishing industry. A distinction is therefore made here between solid wastes that are specific to this sector and those that are not (see Table 3.61).

Wastes not-specific to the textile industry	Wastes specific to the textile industry
Waste not in need of control - Waste glass - Paper, paper board - Wood - Iron scrap (pipes, old machines) - Electric cables - Plastic drums (clean) - Metal drums (clean) - Non-contaminated plastic wrap	Waste not in need of control - Waste yarn - Waste fabric (spoilt works, trials, selvedge cuttings) - Wastes from shearing and raising - Textile dust
Waste in need of control - Waste oil - Oil-contaminated cloths - Non-halogenated organic solvents - Soot from oil incinerators - Glue and adhesive agents - Contaminated packaging material - Electronic scrap	Waste in need of control - Dyes and pigments - Residual padding dyeing liquors - Residual printing pastes - Residual padding finishing liquors - Oil-containing condensates from off-gas treatment (stenters) - Sludge from process waste water treatment
Waste in need of high control - Waste from oil/water separators - Halogenated organic solvents - PCB-containing condensers	
Source: [179, UBA, 2001]	

Table 3.61: Solid and liquid wastes from textile industry

Usually, most of the textile waste is recycled.

Today, there are only a few mills that segregate high-loaded waste water streams, such as residual padding dyeing liquors and residual padding finishing liquors. Companies tend to apply these measures only when exceeding limits for COD, nitrogen or colour.

Conversely, it is more common to dispose separately of residual printing pastes. These pastes are disposed of in incineration plants or, in the case of reactive and vat printing pastes, in anaerobic digesters.

There are mills treating their waste water by flocculation/precipitation. The volume of sludge produced after dewatering (usually in chamber filter presses), including the water content (which is usually 60 – 65 %), is normally within the range 1 - 5 kg/m^3 treated waste water. With a specific waste water flow of 100 - 150 l/kg, the amount of sludge to dispose of is 100 - 750 g/kg finished textiles [179, UBA, 2001].

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT BETRACHTET WERDEN

4.1 Gute Managementmethoden

4.1.1 Managementwerkzeuge und organisatorische Maßnahmen

Beschreibung

Die in diesem Kapitel beschriebenen Managementmethoden und organisatorischen Maßnahmen ("good housekeeping") sollen, ohne dass der Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird, versuchen einige allgemeine für alle Textilveredlungsbetriebe gültigen Vorgehensweisen bei Umweltschutzmaßnahmen zu erläutern.

Mitarbeiterweiterbildung und - schulung

Die Mitarbeiterschulung ist ein wichtiges Element des Umweltmanagements. Alle Mitarbeiter sollten Kenntnis von den vorbeugenden Umweltschutzmaßnahmen und den Maßnahmen zur Ressourcenschonung erhalten. Die Schulung sollte auf die Ressourcen (Chemikalien, Fasern, Energie, Wasser), Prozesse und den Maschinenpark abgestimmt sein.
Die Betriebsleitung sollte sich eindeutig zur Verbesserung der Umweltleistung verpflichten. Die Umweltpolitik sollte formuliert und ein Umweltplan aufgestellt werden, der die Vorgaben zur Umsetzung von entsprechenden Maßnahmen enthält. Alle Mitarbeiter sollten zu diesen Dokumenten Zugang haben.

Wartung und Überprüfung der Anlagen

Der Maschinenpark (einschließlich der Abwasser- und Abgasreinigungssysteme), Pumpen und Leitungen sollten gründlich gewartet werden und keine Undichtigkeiten aufweisen. Wartungspläne, die eine regelmäßige Wartung vorschreiben und alle durchzuführenden Arbeiten auflisten, sollten geführt werden. Die folgenden Bereiche sollten besonders beachtet werden:

- Überprüfung des Maschinenparks: die wichtigsten Komponenten der Aggregate wie zum Beispiel Pumpen, Ventile, Niveaugeber, Druck- und Durchfluss-Regeleinrichtungen sollten in einen Wartungsplan aufgenommen werden
- Leckkontrollen: Es sollte sorgfältig überprüft werden, ob schadhafte Leitungen, Pumpen, Ventile, Behälter vorhanden sind; hierbei sind nicht nur das Wasserleitungssystem zu berücksichtigen, sondern auch Leitungen von Wärmeträgerflüssigkeiten und Leitungen zur Chemikaliendosierung
- Regelmäßiges Überprüfen und Reinigen von Filtern
- Kalibrierung von Messgeräten wie zum Beispiel Mess- und Dosiersysteme für Chemikalien und Thermometer
- Thermische Behandlungsaggregate (z.B. Spannrahmen): alle Aggregate sollten regelmäßig (mindestens jährlich) gereinigt und gewartet werden. Rückstände in den Abgaskanälen und Ablagerungen in den Brennerluft-Zufuhrleitungen sollten entfernt werden.

Chemikalienlagerung und -handhabung

Alle Chemikalien sollten ordnungsgemäß unter Berücksichtigung der Angaben im Sicherheitsdatenblatt des Herstellers gelagert werden.
Alle Bereiche, in denen Chemikalien gelagert werden, oder ein Auslaufen wahrscheinlich ist, sollten abgedichtet sein, sodass die ausgetretene Chemikalie nicht in das Grundwasser oder in die Abwasserkanäle gelangen kann. Giftige Stoffe und Gefahrstoffe sollten getrennt gelagert werden. Weitere Details zu diesem Themengebiet werden in einem horizontalen BREF beschrieben, das bei der Verfassung dieses Dokuments noch in Bearbeitung war.

Erste-Hilfe-Einrichtungen sollten verfügbar sein. Evakuierungs- und Notfallsituationen sollten regelmäßig vor Ort erprobt werden. Über Personenunfälle und Schadensfälle müssen Aufzeichnungen geführt werden.

Beim Transport von Chemikalien vom Lagerplatz zur Maschine sind Lecks und Tropfverluste häufig anzutreffen. Pumpen und Leitungssysteme müssen regelmäßig überprüft werden (siehe oben aufgeführter Abschnitt "Wartung"). Zudem müssen bei manueller Arbeitsweise Vorkehrungen für einen sicheren Umgang mit Chemikalien getroffen werden (einschließlich einer Mitarbeiterschulung und der Verwendung von Behältern mit dicht schließenden Abdeckungen, etc.).

Um beim manuellen Umgang Verluste zu vermeiden, sollten die Chemikalien sorgfältig abgewogen, dosiert und gemischt werden. Automatische Dosiereinrichtungen bieten einige entscheidende Vorteile gegenüber der manuellen Vorgehensweise (bessere Korrelation der Laborergebnisse mit dem Produktionsergebnis; Fehler durch Mitarbeiter beim Umgang mit Gefahrstoffen werden weitestgehend vermieden; schnellere Lieferzeiten, etc.).

Verbesserte Kenntnis über die eingesetzten Rohmaterialien und Chemikalien

Die Input- und Outputströme der einzelnen Prozesse sollten bekannt sein und regelmäßig überwacht werden. Hierunter fallen der Input an textilen Rohstoffen, Chemikalien, thermischer und elektrischer Energie und Frischwasser sowie der Output an Abwasser, Abgas, Schlämmen, festen Abfällen und Nebenprodukten (siehe Abschnitt 4.1.2).

Im Sinne des vorbeugenden Umweltschutzes ist es unabdingbar eine Produkteingangsprüfung, die die Fasern, Chemikalien, Farbstoffe und Hilfsmittel etc. berücksichtigt, durchzuführen. Die Zulieferer sollten die Verantwortung für eine angemessene Information übernehmen, sodass die Betriebe selbst bei Produkten, die dem Betriebsgeheimnis unterliegen, eine verantwortungsbewusste Bewertung zu den Umwelteigenschaften durchführen können.

In Bezug auf die textile Rohware scheinen detaillierte Angaben an den Textilveredlungsbetrieb nur zu den technischen Spezifikationen zu erfolgen. Die Informationen des Zulieferers sollten zusätzlich Angaben zu den Gehalten an Präparationsmitteln und Schlichtemitteln sowie zu den Gehalten an Restmonomeren, Metallen, Bioziden (z.B. Ektoparasitizide bei Wolle) auf den Fasern enthalten. Diese Substanzen/Verunreinigungen werden in die Prozesse eingeschleppt und verursachen einen Großteil der Schadstofffracht von Textilveredlungsbetrieben. Mit einer verbesserten Kenntnis über das Rohmaterial könnte der Veredlungsbetrieb die entsprechenden Emissionen verhindern oder zumindest kontrollieren.

Minimierung/Optimierung des Chemikalieneinsatzes

Im Allgemeinen sollten die folgenden Schritte das Gesamtziel bei der Minimierung/Optimierung des Chemikalieneinsatzes darstellen:

1. In den Fällen, in denen das gewünschte Prozessergebnis ohne die Verwendung von Chemikalien erreicht werden kann, sollte auf den Chemikalieneinsatz komplett verzichtet werden.
2. Um ein möglichst geringes Gesamtrisiko sicherzustellen, sollte in den Fällen in denen ein Verzicht nicht möglich ist, ein risikobasiertes Verfahren zur Auswahl der Chemikalien und deren Verwendung eingeführt werden.

Allgemein anwendbare Maßnahmen sind nachfolgend aufgeführt:

- Um überflüssigen Chemikalieneinsatz (Farbstoffe, Hilfsmittel) zu erkennen und zu vermeiden, sollten die Rezepturen regelmäßig überprüft werden.
- Bei der Auswahl der Chemikalien und Hilfsmittel sollte Produkten mit einer guten biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit, niedriger Human- und Ökotoxizität, geringer Flüchtigkeit und Geruchsintensität der Vorrang eingeräumt werden (siehe Abschnitte 4.3.1 und 4.3.2)
- Die Prozesse können durch die Verbesserung der Mess- und Regeleinrichtungen (Temperatur, Chemikalienzugabe, Verweilzeit, Feuchtigkeit (bei Trocknern) etc. optimiert werden.
- Um den Einsatz von Chemikalien zur Brauchwasseraufbereitung zu vermeiden/vermindern, sollte in allen Fällen, bei denen es notwendig ist, auf eine gute Frischwasserqualität geachtet werden.
- Vermeidung/Minimierung aller überschüssigen Chemikalien und Hilfsmittel (z.B. durch automatische Dosierstationen für Chemikalien)

- Optimierung der Prozessabfolge in der Produktion (zum Beispiel können Wasser und Chemikalien zur Maschinenreinigung eingespart werden, wenn dunkle Färbungen nach hellen Färbungen erfolgen.
- Minimalauftragsverfahren sollte der Vorrang eingeräumt werden.
- Wo immer möglich sollten Behandlungsbäder wiederverwendet werden.
- Bei der Übergabe von flüchtigen Verbindungen sollten die Dämpfe zurückgewonnen werden.
- Beim Befüllen von Tanks sollten die folgenden Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden:
  - Einsatz von Gaspendelanlagen, die das verdrängte Gas aus dem zu füllenden Behälter in den zu leerenden Behälter zurückführen.
  - Um Verluste durch Spritzer etc. zu vermeiden, sollten größere Tanks von unten befüllt werden.

Einsatz von Wasser und Energie:

Um prozessorientierte Optimierungsmaßnahmen zu entwickeln, ist die genaue Kenntnis der betrieblichen Abläufe und Abfall-, Abgas- und Abwassersituation notwendig. Um den Wasser- und Energieverbrauch zu optimieren, sollte zunächst auf der Ebene von Prozess-Teilschritten der Verbrauch an Wasser, Wärme und Elektrizität überwacht werden und die Abwasser-, Abgas- und Abfallströme charakterisiert werden. Diese allgemeine aber grundlegende Vorgehensweise wird in Abschnitt 4.1.2 erläutert.

Mit den verbesserten Prozesskenntnissen ist es möglich, eine Reihe von technisch wenig aufwändigen Maßnahmen einzuleiten. Das *erste Maßnahmenpaket* zielt auf wässrige Prozesse ab, bei denen der Wasserverbrauch meist mit dem Energieverbrauch verknüpft ist, da die Energie zu einem Großteil für das Aufheizen der Prozessbäder verbraucht wird:

- Installation von Durchflussmessgeräten und automatischen Schließventilen, die den Wasserdurchfluss mit dem Hauptantrieb der Maschine koppeln (z.B. bei Kontinuewaschmaschinen – Abschnitt 4.9.2)
- Installation von automatischen Regeleinrichtungen, die die Einstellung einer exakten Füllmenge und Badtemperatur ermöglichen (z.B. bei Ausziehfärbemaschinen)
- Ersatz des Überlaufspülens (in Ausziehprozessen) durch Intervallspülen oder anderen Methoden (z.B. “intelligentes Spülen”), die auf einer optimierten Prozesskontrolle basieren (siehe Abschnitt 4.9.1)
- Die Optimierung der Prozessabfolge in der Produktion (z.B. vermindert das Färben von dunklen Tönen nach hellen Färbungen den Wasser- und Chemikalienverbrauch für die Maschinenreinigung; in der Ausrüstung vermindert eine geeignete Disposition Maschinenstopps und die Aufheiz- und Kühlzyklen)
- Ausrichtung der Vorbehandlungsprozesse auf die Qualitätsansprüche der nachfolgenden Verfahren (z.B. kann bei dunklen Farbtönen häufig auf das Bleichen verzichtet werden)
- Kombination verschiedener wässriger Verfahren in einem einstufigen Prozessschritt (z.B. kombiniertes Abkochen und Entschlichten, kombiniertes Abkochen/Entschlichten und Bleichen – ein Beispiel wird in Abschnitt 4.5.3 beschrieben)
- Wiederverwendung von Wasser (z.B. Wiederverwendung der letzten Spülbäder, Färben auf stehendem Bad, Verwendung von Wasser aus der Vorwäsche zur Nachwäsche (Teppichveredlung), Gegenstromführung bei der Kontinuewäsche (siehe Abschnitt 4.6.22)
- Wiederverwendung von Kühlwasser als Prozesswasser (und auch für die Wärmerückgewinnung).

Es bleibt anzumerken, dass immer dann, wenn Wasser wiederverwendet wird, zwischen der *Verwendung* und dem *Verbrauch* von Prozesswasser zu unterscheiden ist. Wenn Wasser wiederverwendet wird, sinkt natürlicherweise der Gesamtwasserverbrauch des Prozesses.

Ein *zweites Maßnahmenpaket* zielt auf Energieeinsparungen ab:

- Wärmeisolation von Leitungen, Ventilen, Behältern und Maschinen (siehe Abschnitt 4.1.5)
- Optimierung des Kesselhauses (Kondensatrückspeisung, Vorwärmen der Luftzufuhr, Wärmerückgewinnung aus den Verbrennungsabgasen)
- Abtrennen von Heiß- und Kaltwasserteilströmen im Abwasser vor dem Wärmetauscher, Wärmerückgewinnung im heißen Teilstrom
- Installation von Abgas-Wärmerückgewinnungssystemen– ein Beispiel wird in Abschnitt 4.8.1 vorgestellt
- Installation frequenzgesteuerter Motoren
- Regelung der Abgasfeuchte und Warenfeuchte bei Spannrahmenprozessen (siehe Abschnitt 4.8.1)
- Geeignete Einstellung der Trocknungs- und Fixiertemperatur und Trocknungs- und Fixierzeit

Abfall- und Abwassermanagement

Die nachfolgend aufgeführten allgemeinen Maßnahmen sind zu prüfen:

- getrennte Erfassung von hochbelasteten und schwachbelasteten Abwasserströmen, um eine verbesserte Reinigungseffizienz zu erreichen
- getrennte Erfassung von unvermeidbaren festen Abfällen
- Verminderung des Verpackungsmaterials
- Verwendung von Leihgebinden
- Wiederverwertung von textilen Abfällen (Textilreste, Fehlarbeiten, Scherabfälle etc.).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Einsparungen beim Chemikalien- und Hilfsmittelverbrauch sowie beim Verbrauch an Frischwasser und Energie und die Minimierung der festen Abfälle und Schadstofffracht im Abwasser und im Abgas sind die hauptsächlichen ökologischen Vorteile, die durch gutes Management und organisatorische Maßnahmen ("good housekeeping") erreicht werden können.

Zudem kann die Arbeitsplatzsituation verbessert werden.

Betriebsdaten

Betriebliche Daten hängen von der betrachteten Maßnahme ab. Querverweise zu Ausführungen mit detaillierteren Angaben werden obenstehend genannt.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die meisten der beschriebenen Maßnahmen sind kostengünstig und können ohne Investitionen in neue Anlagen erfolgen. In bestehenden Betrieben ist damit zu rechnen, dass die sofortige Umsetzung einiger der beschriebenen Verfahren aus räumlichen und logistischen Gründen oder wegen größerer notwendig werdender strukturellen Veränderungen nur beschränkt erfolgen kann. Zum Teil kann der notwendige Raumbedarf in bestehenden Betrieben ein Hemmnis darstellen, wenn Verfahren wie zum Beispiel die Kesselhausoptimierung und die Errichtung einer Abgasreinigung angegangen werden sollen [311, Portugal, 2002].

Manche Verfahren, wie zum Beispiel automatische Dosiereinrichtungen und Prozesssteuerungen können – je nach technischem Aufwand - kostenintensiv sein.

Der Erfolg von guten Managementpraktiken und einer verantwortungsvollen Betriebsführung ist weitgehend vom Engagement und den organisatorischen Handwerkzeugen des Managements abhängig. Instrumente wie die EN ISO 9000 ff, EN ISO 14001 und EMAS können die Vorgehensweise unterstützen. Eine ausreichende Informations- und Kommunikationsstruktur auf innerbetrieblicher Ebene und entlang der gesamten Wertschöpfungskette ist notwendig.

Wirtschaftliche Aspekte

Die beschriebenen Methoden führen zu einer verbesserten Betriebssicherheit und Reproduzierbarkeit, was sich als wirtschaftlicher Vorteil auswirkt. In der Hauptsache ergeben sich Einsparungen beim Energie-, Frischwasser- und Chemikalienverbrauch. Die Abwasserkosten sowie die Kosten für die Abgasreinigung und Abfallentsorgung reduzieren sich.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Kosteneinsparungen, Verbesserung der Betriebssicherheit und der Umweltleistung sowie die Einhaltung gesetzgeberischer Vorgaben sind die Hauptgründe, die für die Einführung von guten Managementpraktiken und einer verantwortungsbewussten Betriebsführung ("good housekeeping") sprechen.

Referenzanlagen

Viele europäische Textilveredlungsbetriebe haben zur Verbesserung ihrer Umweltleistung gute allgemeingültige Managementpraktiken eingeführt und arbeiten nach dem Prinzip einer verantwortungsbewussten, nachhaltigen Betriebsführung ("good housekeeping").

Literatur

[192, Danish EPA, 2001], [179, UBA, 2001], [51, OSPAR, 1994], [77, EURATEX, 2000], [11, US EPA, 1995], [32, ENco, 2001], [187, INTERLAINE, 1999].

4.1.2 Erfassung der Input-/Output-Massenströme und Darstellung in einem Kataster

Beschreibung

Alle Umweltprobleme sind direkt mit Massenströmen verknüpft. Im Interesse der Identifizierung von Möglichkeiten und Prioritäten zur Verbesserung der umweltseitigen und der wirtschaftlichen Situation ist es deshalb von grundlegender Bedeutung, soviel wie möglich über ihre Qualität und Quantität zu wissen.

Die Erstellung von Katastern für die Input-/Output-Massenströme kann auf verschiedenen Ebenen durchgeführt werden. Die allgemeinste Ebene ist standortbezogen und liefert einen Überblick auf Jahresbasis.

Abbildung 4.1 zeigt die relevanten Input-/Output-Massenströme. Beginnend mit den jährlichen Mengen können textilsubstratspezifische Input-/Output-Faktoren berechnet werden (z.B. Liter Wasserverbrauch/kg veredeltes Textilsubstrat oder g CSB im Abwasser/kg veredeltes Textilsubstrat etc.). Obwohl diese Faktoren begrenzte Interpretationsmöglichkeiten haben, können sie für einen ersten Vergleich mit ähnlichen Textilveredlungsbetrieben oder Prozessen herangezogen werden und liefern Anhaltswerte, mit denen gegebene Verbrauchs- und Emissionsniveaus verglichen werden können. Die verfügbaren Daten für Abwasseremissionen für verschiedene Arten von Textilveredlungsbetrieben sind in Kapitel 3 zusammengestellt.

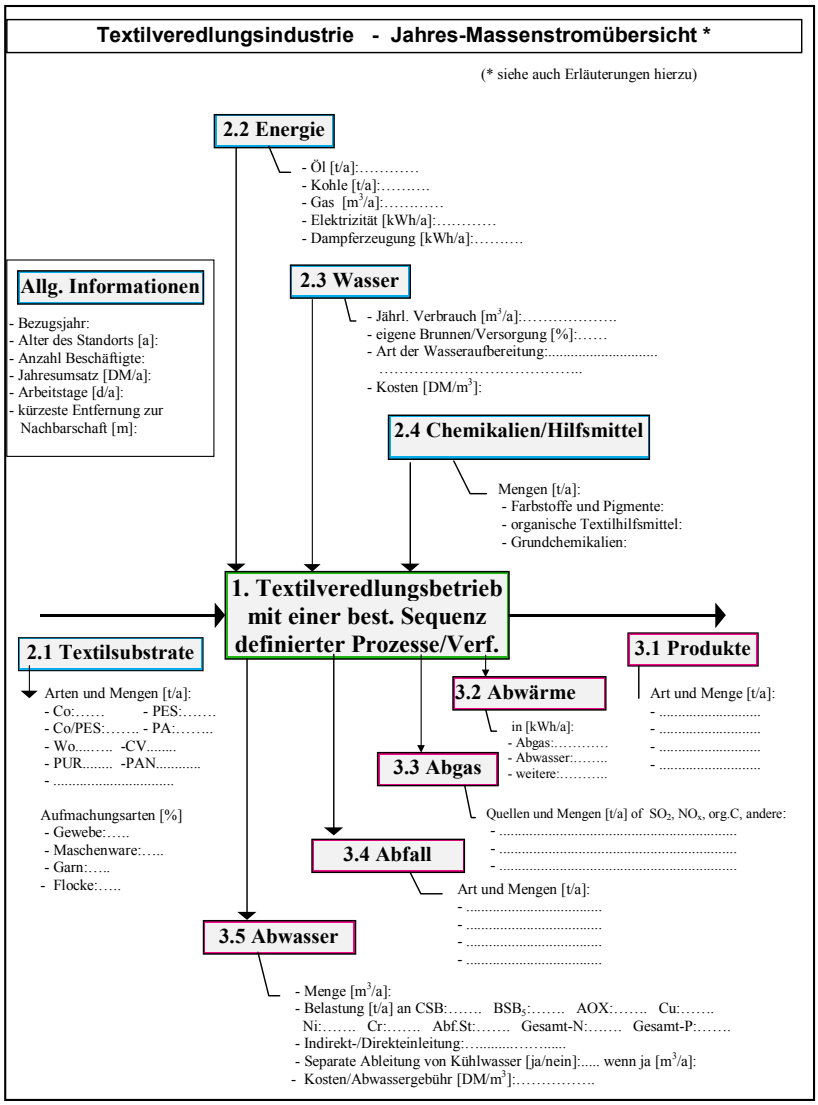


Abbildung 4.1: Schema für die Jahres-Massenstromübersicht für einen Standort [179, UBA, 2001]

Die systematische Ermittlung und Dokumentation der eingesetzten Chemikalien (Farbstoffe und Farbpigmente, Textilhilfsmittel und Textilgrundchemikalien) sind im Hinblick auf die Identifizierung von kritischen Verbindungen sehr wichtig. Deshalb wird es empfohlen dafür folgende neun Formblätter zu verwenden (siehe Beispiel in Tabelle 4.1):

- Hilfs- und Veredlungsmittel für Fasern und Garne
- Vorbehandlungsmittel
- Textilhilfsmittel für Färberei und Druckerei
- Ausrüstungsmittel
- Universell einsetzbare anwendungstechnische Hilfsmittel
- Textilhilfsmittel, die nicht im Textilhilfsmittel-Katalog [melliand/TEGEWA, 2000] enthalten sind
- Textilgrundchemikalien (alle anorganischen Verbindungen, alle aliphatischen organischen Säuren, alle organischen Reduktion- und Oxidationsmittel, Harnstoff)
- Farbstoffe und Farbpigmente

Die ersten sechs Gruppen sind mit dem Textilhilfsmittel-Katalog identisch.

Die folgende Tabelle zeigt ein Beispiel für den Färberei- und Druckereibereich.

Formblatt 3 **Firma:** **Jahr:**

3. Textilhilfsmittel für die Färberei und Druckerei

3.1 Farbstofflösemittel
3.2 Dispergiermittel und Schutzkolloide
3.3 Färbereinetzmittel, Entlüftungsmittel
3.4 Egalisiermittel
3.5 Färbebeschleuniger
3.6 Lauffaltenverhinderer (oder -verhüter)
3.7 Farbstoffschutzmit
3.8 Klotzhilfsmittel
3.9 Fixierbeschleuniger für Kontinuefärberei und Druck
3.10 Nachbehandlungsmittel zur Echtheitsverbesserung
3.11 Bindemittel für die Pigmentfärberei und -druckerei
3.12 Druckverdickungsmittel
3.13 Emulgiermittel für den Benzindruck
3.14 Mittel zur Entfernung von Druckverdickungen
3.15 Druckerei- und Kantenkleber
3.16 Oxidationsmittel
3.17 Reduktionsmittel
3.18 Ätz- und Ätzhilfsmittel
3.19 Reservierungsmittel
3.20 Beizmittel
3.21 Aufhellungs- und Abziehmittel
3.22 Faserschutzmittel in der Färberei

Nr.	Handelsname	Chemische Charakterisierung	Einsatzb. Prozess, Awanfallst.	Gef.-Sym.	Jahres-verbrauch [kg/a]	Biologische Abbau- bzw. Eliminierbarkeit [%] mit Testangabe	spez. CSB-Wert [mg O_2/g]	spez. BSB5-Wert [mg O_2/g]	SMe-Gehaltt [mg/g]	Org. Halogen-gehalt [mg/g]	CSB-Fracht [kg O_2/a]
3.16	Revatol S Gran.	Nitobenzolsulfosaures Natriumsalz	Färberei	Xi	3.817	>90; OECD 302 B	0,990	---	---		
3.04	Alviron OG-BM fl.	Zubereitung aus Tensiden und höhersied.Alkoholen	Färberei	---	3.536	>80; Nach Adaption	0,760	---	---		
3.17	Cyclanon ARC Plv.	Sulfinsäurederivat+Dispergiermittel	Färberei	Xi	2.450	20-70; OECD Confirmatory	0.335	---	---		
3.02	Lamepon UV fl.	Polysaccharid	Färberei	---	1.841	>70; OECD 302 B	0,350	---	---		
3.04	Drimagen E2R fl.	Aromatisches Polyethersulfonat	Färberei	Xi	1.775	46; OECD 302B	0,616	---	---		
3.23	Sandacid PBD fl.	Aliphatisches Carbonsäurederivat	Färberei	---	956	80; ZWT	0.309	---	---		
3.04	Peregal P fl.	Polyamidoamin	Färberei	---	829	>70; OECD Confirmatory	0,430	---	---		
3.23.	Egasol 910 Plv	Misch. Organischer und Anorganischer Salze	Färberei	Xi	785	---	---	---	---		
3.10	Indosol E-50 fl.	Aliphatisches Polyamin	Färberei	---	660	89;OECD 302B	0,420	---	---		

Tabelle 4.1: Formblatt für die Erfassung von Textilhilfsmitteln zum Färben und Drucken [179, UBA, 2001]

Die Auflistung ermöglicht eine erste Grobbewertung der eingesetzten Chemikalien sowie eine CSB-Inputbilanz. Die Angaben zur biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit ist die Grundlage für die Auswahl von biologisch abbaubaren Produkten. Allerdings muss betont werden, dass nur die Bewertung aller Komponenten eines kommerziellen Produktes (das in der Regel eine Formulierung von verschiedenen chemischen Komponenten ist) ein vollständiges Bild ermöglicht. Außerdem müssen in vielen Fällen die Angaben zur biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit kritisch hinterfragt werden in Bezug auf die Eigenschaften der Chemikalien und den Testmethoden.

Das nächste Niveau des Katasters ist die Verfahrensebene oder die Maschinenebene. Hierzu enthält Kapitel 3 Beispiele für Verbrauchs- und Emissionsniveaus für einige spezifische Prozesse. In vielen Fällen führt auf dieser Informationsebene das Wissen direkt zu Ideen und Vorschlägen zur Verbesserung und Optimierung der Prozesse.
Abbildung 3.9 zeigt ein Beispiel für die Bewertung der Input-/Output-Massenströme für einen Standort (das Beispiel hat den Energie- und Wasserverbrauch zum Gegenstand, aber der gleiche Ansatz kann auch für andere Parameter Anwendung finden).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die beschriebene Erhebung und Dokumentation der Input-/Output-Massenströme ist grundlegender Bestandteil eines Umweltmanagementsystems für die Identifizierung von Optimierungspotenzial, sowohl in umweltseitiger als auch in ökonomischer Hinsicht. Es ist die Voraussetzung für einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess.

Betriebsdaten

Die Anwendung eines solchen Managementinstruments erfordert hochqualifiziertes Personal und das Engagement des Managements auf höchster Führungsebene. Die Arbeit von solchen Experten amortisiert sich im Allgemeinen, aber dies wird gemeinhin nicht erkannt.

Verlagerungseffekte

Verlagerungseffekte treten nicht auf. Vielmehr können Verlagerungseffekte bei der Bewertung/Inventarisierung der Input-/Output-Massenströme im Laufe der Bewertung von potenziellen Optimierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden. Dies bedeutet das Erreichen eines hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt.

Anwendbarkeit

Die Technik ist sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen anwendbar. Vorausgesetzt, dass das Management einer Firma vom Nutzen eines solchen Instruments überzeugt ist, gibt es keine Beschränkungen hinsichtlich der Anwendung, auch nicht hinsichtlich der Fabrikgröße.

Wirtschaftliche Aspekte

Es gibt keine spezifischen Angaben über die wirtschaftlichen Aspekte, aber grundsätzlich amortisiert sich das beschriebene Managementinstrument wegen des großen Verbesserungspotenzials im Textilbereich innerhalb kurzer Zeit [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Einsparung von Rohstoffen und Produktionskosten wirkt sich wirtschaftlich vorteilhaft aus. Die Anwendung von solchen Ansätzen macht die Einführung von Umweltmanagementsystemen im Rahmen von EMAS/ISO 14001 leichter.

Referenzanlagen

In Westeuropa gibt es mehrere Textilveredlungsbetriebe, die die Erfassung und Dokumentation von Input-/Output-Massenströmen als Kataster auf Standortniveau eingeführt haben. Nur wenige wenden diesen Ansatz systematisch auch auf Verfahrens-/Prozessebene an.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.1.3 Automatischer Ansatz und Dosierung von Chemikalien

Beschreibung

Bedeutende Verbesserungen wurden in den letzten Jahren hinsichtlich der Automatisierung von herkömmlichen manuellen Prozessschritten wie das Ansetzen und Dosieren von Chemikalien (als wässrige Lösungen, Pulver oder Pasten) und sogar von Arbeitsvorgängen im Labor erreicht.

Automatische Farbküchen und automatische Dosiersysteme sind mittlerweile in der Textilindustrie üblich. Mit mikroprozessorgesteuerten Dosiersystemen können verschiedene Dosierprofile eingestellt werden, konstante oder variable Chemikaliendosierraten sind möglich.

Bei hochkonzentrierten Klotzflotten in der Vorbehandlung, Färberei und Ausrüstung (kontinuierliche und semi-kontinuierliche Verfahren) ist es vom Umweltgesichtspunkt aus sehr wichtig, einen Flottenüberschuss zu vermeiden. Heute sind vollautomatische Systeme verfügbar, die eine Zubereitung der Flotten "just-in-time" ermöglichen. In Verbindung mit kontinuierlichen Messungen der Flottenaufnahme und der durchgesetzten Substratmenge kann die benötigte Flottenmenge exakt berechnet und zugesetzt werden. Auf diese Weise kann der Überschuss an Flotten und damit auch die Abwasserbelastung minimiert werden.

Darüber hinaus wird bei modernen Systemen das Spülwasser für die Ansetzbehälter und Zuführungsleitungen bei der Berechnung der Flottenmenge berücksichtigt und für die Flottenzubereitung verwendet. Diese Vorgehensweise reduziert den Abwasseranfall, die Chemikalien müssen jedoch vor der Zugabe noch gemischt werden. Auch andere automatische Dosiersysteme, bei denen die Chemikalien vor der Zugabe zur Färbemaschine oder zur Auftragseinheit nicht vorgemischt werden, sind verfügbar. Bei diesem Verfahren kommen einzelne Leitungen für die jeweiligen Produkte zum Einsatz. Das Reinigen von Behältern, Pumpen und Leitungen vor dem nächsten Dosierschritt entfällt, die Einsparungen bei den Chemikalien und beim Wasser sowie eine Verkürzung der Prozesszeit sind die unmittelbare Folge. Insbesondere bei kontinuierlichen Prozesslinien ist dies ein wichtiger Gesichtspunkt.

Aus Abbildung 4.2 ist ein Beispiel für eine automatische Chemikalien-Dosierstation für Vorbehandlungs- und Ausrüstungsflotten zu entnehmen (keine Vorvermischung der Chemikalien). Ähnliche Einrichtungen können beim semi-kontinuierlichen Färben (KKV-Verfahren (siehe die Erläuterungen zum entsprechenden Verfahren in Abschnitt 4.6.7) und bei kontinuierlichen Färbeverfahren eingesetzt werden.

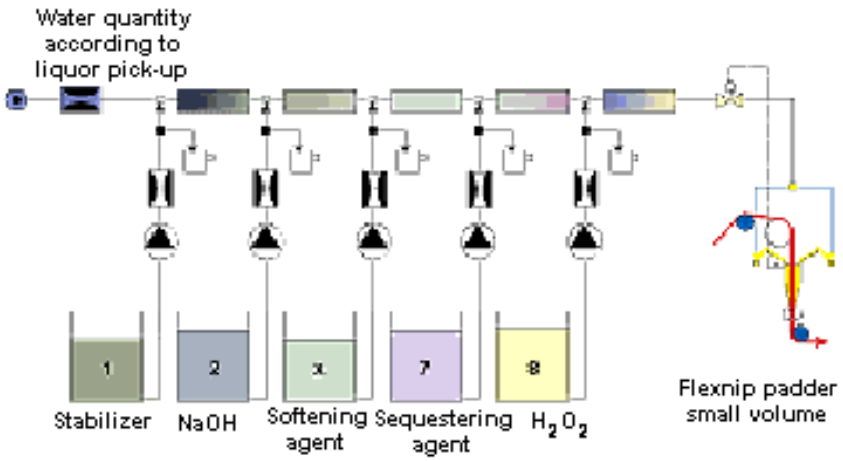


Abbildung 4.2: Beispiel für eine automatische Dosierstation
Flexnip padder (small volume) = Flexnip-Flottenauftrag (Minimalauftragstechnik); sequestering agent = Sequestriermittel; stabilizer = Stabilisator; softening agent = Weichmachungsmittel; water quantity according to liquor pick-up = Wassermenge entprechend der Flottenaufnahme

In Ergänzung zu den oben genannten Verbesserungen muss trotz der hohen Kosten auf die neuesten Entwicklungen bei Dosiersystemen im Bereich der Veredlung von Teppichen und Schwergeweben hingewiesen werden. Die am weitesten fortgeschrittenen Entwicklungen ermöglichen eine kontinuierliche Zubereitung in Realzeit sowie die Dosierung und den Auftrag aller einzelnen Komponenten. Hochinnovative Maschinen- und Auftragssysteme arbeiten nach dem "colour-on-demand"-Prinzip. Messungen sind nicht mehr notwendig, die Flotten werden digital und vollständig eingespeist oder aufgetragen. Dadurch fallen am Prozessende keine Restflotten mehr an.

Bedeutende Fortschritte konnten auch bei der Arbeitsweise im Labor erzielt werden. Alle für das Ausziehfärben im Labormaßstab notwendigen Arbeiten können vollautomatisch durchgeführt werden, sodass manuelle Eingriffe praktisch nicht mehr notwendig sind. Die technisch ausgereiften automatischen Laborfärbesysteme konnten in einigen größeren Textilveredlungsbetrieben erfolgreich eingeführt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Automatisierung führt zu einer Reihe von ökologischen Vorteilen.

Zuallererst erhöht die verbesserte Prozesskontrolle die "right-first-time"-Leistung. Dadurch können Korrekturmaßnahmen wie Nacharbeiten, Umfärbungen, Nachfärbungen oder das Abziehen von Färbungen minimiert werden.

In zweiter Linie kann bei automatischen Ansetz- und Dosierstationen, bei denen die einzelnen Chemikalien getrennt dosiert werden (keine Vorvermischung) und die Flotten auf Abruf zugeführt werden, eine bedeutende Verringerung der Abwasserverschmutzung erreicht werden, da Restflotten, die sonst bei Prozessende anfallen, minimiert oder vermieden werden. Dies ist insbesondere bei kontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Prozessen von Bedeutung.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die Verbesserung der Situation bezüglich des Arbeitsschutzes und der Arbeitssicherheit. Da keine händischen Arbeiten mehr anfallen, verringert sich der direkte und inhalative Kontakt des Personals mit Gefahrstoffen.

Betriebsdaten

Vollautomatische Systeme benötigen qualifiziertes Personal. Allerdings kann eine Person problemlos eine Anlage bedienen.

Automatische Dosiersysteme für pulverförmige Zubereitungen sind technisch sehr aufwändig, vor allem wenn Kleinstmengen dosiert werden müssen. Insbesondere bei pulverförmigen Farbstoffen sind Präzisionswaagen notwendig. Moderne automatische Dosiersysteme können Feststoffmengen von weniger als 0,8 g exakt dosieren [289, Comm., 2002].

Die verbesserte Situation nach der Installation einer automatischen Chemikalien-Dosierstation in einem Textilveredlungsbetrieb mit einer Produktionsleistung von 5500 t/Jahr zeigt die folgende Tabelle [289, Comm., 2002].

	Vorher	Nachher
2.-Wahl-Artikel	1,6 %	0,9 % (Verringerung um 43 %)
Nacharbeiten	4,5 %	3,7 % (Verringerung um 17 %)
Verringerte Chemikalienkosten		11,2 %
Verringerte Personalkosten in der Färberei		10 %
Erhöhte Effizienz der Färbemaschine		5 %

Ein anderer gutbekannter italienischer Betrieb konnte nach der Einführung einer automatischen Ansetz- und Dosierstation für Farbstoffe und Hilfsmittel auf Musterungen auf den Färbemaschinen verzichten. Dies ermöglicht dem Betrieb pro Tag und Maschine eine zusätzliche Partie zu färben [289, Comm., 2002].

Automatisierte Laborfärbesysteme können die Nacharbeiten auf 2 – 3 % der Gesamtproduktion senken.

Verlagerungseffekte

Es müssen keine Verlagerungseffekte erwähnt werden.

Anwendbarkeit

Die in diesem Abschnitt beschriebenen automatischen Dosierstationen können in bestehenden Betrieben und neuen Anlagen installiert werden. Technisch aufwändige und immer noch kostenintensive Systeme, wie zum Beispiel das "colour-on-demand"-Verfahren oder automatische Laborfärbesysteme empfehlen sich vor allem für Großbetriebe.

Die Hersteller von Dosierstationen berichten, dass die Möglichkeit zur Installation der Systeme im Allgemeinen unabhängig von der Größe und dem Alter eines Betriebes ist. Beispiele aus Betrieben, die eine Produktionskapazität von 70 t/Tag bis 5 t/Tag aufweisen, sind bekannt [289, Comm., 2002].

Insbesondere bei Farbstoff-Dosierstationen können bei bestehenden Anlagen die notwendigen räumlichen Kapazitäten zum kritischen Punkt werden. Flüssige Chemikalien sind nur in begrenzter Anzahl vorhanden; hier ist eine Automatisierung leicht zu bewerkstelligen. Einige Betriebe sehen jedoch aufgrund der mangelnden Raumkapazität und höheren Investitionskosten Hindernisgründe bei Dosierstationen für Farbstoffe, die in einer großen Vielzahl vorhanden sind.

Es ist nicht ungewöhnlich, dass Färbereien 150 bis 200 verschiedene Farbstofftypen einsetzen. Max. 15 Farbstoffe für die einzelnen Fasertypen sollten jedoch in den meisten Fällen ausreichen. Dies entspricht bei 6 verschiedenen Fasertypen insgesamt 90 Farbstoffen [289, Comm., 2002].

In der Regel werden die Farbstoffe, die am häufigsten eingesetzt werden und damit den höchsten Verbrauch aufweisen, für eine Automatisierung ausgewählt. Ein Betrieb, der 60 Farbstoffe mit einem täglichen Verbrauch von 5 - 6 kg und 20 Farbstoffe in einer Menge von nur 10 g/Tag einsetzt ist durchaus typisch. Unter diesen Bedingungen ist anzunehmen, dass der Betrieb sich zur Automatisierung der 60 Farbstoffe mit dem höheren Verbrauch entscheidet und die anderen Typen weiterhin manuell dosiert. In vielen Fällen regt diese Vorgehensweise den Betrieb an, sich auf die ausgewählten Farbstoffe zu konzentrieren, sodass die Verbräuche der anderen Farbstoffen Schritt für Schritt sinken [289, Comm., 2002].

Wenn unterschiedliche Chemikalien vor dem Dosieren nicht vermischt werden, können sie beim nächsten Ansatz auf einfache Art wiederverwendet werden. Deshalb sind bei automatischen Systemen, die ein getrenntes Dosieren der Chemikalien ermöglichen, die ökologischen Vorteile insbesondere dann von Bedeutung, wenn große Mengen an Chemikalien und Hilfsmitteln im Betrieb sind und diese an Kontinueanlagen, bei denen das Totvolumen des Verteilungssystems eine ähnliche Größenordnung hat wie der Foulardinhalt, eingesetzt werden. Wenn die Chemikalien vor dem nächsten Prozess nicht vermischt werden, können sie in einfacher Weise bei der nächsten Partie wiederverwertet werden. Das getrennte Dosieren von allen Farbstoffen ist technisch möglich, jedoch sehr kostenintensiv. Nur bei trichromen Färbungen, bei denen nur wenige Farbstoffe (max. neun verschiedene Typen) eingesetzt werden und bei ausreichend großen Flottenmengen, die wiederverwertet werden können, rechtfertigt sich die Investition.

Wirtschaftliche Aspekte

Bei Dosierstationen für flüssige Chemikalien hängen die Investitionskosten von der Anzahl der Maschinen, die bedient werden müssen, der Anzahl der anzusetzenden Flotten und der Zahl der Chemikalien ab. Die Spannweite der Kosten liegt in einem Bereich zwischen 230000 Euro bis 310000 Euro. Bei pulverförmigen Farbstoffen betragen die Investitionskosten zwischen 250000 bis 700000 EUR, wohingegen bei pulverförmigen

Hilfsmitteln mindestens 110000 EUR und maximal 310000 EUR erforderlich sind. Die genannten Kosten beinhalten nicht die Kosten für Verrohrungen etc. [289, Comm., 2002].

Kosteneinsparungen entstehen durch den geringeren Wasser- und Chemikalienverbrauch, die Erhöhung der Reproduzierbarkeit und geringere Personalkosten. Kosteneinsparungen von bis zu 30 % werden beschrieben [179, UBA, 2001].

Aus Arbeitsschutzgründen, aber auch aufgrund der relativ niedrigen Kosten, werden vor allem bei bestehenden Anlagen in erster Linie Dosierstationen für flüssige Chemikalien, die nur in begrenzter Vielfalt vorhanden sind, installiert [289, Comm., 2002].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

In erster Linie sind die erhöhte Reproduzierbarkeit der Produktionsergebnisse, Produktivitätssteigerungen und Arbeitsschutz- und Umweltschutzanforderungen, die von der gesetzgeberischen Seite gefordert werden, als Gründe für die Einführung automatischer Dosiereinrichtungen zu nennen.

Referenzanlagen

Textilfärbereien und -druckereien mit automatischen Dosierstationen haben europaweit einen Anteil von über 60 %. Am verbreitesten sind Dosierstationen für flüssige Zubereitungen (70 % der Betriebe); automatische Dosiersysteme für Pulverfarbstoffe nehmen in Europa einen Anteil von 20 % ein [289, Comm., 2002].

Nachfolgend sind beispielhaft einige deutsche Betriebe aufgelistet, die automatische Systeme zur “just-in-time”-Zubereitung der Flotten eingeführt haben:
- Brennet AG, D-79704 Bad Säckingen

- Schmitz Werke GmbH + Co., D-48282 Emsdetten
- Görlitz Fleece GmbH, D-02829 Ebersbach
- Thorey Gera Textilveredlung GmbH, D-07551 Gera.

Es gibt darüber hinaus europa- und weltweit viele Betriebe, die mit vollautomatischen Dosierstationen ausgestattet sind.

Literatur

[179, UBA, 2001], [171, GuT, 2001], [76, Colorservice, 2001], [289, Comm., 2002].

4.1.4 Minimierung des Wasserverbrauchs bei Veredlungsprozessen

Beschreibung

Die Textilveredlung ist als wasserintensiver Bereich bekannt. Viele Techniken in diesem Abschnitt, einschließlich einiger an anderen Stellen dieses Dokuments genannten „Housekeeping“-Maßnahmen, betreffen die Reduktion des Wasserverbrauchs. Einige Aspekte sind vielen Behandlungen gemein. Dieser Abschnitt wird als Zusammenfassung derjenigen Faktoren verstanden, die von größerer Wichtigkeit für den optimalen Wassereinsatz sind.

Kontrolle des Wasserverbrauchs

Eine Voraussetzung für jegliche Programme zur Vermeidung von unnötiger Verschwendung von Wasser ist zunächst die Erfassung von betriebsbezogenen Informationen bezüglich des Wasserverbrauchs der verschiedenen Prozesse. Diese Art von Erhebung/Bewertung sollte Teil eines weiter gefassten Programms sein, das die Erfassung von Informationen über Arten, Mengen, Zusammensetzung und Anfallorte aller Abwasserströme beinhaltet (siehe Abschnitt 4.1.2).

Bezüglich des Wasserverbrauchs sind die standortbezogenen Daten bereits ein guter Anhaltspunkt für die Feststellung, ob der Wasserverbrauch zu hoch ist und stellen eine Richtschnur dar, mit der Verbesserungsmaßnahmen verglichen werden können. Eine verfahrensbezogene Analyse ist jedoch für die Ermittlung von Prioritäten und Identifizierung von grundsätzlichen Möglichkeiten zur Vermeidung von Belastungen von fundamentaler Bedeutung. Der Wasserverbrauch sollte auf Maschinen-/Prozess-Niveau gemessen und aufgezeichnet und die Wasseruhren sollten regelmäßig gewartet und kalibriert werden.

Reduktion des Wasserverbrauchs

- durch verbesserte Arbeitsvorgänge

Ungeeignete Arbeitsvorgänge und das Fehlen von automatischen Regelungssystemen können zu einer bedeutenden Wasserverschwendung führen, z.B.:

- im Laufe von Befüll- und Spülvorgängen, beispielsweise, wenn die Maschinen nur mit manuell einzustellenden Wasserventilen ausgestattet sind, was zum Überfüllen führen kann
- das Überlaufspülen bei in der Maschine getauchten Fasern kann bis zu 20% der im Laufe eines Färbezyklus verbrauchten Wassermenge ausmachen (dies kann auch zu Verlusten an Farbstoffen und gefährlichen Chemikalien führen, soweit diese vor dem Überlaufspülen zugesetzt werden).

Die sorgfältige Dokumentation der Produktionsvorgänge und die Ausbildung sind wichtig. Färbemaschinen sollten mindestens mit modernen Prozessregelsystemen ausgerüstet sein, mit denen sowohl das Füllvolumen als auch die Flottentemperatur genau geregelt werden können.

- durch Reduzierung des Flottenverhältnisses

Beim *kontinuierlichen* Färben wird der Farbstoff in Form einer konzentrierten Lösung ausgebracht. Der Wasserverbrauch für den Färbeprozess je kg gefärbtes Gewebe ist deshalb sogar bei Einsatz herkömmlicher Auftragssysteme (z.B. Foulard) recht niedrig. Diese Menge kann bei neu entwickelten Aufbringungssystemen (z.B. Fluidyer, Schaum, Flexnip-Auftragssysteme etc. – siehe 10.4.2) noch niedriger sein.

Wie bereits in Abschnitt 2.7.8.2 erläutert, ist bei *diskontinuierlichen* Verfahren der Wasserverbrauch je kg gefärbtes Substrat höher, obwohl es auch auf diesem Gebiet bedeutende Verbesserungen gegeben hat. Alle wichtigen Maschinenhersteller verfügen mittlerweile über Färbeeinheiten mit niedrigem Flottenverhältnis. Die Investition in solche Einheiten amortisiert sich wegen der geringeren Betriebskosten (Energie, Wasser, Chemikalien, Farbstoffe etc) und erhöht durch geringeren Zeitbedarf für die einzelnen Verfahrensschritte die Produktivität (siehe auch die Abschnitte 2.7.8.2 und 4.6.19).

- durch Verbesserung der Wascheffizienz

Sowohl für diskontinuierliche als auch für kontinuierliche Färbeverfahren ist der Wasserverbrauch für das Waschen beträchtlich höher als für das eigentliche Verfahren (z.B. das Färben etc.) (siehe auch Abschnitt 2.7.8.2). Moderne *kontinuierliche* Waschmaschinen weisen eine stark verbesserte Wascheffizienz auf. Bei *diskontinuierlichen* Verfahren ist das Erreichen einer hohen Wascheffizient mit geringem Wassereinsatz innerhalb wenig Zeit nicht einfach, weshalb ein niedriges Flottenverhältnis nicht immer mit niedrigem Wasserverbrauch einhergeht, wie man es erwarten würde. In der Tat ist es nicht ungewöhnlich Maschinen anzutreffen, mit denen man mit einem Flottenverhältnis von 1:5 färben kann, bei denen aber im Anschluss daran mit einem Flottenverhältnis von 1:10 gespült wird. Weiterhin können herkömmliche Maschinen das Entladen nur durch Erhöhen des Flottenverhältnisses bewerkstelligen.

Diese Probleme sind kürzlich durch Maschinenhersteller und Farbstofflieferanten gelöst worden. Mit neuen technischen Entwicklungen sind die spezifischen Wasserverbräuche von diskontinuierlichen Verfahren auf Niveaus reduziert worden, die bislang für kontinuierliche Prozesse kennzeichnend waren. Heutzutage ist für diskontinuierliche Verfahren mit modernen Anlagen ein konstantes Flottenverhältnis bei schwankenden Beladegewichten ein Standardmerkmal. Für diskontinuierliche Verfahren sind auch effiziente Waschtechniken besonders entwickelt worden (siehe Abschnitt 4.9.1). Weiterhin sind verschiedene, für kontinuierliche

Verfahren typische Funktionen auf diskontinuierliche Prozess übertragen worden, wie zum Beispiel (siehe Abschnitt 4.6.19):

- Trennung von Flotte und Substrat innerhalb der Maschine
- interne Trennung von Prozessflotte und Waschflotte
- mechanische Flottenextraktion zur Verminderung des Verschleppungsverlustes und zur Verbesserung der Wascheffizienz
- interner Gegenstrom beim diskontinuierlichen Waschprozess

- durch Zusammenfassung von Prozessen

Die Zusammenfassung und die systematische Planung von Prozessen reduzieren die Anzahl von Ablassvorgängen, mit denen Chemikalien abgeleitet werden. Für Vorbehandlungsvorgänge ist dies oft möglich (z.B. alkalisches Abkochen/Entschlichten, alkalisches Abkochen/ Entschlichten/Bleichen – siehe z.B. Abschnitt 4.5.3). Die Einbindung der Vorbehandlung in die Färbestufe ist in einigen Fällen auch möglich.

Wiederverwendung von Wasser

Bei diskontinuierlichen Verfahren ist das Wasserrecycling nicht einfach. Beim Versuch der Wiederverwendung von Abwasser bei diskontinuierlichen Verfahren müssen Speicher-möglichkeiten für das rückgewinnbare Abwasser zur Verfügung gestellt werden. Der diskontinuierliche Charakter der Abwasserteilströme und die höheren Flottenverhältnisse sind weitere Probleme, die bei der Wiederverwendung von Abwasser aus diskontinuierlichen Bleich- und Abkochvorgängen auftreten.

Heutzutage ist der kontinuierliche Gegenstrom von Textilien und Wasser auch bei diskontinuierlichen Verfahren möglich. Es sind nun Maschinen mit eingebauten Einrichtungen für die Abwassertrennung und Erfassung der Teilströme verfügbar. Beispielsweise kann das Waschwasser einer vorhergehenden Partie vollständig für das Bleichbad der laufenden Partie wieder verwendet werden, welches wiederum zum Abkochen der nächsten Partie verwendet werden kann. Auf diese Weise wird jedes Bad drei Mal verwendet.

Einige Beispiele zum Recycling und zur Wiederverwendung von Wasser sind in diesem Abschnitt dargestellt (siehe Abschnitte 4.6.22 und 4.7.7).

Die interne Trennung der Prozessflotte von der Waschflotte, wie sie in einigen modernen diskontinuierlichen Färbemaschinen zum Einsatz kommt (siehe oben) ist für die einfache Flottentrennung und Flottenwiederverwendung essenziell und kommt in den Fällen zum Einsatz, in denen die Flottencharakteristik dies erlaubt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Beim Wasser- und Energieverbrauch sind beträchtliche Einsparungen möglich (die Energie wird zu einem großen Teil zur Erwärmung der Prozessbäder verwendet).

Betriebsdaten

Auf der Basis der Angaben in Kapitel 3 und dem Expertenurteil (Bewertung des Prozesses, verfügbarer Maschinenpark und angewandte Veredlungstechniken) werden folgende spezifische Wasserverbrauchsniveaus als erreichbar angesehen [179, UBA, 2001]:

- Garnveredlung: 70 - 120 l/kg
- Veredlung von Maschenware: 70 - 120 l/kg
- Pigmentdruck auf Maschenware: 0,5 - 3 l/kg
- Veredlung von Gewebe, das hauptsächlich aus cellulosischen Fasern besteht: 50 - 100 l/kg
- Veredlung von Gewebe, das hauptsächlich aus cellulosischen Fasern besteht (einschließlich Druck mit Reaktiv- und/oder Küpenfarbstoffen): <200 l/kg
- Veredlung von Gewebe, das hauptsächlich aus Wolle besteht: <200 l/kg
- Veredlung von Gewebe, das hauptsächlich aus Wolle besteht (für Verfahren, die höhere Flottenverhältnisse benötigen): <250 l/kg

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Im Allgemeinen sind die vorstehend beschriebenen Ansätze anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

In bestehenden Fabriken dürfte die Investition in neue Anlagen und/oder strukturelle Veränderungen (z.B. für die Trennung der Abwasserteilströme) notwendig sein.

Referenzanlagen

Es wird auf die angegebenen Techniken in anderen Teilen dieses Dokumentes verwiesen.

Literatur

[179, UBA, 2001], [204, L. Bettens, 2000], [208, ENco, 2001], [11, US EPA, 1995].

4.1.5 Wärmeisolierung von Hochtemperatur (HT)-Maschinen

Beschreibung

Die Wärmeisolierung von Leitungen, Ventilen, Behältern und Maschinen sollte als grundlegendes Prinzip bei allen Prozessen verfolgt werden.

In diesem Abschnitt wird ein Beispiel zur Energieeinsparung durch die Wärmeisolierung von HT-Färbemaschinen vorgestellt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Rationellere Energienutzung.

Es wird berichtet, dass durch die Wärmeisolation bis zu 9 % des gesamten Energieverbrauchs bei wässrigen Prozessen eingespart werden kann. [146, Energy Efficiency Office UK, 1997]. Ein integrierter Ansatz zur Wärmeisolierung sollte Vorrang vor *ad hoc* Maßnahmen haben.

Betriebsdaten

Das Isolierungsmaterial ist prozessbedingt Wasser, Chemikalien und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Deshalb sollte das Isolierungsmaterial mit einer strapazierfähigen wasser- und chemikalienresistenten Verkleidung oder Beschichtung versehen werden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Eine Berechnung der Amortisationszeit für die Wärmeisolierung bei HT-Färbeaggregaten ist der untenstehenden Tabelle zu entnehmen [179, UBA, 2001].

Der Berechnung liegen die folgenden Daten zu Grunde:

- Wärmeübertragungskoeffizient Edelstahl 15,1 W/m²K
- Wärmeübertragungskoeffizient Isolierungsmaterial 0,766 W/m²K
- Färbetemperatur 110 °C
- Raumtemperatur 30 °C
- HT-Färbeaggregate (durchschnittliche Temp. 110 °C) 10 h/d
- Prozesszeit 230 d/a
- Erdgaskosten 0,25 EUR/m³
- Verluste Energieumwandlung und -transport 15 %
- Färbeaggregat 1 – Außenfläche 17,5 m²
- Färbeaggregat 2 – Außenfläche 23,5 m²
- Färbeaggregat 3 – Außenfläche 31,6 m².

	Färbeaggragat 1	**Färbeaggregat 2**	**Färbeaggregat 3**
Materialkosten Isolierung [EUR]	3838	5263	6500
Personalkosten – Einbau [EUR]	2000	2000	2000
Jährliche Abstrahlverluste [MWh/a]	45,4	60,9	81,9
Jährliche Einsparung an Erdgas [EUR/a]	1434	1926	2590
Amortisationszeit [a]	4,9	4,6	3,8
Quelle: [179, UBA, 2001]			

Tabelle 4.2: Amortisationszeiten für die Wärmeisolierung von Färbeaggregaten

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Einsparung von Energiekosten.

Referenzanlagen

Viele Betriebe.

Literatur

[179, UBA, 2001], [146, Energy Efficiency Office UK, 1997]

4.2 Qualitätsmanagement beim Fasereingang

4.2.1 Präparationsmittel für Synthesefasern mit verbesserten ökologischen Eigenschaften

Beschreibung

Synthesefasern können nicht ohne Hilfsmittel hergestellt werden. Bei den Vorbehandlungsprozessen in der Textilveredlung (Waschen, Rohfixieren etc.) gelangen diese Hilfsmittel in den Wasser- und Abgaspfad.

Spulöle und andere Präparationsmittel, die nach der Faserherstellung auf die Garne aufgebracht werden, verursachen die größten Einträge in den nachfolgenden Prozessen. Das ist zum einen auf die Zusammensetzung der Hilfsmittel zurückzuführen, zum anderen auf die hohe Auftragsmenge (siehe auch Abschnitt 2.6.4.2).

Herkömmliche Präparationsmittel sind in der Hauptsache auf Mineralölbasis aufgebaut, die die bekannten Nachteile aufweisen. So sind hohe Auflagemengen notwendig, die Temperaturbeständigkeit ist gering

(Abrauchen bei Behandlung bei höheren Temperaturen), die biologische Abbaubarkeit ist schlecht, polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe können als Nebenprodukte vorhanden sein, es besteht die Gefahr der Blähschlammbildung bei der biologischen Abwasserbehandlung (siehe dazu auch Abschnitt 8.2).

Alternativen für mineralölhaltige Präparationsmittel basieren auf den folgenden Produktklassen [179, UBA, 2001]:

- Polyether/Polyester oder Polyether/Polycarbonate
- spezielle Polyolester
- spezielle sterisch gehinderte Fettsäureester.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die alternativen Präparationsmittel sind weniger flüchtig und weisen eine höhere Thermostabilität auf. Zudem kann bei diesen Präparationsmitteltypen mit geringeren Auflagemengen gearbeitet werden. Eine geringere Geruchsbelästigung am Arbeitsplatz und eine geringere Emission an flüchtigen organischen Verbindungen im Abgas können erreicht werden.

Die untenstehende Tabelle vergleicht für das Fixieren von Rohware die herkömmlichen Produkte mit den alternativen Produkten.

Substanz	Emissionsfaktor [g C/kg Textil]	Konzentration [mg C/m^3]
Herkömmliche Produkte		
Mineralöle	10 – 16	500 – 800
Herkömmliche Fettsäureester	2 – 5	100 – 250
Optimierte Produkte		
Sterisch gehinderte Fettsäureester	1 – 2	50 – 100
Polyolester	0,4 – 4	20 - 200
Polyether/Polyester oder Polyether/Polycarbonate	0,2 – 1	10 - 50
Quelle: [179, UBA, 2001], [77, EURATEX, 2000] Anmerkung: Präparationsmittelauflage: 2 %; Luft/Waren-Verhältnis: 20 m^3/kg; Fixiertemperatur: 190 °C; Verweilzeit: 1,5 min		

Tabelle 4.3: Emissionsfaktoren und entsprechende Organisch-C Konzentration im Abgas

Die in der Tabelle genannten optimierten Produkte lassen sich einfacher auswaschen (geringerer Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch) und sind in der Regel im Vergleich zu Mineralölprodukten besser biologisch abbaubar. Insbesondere Produkte auf Basis von Polyester-/Polyetherpolycarbonaten zeigen im Vergleich zu Mineralölen eine hervorragende biologische Abbaubarkeit. Auf der anderen Seite sind sterisch gehinderte Fettsäureester im Vergleich zu herkömmlichen Fettsäureestern nur eine Verbesserung hinsichtlich der Abgasemission bei thermischen Prozessen (Thermofixierung). Sie sind weniger flüchtig, aber aufgrund der stärker verzweigten Kettenstruktur schwerer biologisch abzubauen.

Betriebsdaten

Garnhersteller
Um Korrosion zu vermeiden, müssen einige Maschinenkomponenten aus Edelstahl gefertigt werden. Im Falle von Polyether/Polyethercarbonat-Präparationen muss aufgrund von Kompatibilitätsproblemen mit herkömmlichen hydrophoben Präparationen eine gründliche Reinigung der Anlagen erfolgen.

Flächengebildehersteller
Aufgrund von Kompatibilitätsproblemen müssen die Anlagen sorgfältig gereinigt werden (insbesondere im Falle von Hilfsmitteln auf Basis Polyester-/Polyethercarbonat).

Textilveredlungsbetrieb
Prozesse in der Vorbehandlung müssen den neuen Systemen angepasst werden. Teilweise (insbesondere bei Präparationsmitteln auf Basis von Polyester-/Polyestercarbonaten) können Vorbehandlungsschritte vereinfacht werden oder ganz entfallen.

Verlagerungseffekte

Da die neuen Produkte weniger flüchtig sind, können die Abgasemissionen verringert werden. Es verbleibt daher nach dem Fixieren ein größerer Teil der Produkte auf der Ware oder gelangt in das Abwasser.

Da jedoch bei den neuen Produkten die Auflagenmengen geringer sind und die Produkte besser biologisch abbaubar sind, erreicht man durch eine Substitution auf jeden Fall einen Umweltnutzen [179, UBA, 2001].

Anwendbarkeit

Emissionsarme Präparationen können auf PES, PA 6.6, PA 6, CV und ihre Mischungen mit PES oder CV appliziert werden. Die Anwendbarkeit hängt jedoch von der Fasertype und dem Anforderungsprofil an das Endprodukt ab. Deshalb sollten zielgerichtete Versuche durchgeführt werden [179, UBA, 2001].

Lohnveredlungsbetriebe erhalten von ihren Kunden häufig keine Auskunft über die Art der aufgebrachten Präparationsmittel. Herkömmliche Präparationsmittel sind kostengünstiger, die Faser/Garnverarbeiter richten ihr Hauptaugenmerk auf die Kosteneffizienz und die Eigenschaften der Präparation bei der Faser/Garnverarbeitung. Die Umweltprobleme, die beim nachgeschalteten Verarbeiter, der Textilveredlung, entstehen können, werden nicht als vorrangig angesehen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die folgenden wirtschaftlichen Aspekte, die alle Partner der textilen Kette betreffen, müssen bedacht werden [179, UBA, 2001].

Garnhersteller
Emissionsarme Präparationsmittel sind kostenintensive Produkte. Die höheren Kosten können durch geringere Auflagen kompensiert werden.

Veredlungsbetrieb
Der Verzicht auf Abgasreinigungsanlagen, eine vereinfachte Abwasserbehandlung und das Vermeiden von ölkontaminierten Abfällen reduzieren Investitions-, Betriebs- und Abfallkosten.

Weitere Kosteneinsparungen können bei den Präparationsmitteln erzielt werden, bei denen Waschprozesse teilweise oder vollständig entfallen können. Zudem kann eine höhere Prozesssicherheit erwartet werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Minimierung der durch Präparationsmittel verursachten Abgasbelastung (Einhaltung nationaler Vorschriften) und Einsparungen beim Wasserverbrauch sind die Hauptgründe, emissionsarme Präparationsmittel einzusetzen.

Referenzanlagen

Mehrere Faser/Garnhersteller und Hersteller von Flächengebilden in Europa setzen emissionsarme Präparationsmittel ein. Beispiele für Faser/Garnhersteller sind nachfolgend aufgeführt [179, UBA, 2001].

Inquitex S. A.
Via Augusta 158, 5ª planta
E-08006 Barcelona

Nurel S. A.
P. delle Gracia 53
E-08007 Barcelona

Nylstar GmbH
Postfach 2209
D-24531 Neumünster

Nylstar CD Italy
Via Friuli 55
I-20031 Cesano Maderno (MI)

Textilwerke Deggendorf GmbH
Postfach 1909
D-94459 Deggendorf

Trevira GmbH & Co KG
D-60528 Frankfurt am Main

Unifi Textured Yarns Europe LTD.
Co. Donegal
Letterkenny, Ireland

Literatur

[77, EURATEX, 2000], [179, UBA, 2001].

4.2.2 Ersatz von Mineralölen in Schmälzmitteln für die Wollspinnerei

Beschreibung

Schmälzmittel werden in der Regel in der Vorbehandlung von der Faser entfernt. Dadurch wird erreicht, dass die Farbmittel und Ausrüstungsmittel gleichmäßig auf die Faser aufziehen und Reaktionen und Ausfällungen mit den Schmälzmitteln verhindert werden. Bei jeder Wollveredlung erfolgt als erster Schritt eine wässrige Behandlung (waschen, entfetten). Daher belasten die Schmälzmittel weniger die Abgas, sondern in größerem Ausmaß das Abwasser.
Bei kardierter Wolle und Wollmischungen, bei denen im Vergleich zum Kammgarn die Schmälzmittelauflage höher ist, können die Schmälzmittel zusammen mit dem bei der Vorbehandlung benötigten Waschmittel bis zu 80 % des Sauerstoffbedarfs im Abwasser der Färbereien verursachen. [32, ENco, 2001].

Schmälzmittel auf Basis von Mineralölen wurden bisher im Wollbereich universell eingesetzt. Diese Substanzen werden oft in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen nur unvollständig abgebaut.

Zudem können die Zubereitungen von herkömmlichen Schmälzmitteln unterschiedliche Mengen an Stoffen mit sehr viel gefährlicheren Eigenschaften enthalten, wie zum Beispiel polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, APEO oder andere “kritische Tenside” die als Emulgatoren dienen (siehe auch Abschnitt 8.2).

Mineralöle wurden bereits zum großen Teil durch Zubereitungen auf Basis von Glykolen ersetzt; der Trend zur Substitution hält an. Biologisch abbaubare Ersatzprodukte sind ohne Probleme verfügbar [32, ENco, 2001]. APEO-Verbindungen können mittlerweile durch weniger problematische Tenside ersetzt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Abwasserteilströme aus der Vorbehandlung und Färberei sowie der Zulauf zur Abwasserbehandlungsanlage enthalten keine Mineralöle aus Schmälzmitteln.

Durch den Einsatz APEO-freier Schmälzmittel kann der Gehalt an potenziell toxischen und endokrin wirksamen Substanzen im Vorfluter verringert werden.

Betriebsdaten

Im Bereich der Teppichindustrie nimmt der Verbrauch an mineralölhaltigen Schmälzmitteln seit einigen Jahren ab. Garne für die Teppichindustrie können in kommerzieller Qualität ohne diese Hilfsmittel hergestellt werden [32, ENco, 2001]. Es wird angenommen, dass dies auch für den Bereich der Bekleidungstextilien zutrifft.

Verlagerungseffekte

Im Vergleich zu mineralölbasierten Schmälzmitteln kann zum Teil eine erhöhte Schaumbildung bei der Abwasserbehandlung beobachtet werden.

Es gibt einige Hinweise darauf, dass mineralölbasierte Schmälzmittel mit betrieblichen Abwasserreinigungen besser eliminiert werden als die glykolbasierten Produkte, die eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen. Wenn eine betriebliche Abwasserreinigung vorhanden ist, kann sich die Auswahl des geeigneten Schmälzmittels schwierig gestalten. Schmälzmittel auf Basis von Mineralölen können in diesen Fällen die praktikablere Lösung darstellen. Weitere Forschungsarbeiten wären erforderlich [32, ENco, 2001].

Anwendbarkeit

Schmälzmittel werden beim Mischen der Fasern aufgebracht. Betriebe, die das ersponnene Garn bis zu einem wässrigen Prozess weiterverarbeiten, wie zum Beispiel Verkaufsgarn-Spinnereien und vertikal integrierte Betriebe, haben die Möglichkeit, den Einsatz der Schmälzmittel innerbetrieblich zu kontrollieren.

Lohnveredlungsbetriebe erhalten Garne, auf denen das Schmälzmittel bereits aufgebracht wurde. In diesen Fällen müsste mit den Kunden zusammengearbeitet werden, um die konventionellen mineralölhaltigen Produkte innerhalb der Zuliefererkette zu ersetzen [32, ENco, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Die Auswirkungen beim Ersatz eines Schmälzmittels durch ein anderes können schwer vorhergesehen werden, da die Garnausbeute (Garnmenge, die aus einer gegebenen Rohfasermenge erzeugt werden kann) gewöhnlich nur sehr schwer exakt zu messen ist und bereits geringfügige Änderungen der Garnausbeute die Kosteneffizienz bei der Garnproduktion beträchtlich beeinflussen können. Die Art des Schmälzmittels und dessen Auflagenmenge können einen bedeutenden Einfluss auf die Garnausbeute haben [32, ENco, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Umweltgesetzgebung.

Referenzanlagen

Viele Betriebe in Europa.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.2.3 Ersatz von Mineralölen bei der Herstellung von Gestricken

Beschreibung

Zur Herstellung von Strickware müssen die Stricknadeln und mechanischen Elemente der Strickmaschinen effizient geschmiert werden. Der Nadelölverbrauch hängt von der Technik der Strickmaschine und deren Geschwindigkeit ab.

Auf das Garn, das bei der Herstellung des Gestrickes von der Stricknadel bewegt wird, überträgt sich ein Teil der Öle. Dadurch kann das fertige Gestrick zwischen 4 – 8 Gew.-% Nadelöle enthalten, die bei der Vorbehandlung entfernt werden müssen.

Herkömmliche Nadelöle (Zubereitungen auf Basis von Mineralölen) können nur über die Bildung einer stabilen Emulsion mit Hilfe von Waschmitteln, Emulgatoren und Hilfsmitteln, die das Wiederaufziehen auf die Faser verhindern, entfernt werden. Der Prozess wird unter alkalischen Bedingungen bei einer Temperatur zwischen 80 und 100 ºC durchgeführt. Der Wasserverbrauch liegt bei ca. 10 l/kg Textil bei einer Prozessdauer von ca. 30 - 60 min.

Das vorgeschlagene Verfahren arbeitet mit wasserlöslichen Ölen anstelle der herkömmlichen Schmieröle.

Die wasserlöslichen Öle können aus *Gestricken aus Baumwolle oder Baumwollmischungen mit synthetischen Fasern* sehr einfach mit Wasser bei ca. 40 ºC ausgewaschen werden. Dadurch kann das Waschen und Bleichen in einem Arbeitsschritt ausgeführt werden, die Prozesszeit verkürzt und Wasser und Energie eingespart werden.

Gestricke aus *Synthesefasern* (z.B. Polyester oder Polyamid) werden vor dem Waschen oft thermofixiert. Bei herkömmlichen Ölen können dabei hohe Emissionen entstehen und das auf dem Gestrick verbleibende Öl kann in den nachfolgenden Waschprozessen nur sehr schwer entfernt werden.

Auch in diesen Fällen ist es oftmals möglich, wasserlösliche Öle anstelle der herkömmlichen Schmieröle einzusetzen und den Waschprozess vor dem Thermofixierschritt durchzuführen. Der Waschprozess wird in einer leistungsfähigen Kontinuewaschmaschine durchgeführt (z.B. TVE-Escalé Typ). Nach diesem Arbeitsschritt wird das Gestrick an einem Spannrahmen fixiert, gefärbt, gewaschen und ausgerüstet. Auf diese Weise können Abgasemissionen am Spannrahmen verringert werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Im Gegensatz zu herkömmlichen mineralölhaltigen Nadelölen können wasserlösliche Öle leicht vom Gestrick ausgewaschen werden. Dadurch verringert sich die Prozesszeit und der Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch. Zudem wird berichtet, dass diese Öle nach OECD Methode 301C biologisch abbaubar sind [295, Spain, 2002]. Das entstehende Abwasser eignet sich für den Abbau in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage.
Bei Gestricken aus Synthesefasern liegt der Vorteil darin, dass der Waschprozess vor dem Thermofixierschritt erfolgen kann und damit die Abgasemissionen erheblich reduziert werden können. Auf die Installation einer Abgasreinigungsanlage kann verzichtet werden.

Betriebsdaten

Die Emulsionen der in diesem Abschnitt beschriebenen alternativen wasserlöslichen Nadelöle sind drei Tage stabil [295, Spain, 2002].

Verlagerungseffekte

Vorausgesetzt, dass die wasserlöslichen Nadelöle, die die herkömmlichen Produkte ersetzen biologisch abbaubar sind und leistungsfähige Waschmaschinen zum Einsatz kommen, resultiert eine Netto-Umweltentlastung.

Anwendbarkeit

Die Technik kann bei Neu- und Altanlagen zum Einsatz kommen. Bei einigen bestehenden Betrieben wurden allerdings Korrosionsprobleme festgestellt.

Die beschriebenen wasserlöslichen Nadelöle können bei Gestricken aus Cellulose- und Cellulose-Mischungen eingesetzt werden. Aber auch bei Gestricken aus Synthesefasern, in der Hauptsache Polyester, Polyamid und deren Mischungen mit natürlichen und synthetischen Fasern (einschließlich Elasthan), können diese Nadelöle angewandt werden.

Für nicht integrierte Betriebe, insbesondere für Lohnveredlungsbetriebe, kann die Einführung mit Schwierigkeiten verbunden sein, da der direkte Einfluss auf die Art der Nadelöle bei diesen Betrieben nicht gegeben ist. In diesen Fällen müssten die Betriebe mit den Kunden zusammenarbeiten, mit dem Ziel die mineralölhaltigen Produkte zu ersetzen.

Einige Gestricke aus Synthesefasern müssen vor dem Waschen thermofixiert werden. In diesem Fall gibt es eine weitere Möglichkeit, den "trockenen Weg": das Gestrick wird vor dem Waschen thermofixiert, das entstehende Abgas wird über einen Elektrofilter abgereinigt und das anfallende Öl aufgefangen. Der Vorteil dabei ist, dass das aufgefangene Öl getrennt entsorgt werden kann und damit nicht in das Abwasser gelangt. Die Möglichkeit zur Energierückgewinnung ist ein weiteres Merkmal dieser Technik. Weitere Details werden in Abschnitt 4.10.9 beschrieben.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Bilanz der Gesamtkosten des Verfahrens ist vergleichbar mit derjenigen der herkömmlichen Technik. Die beschriebenen wasserlöslichen Nadelöle sind teurer als die herkömmlichen Produkte. Die Zusatzkosten werden jedoch durch eine erhöhte Produktivität und die verbesserte Behandlungsmöglichkeit des Abwassers aus der Vorbehandlung kompensiert.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die strengen Grenzwerte, die durch die Umweltgesetzgebung für die Bereiche Abgas und Abwasser vorgegeben werden, sprechen für die Einführung des Verfahrens.

Referenzanlagen

Viele Betriebe.

Literatur

[295, Spain, 2002].

4.2.4 Auswahl von Schlichtemitteln mit verbessertem Umweltverhalten

Beschreibung

Schlichtemittel werden auf Kettgarn zur Vermeidung von Fadenbrüchen während des Webens aufgebracht. Für die nachfolgenden Prozesse ist es erforderlich, die Schlichtemittel nahezu vollständig vom Gewebe zu entfernen. Dies erfolgt in einem Entschlichtungsschritt, für den oft der Einsatz großer Wassermengen und die Zugabe von Hilfsmitteln erforderlich sind. Das anfallende Abwasser ist nicht nur für eine hohe CSB-/BSB-Fracht (ca. 30 bis 70% der gesamten BSB-Fracht), sondern auch für das Auftreten von schwer abbaubaren Substanzen, die die abschließende Behandlung ungehindert durchlaufen können. In einigen Fällen können die Schlichtemittel aus der Entschlichtungsflotte zurückgewonnen werden. Allerdings ist es öfter der Fall, dass das Abwasser in der Abwasserbehandlungsanlage behandelt wird.

Neben Techniken zur Reduzierung des Schlichtemittelauftrags, wie das Vornetzen (siehe Abschnitt 4.2.5), kann auch die gezielte Auswahl von Schlichtemitteln beträchtlich zur Reduktion der Umweltauswirkungen dieses Verfahrensschrittes beitragen.

Umweltseitig optimierte Schlichtemittel sollten folgende Eigenschaften aufweisen:
- hohe Effizienz bei niedriger Auflage
- vollständige und leichte Entfernung vom Gewebe
- leicht biologisch abbaubar oder eliminierbar (>80% nach 7 Tagen gemäß dem OECD-Test 302 B).

Heutzutage ist die Verfügbarkeit von leicht biologisch abbaubaren/eliminierbaren Schlichtemittelformulierungen, die alle Anforderungen erfüllen, akzeptiert. Modifizierte Stärken, bestimmte Galactomannane, Polyvinylalkohol und bestimmte Polyacrylate erfüllen diese Anforderung.

Weiterhin erfüllt die neueste Generation von Polyacrylaten alle vorgenannten Anforderungen. Zunächst erlauben diese hocheffizienten synthetischen Schlichtemittel anstelle von herkömmlichen modifizierten Stärken eine Reduktion der Schlichteauflage ohne jeglichen Rückgang des Webnutzeffektes (in einigen Fällen wird ein erhöhter Webnutzeffekt festgestellt). Darüber hinaus ist die neueste Generation von Polyacrylaten leicht auswaschbar und kann mit wenig Wasser und ohne zusätzliche Hilfsmittel entfernt werden.

Die neuen Polyacrylate können nahezu universell als Schlichtemittel für alle Faserarten eingesetzt werden. Ausnahmen bestehen bei Filament–Polyesterfasern und einigen speziellen Veredlungsverfahren, bei denen der Einsatz von Polyacrylaten zu Qualitätsproblemen führen kann. Beispielsweise sind bei der Veredlung dann technische Probleme festgestellt worden, wenn Polyacrylate für Baumwollfasern eingesetzt wurden, die im Laufe der Veredlung vorgekrumpft wurden [281, Belgium, 2002].

Für Baumwolle werden Polyacrylate in Kombination mit anderen Schlichtemitteln, normalerweise mit PVA, zur Erhöhung der Viskosität des Schlichtemittelsystems eingesetzt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Anwendung von biologisch abbaubaren/eliminierbaren Schlichtemitteln führt zu einem deutlichen Rückgang der CSB-Fracht, die im biologisch behandelten Abwasser verbleibt und ein Gewässer eingeleitet wird.

Zusätzliche Vorteile sind bei Einsatz hoch effizienter und leicht auswaschbarer Schlichtemittel erreichbar.
Niedrigere Auflagen bedeuten eine niedrigere CSB-Fracht im abzuleitenden Abwasser, während die leichte Auswaschbarkeit beträchtliche Einsparungen hinsichtlich Chemikalien-, Wasser- und Energieverbrauch ergeben kann. Bei Einsatz von effizienten Waschmaschinen sind für die Entfernung der Schlichtemittel nur geringe Wassermengen ohne zusätzliche Hilfsmittel (z.B. Emulgiermittel) oder lange Durchlaufzeiten (niedrigerer Energieverbrauch) erforderlich.

Polyacrylate, Polyvinylalkohol und modifizierte Stärke sind nicht nur biologisch abbaubar/eliminierbar, sondern auch für Schlichtemittel-Rückgewinnungstechniken geeignet. Neue Polyacrylate haben den zusätzlichen Vorteil nahezu universell einsetzbare Schlichtemittel zu sein. Dies bedeutet, dass sie in Webereien grundsätzlich leicht wieder einsetzbar sind.

Betriebsdaten

Die Bioeliminationskurven für sieben Schlichtemittelkombinationen auf Basis von modifizierten Stärken, Polyacrylaten der neuen Generation, Polyvinylalkohol und bestimmten Galactomannanen sind in Abbildung 4.3 dargestellt(siehe auch die “Referenzanlagen”).

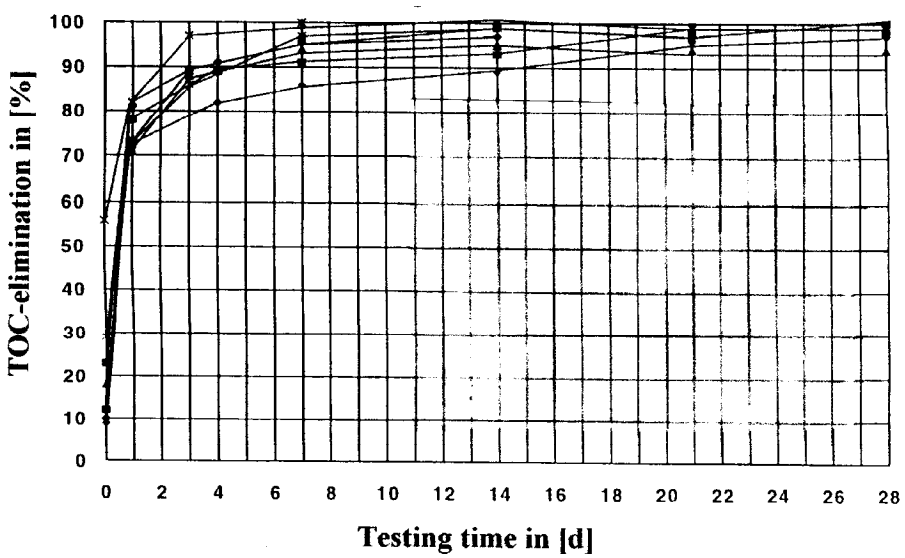


Abbildung 4.3: Kurven für die biologische Eliminierbarkeit im modifizierten Zahn-Wellens-Test (EN 29888) von sieben verschiedenen Schlichtemittelrezepturen, die nach 14 Tagen einen Eliminationsgrad von mehr als 80% aufweisen - [Keller, 1992];
Testing time = Testdauer
[179, UBA, 2001]

Modifizierte Stärken sind wasserlöslich (etwas weniger als modifizierte Polyacrylate), und benötigen keine enzymatische oder oxidative Entschlichtung. Sie sind bioeliminierbar, begünstigen aber die Entwicklung von geblähtem, viskosem und fädigem Schlamm mit schlechten Absetzeigenschaften.

Polyvinylalkohol ist im mittleren pH-Wert-Bereich leicht auswaschbar und rückgewinnbar. Unter alkalischen Bedingungen quillt er auf, wird hoch viskos und ist schwierig zu entfernen. Unter bestimmten Systembedingungen, wie der Adaptation des Belebtschlammes, Temperaturen nicht unter 15° C und besonders bei niedrigen Schlammbelastungen (B_{TS}) ist Polyvinylalkohol biologisch abbaubar (siehe Abschnitt 4.10.1). Unter alkalischen Bedingungen führt PVA zu Absetzproblemen.

Wie oben erwähnt, sind neue Polyacrylate bei niedriger Auflage hoch effizient (siehe nachfolgende Tabelle), sind mit bloßem Wasser entfernbar (benötigen weder eine enzymatische noch eine oxidative Entschlichtung) und weisen eine hohe Alkalistabilität auf (das direkte Bleichen des Gewebes ohne vorheriges Abkochen ist möglich). Im Gegensatz zu den klassischen Polyacrylaten sind die neuen unter den Bedingungen des Zahn-Wellens-Testes zu mehr als 90% durch Adsorption an den Belebtschlamm eliminierbar, sogar bei hohen Konzentrationen. Weiterhin werden sie durch Bildung von Komplexen mit Eisen wasserunlöslich. Auf diese Weise können sie nahezu vollständig mit einer nur kleinen Fällmittelmenge ausgefällt werden.

	Herkömmliches Rezept (modifizierte Stärke, Wachs)	**Alternatives Rezept (modifizietes Polyacrylat, PVA, Wachs)** (1)
Schlichtemittelauflage	13 %	10 %
Spezifischer CSB [g O_2/100 kg Kettgarn]	17800	11550
Gesamte CSB-Jahresfracht [t/a] (2)	712	462
Reduktion der CSB-Fracht	-	35 %

Quelle: [179, UBA, 2001] mit Verweis auf "Steidel, 1998"
Anmerkungen:
(1) Für das Beschlichten von Stapelfasern auf Luftdüsenwebstühlen mit 650 Umdrehungen/min sind folgende Betriebsbedingungen typisch: PVA: 7 kg; modifiziertes Acrylat (flüssig 25%): 7 kg; Wachs: 0,4 kg; Menge an Schlichteflotte: 100 l; Walzendruck: 20kN; Beschlichtungsgeschwindigkeit: 100m/min
(2) Die Berechnung erfolgt auf der Grundlage einer jährlichen Verarbeitungsmenge von 4000 t Kettgarn

Tabelle 4.4: CSB-Reduktion durch den Ersatz von herkömmlichen durch alternative Schlichtemittelrezepturen auf Basis von Polyacrylaten

Verlagerungseffekte

Die Anwendung von Schlichtemitteln mit höherer biologischer Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit führt zu einer erhöhten, zu entsorgenden Schlammmenge [179, UBA, 2001]. Dieser Schlamm kann aufgebläht und fädig sein mit schlechten Absetzeigenschaften.

Anwendbarkeit

Obwohl der Einsatz von optimierten Schlichtemittelrezepturen für alle Schlichtereien technisch möglich ist, macht es die weltweit organisierte textile Kette für nicht-integrierte Fabriken und besonders für Lohnveredler schwierig, die vorgelagerten Webereien zu beeinflussen [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

In den meisten Fällen sind biologisch abbaubare/eliminierbare Schlichtemittelkombinationen nicht teurer als solche, die die hohen Anforderungen an die Eliminationsrate (>80% nach 7 Tagen gemäß OECD-Test 302 B) erfüllen [179, UBA, 2001].

In der nachfolgenden Tabelle sind detaillierte Angaben gemacht, besonders für den Einsatz von alternativen, synthetischen, hoch effizienten Schlichtemitteln auf Basis von Polyacrylaten.

	Herkömmliches Rezept (modifizierte Stärke, Wachs)	**Alternatives Rezept (modifiziertes Polyacrylat, PVA, Wachs) (1)**
Schlichtemittelkosten [EUR/a]	260850	325850
Kettgarnbrüche [Garnbrücke/10^5 Schuss]	5,8	3,0
Einsparungen durch die Reduktion von Garnbrüchen [EUR/a]	-	225000
Gesamte Kostenersparnis [EUR/a](1)	-	160000
Quelle: [179, UBA, 2001] mit Verweis auf "Steidel, 1998" Anmerkungen: (1) die Kostenersparnis ist für eine typische Weberei berechnet mit einer Betriebszeit von 8000 h/a (100 Webmaschinen mit 310 Umdrehungen /min)		

Tabelle 4.5: Vergleich zwischen herkömmlichen und hoch effizienten Schlichtemitteln

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Grundsätzlich werden die Forderung zur Minimierung der abgeleiteten CSB-Frachten und das zunehmende Umweltbewusstsein (siehe auch EU Öko-Label) als die wichtigsten Gründe für die Auswahl von biologisch abbaubaren/eliminierbaren Schlichtemitteln angesehen [179, UBA, 2001].

Die Auswahl von biologisch abbaubaren/eliminierbaren Schlichtemitteln wird auch durch Initiativen auf europäischer Ebene, wie das EU Öko-Label, OSPAR etc. bestärkt.

Außerdem wird der Ersatz von herkömmlichen durch hoch effiziente Schlichtemittelrezepturen durch ökonomische Betrachtungen der Webereien hervorgerufen, besonders in Kombination mit Vornetztechniken (siehe Abschnitt 4.2.5), mit denen der Schlichtemittelverbrauch um 1/3 oder sogar mehr reduziert werden kann.

Referenzanlagen

Umweltseitig optimierte Schlichtemittel werden weltweit in großem Umfang in Webereien eingesetzt.

Das deutsche Umweltbundesamt berichtet von einer freiwilligen Initiative von 20 Webereien in der Schweiz. Es sind sieben unterschiedliche bioeliminierbare Schlichtemittelformulierungen entwickelt worden (siehe auch Abbildung 4.3), die derzeit im Einsatz sind und die alle verschiedenen Arten von Textilsubstraten und Webtechniken abdecken.
Nach [179, UBA, 2001]basieren sie auf:

- Stärken und Stärkederivaten
- Bestimmte Polyacrylate
- Polyvinylalkohol
- Bestimmte Galactomannane.

Literatur

[51, OSPAR, 1994] P003, P004, P005, P008, P047, [179, UBA, 2001], [18, VITO, 1998], [169, European Commission, 2001], [77, EURATEX, 2000].

4.2.5 Minimierung der Schlichteauflage durch das Vornetzen der Kettgarne

Beschreibung

Es ist bekannt, dass bei Betrieben, die Baumwolle veredeln, der Entschlichtungsprozess mit 50 bis 70 % zum Gesamt-CSB-Eintrag in das Abwasser beiträgt. Die Minimierung des Beschlichtungsgrades auf dem Kettgarn bei der Gewebeherstellung ist eine der effektivsten Umweltschutzmaßnahmen zur Verringerung der durch Schlichtemittel eingetragenen organischen Last.

Die Online-Messung/Regelung des Beschlichtungsgrades und die Vornetztechnik sind derzeit verfügbare Verfahren.

Bei der Vornetztechnik wird das Kettgarn vor dem Schlichtprozess durch heißes Wasser geführt. Das Kettgarn wird in das heiße Wasser eingetaucht (ein zusätzlicher Sprühauftrag ist möglich). Anschließend wird vor dem eigentlichen Schlichtprozess überschüssiges Wasser durch eine Quetschwalze entfernt. Auch Systeme mit zwei Tauchbädern und zwei Quetschwalzen werden eingesetzt.

Das Ergebnis des Vornetzens ist ein homogenerer Schlichteffekt, eine erhöhte Klebkraft der Schlichte und eine geringere Haarigkeit des Garns. Aus Laborversuchen kann abgeleitet werden, dass ein geringerer Gehalt an “Kern-Beschlichtung” erfolgt. Dadurch kann der Beschlichtungsgrad, ohne dass der Webnutzeffekt negativ beeinflusst wird, gesenkt werden. In einigen Fällen konnte sogar eine Erhöhung des Webnutzeffektes festgestellt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Wird der Beschlichtungsgrad verringert, gelangt eine geringere Menge an Schlichtemitteln aus der Vorbehandlung in das Abwasser. Dies hat unmittelbar positive Effekte auf die Organiklast des Gesamtabwassers.

Betriebsdaten

In Abhängigkeit von der Ketteinstellung und dem Garnmaterial (z.B. Garnfeinheit, Garnsorten in Fasermischungen) ist es möglich, den Beschlichtungsgrad um 20 - 50 % zu reduzieren.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Vornetzen ist in der Praxis mit allen Baumwollgarnen und Mischungen von Baumwolle/PES und Viskose geprüft worden. Die besten Resultate wurden mit mittleren bis groben Garntitern erhalten. Die Anwendbarkeit ist für Ringspinngarne wie auch OE-Garne gegeben. Die Kettbäume sollten eine Kettlänge von 5000 m (besser >10000 m) aufweisen. Für Kleinpartien (<5000 m) ist die Technik nicht anwendbar, da der Beschlichtungsgrad nicht ausreichend geregelt werden kann. Dies ist oftmals bei garngefärbter Ware der Fall.

Was die leistungsfähige Messung und Regelung der hohen Feuchtegehalte anbelangt und die damit im Zusammenhang stehende Einstellung des Vornetztroges, können technische Probleme auftreten [281, Belgium, 2002].

Bestehende Schlichtmaschinen mit zwei Schlichtetrögen können umgebaut/aufgerüstet werden indem der erste Trog für das Vornetzen verwendet wird und der zweite für den Schlichtprozess.

Ein hoher Anteil der in Europa veredelten Baumwollware wird aus Nicht-EU-Ländern importiert (z.B. Indien), wo diese Technik bis jetzt nicht weit verbreitet ist. Damit wird aus praktischer Sicht deutlich, dass diese Umweltschutzmaßnahme leichter und schneller in integrierten Betrieben eingeführt werden kann als bei Lohnveredlungsbetrieben.

Wirtschaftliche Aspekte

Die zusätzlichen Kosten für ein Schlichtaggregat mit Vornetztrog betragen ca. 25000 – 75000 EUR. Die Betriebskosten sind nur unbedeutend höher, da die zusätzlichen Kosten für das Vornetzwasser durch einen verringerten Schlichtemitttelverbrauch kompensiert werden.

Beim direkten Vergleich zwischen dem Schlichten mit und ohne Vornetzen (Betriebsdaten einer italienischen Weberei) resultiert eine Kostenersparnis von ca. 27 %. Die Schlichtmaschinengeschwindigkeit konnte um 22 % erhöht werden, der Webnutzeffekt stieg um ca. 0,2 % an [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Einsparungen beim Schlichtemittelverbrauch, die Steigerung des Webnutzeffektes und die Verringerung der Abwasserfracht (Einsparungen bei den Abwasserkosten) sind die Beweggründe für die Einführung der Vornetztechnik.

Referenzanlagen

Weltweit wurden etwa 100 Vornetztröge durch Benninger Zell GmbH, D-Zell verkauft. Ca. 60 Vornetztröge der Deutsche Babcock Moenus Textilmaschinen AG, D-Mönchengladbach sind in 40 Betrieben installiert. Ein weiterer Lieferant von Vornetzsystemen ist die Karl Mayer Textilmaschinenfabrik GmbH, D-Obertshausen [179, UBA, 2001].

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.2.6 Verringerte Schlichtemittelauflage durch Kompaktspinnen

Beschreibung

Beim konventionellen Ringspinnen wird nach dem Streckwerk ein so genanntes Spinndreieck ausgebildet. Beim Durchlaufen des Spinndreiecks erfolgt keine Verfestigung der Garne durch Drehung. Fadenbrüche und unerwünschte Garnhaarigkeiten treten auf. Beim Kompaktspinnen werden die Fasersträne nach dem Streckwerk mit Hilfe einer pneumatischen Einrichtung (Anwendung von Unterdruck) verdichtet [179, UBA,

2001] mit Verweis auf "Artzt, 1995". Man erreicht dadurch eine verbesserte Garnqualität (erhöhte Garnfestigkeit und Garndehnung, verringerte Haarigkeit und Abriebneigung).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Im Vergleich zu herkömmlichen Ringspinngarnen weisen Kompaktspinngarne bessere Laufeigenschaften und weniger Garnbrüche beim Weben auf, auch wenn die Schlichteauflage bis zu 50 % reduziert wird. Dies führt zu einer beachtlichen Reduzierung der Abwasserbelastung beim Entschlichten. Aufgrund der verringerten Haarigkeit kann auf das Paraffinieren der Garne verzichtet werden [179, UBA, 2001].

Betriebsdaten
Es standen keine Informationen zur Verfügung.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren ist für reine Baumwollgarne erprobt. Es muss berücksichtigt werden, dass sich das Erscheinungsbild und die technologischen Eigenschaften der Kompaktspinngarne (und somit auch der daraus hergestellten Flächengebilde) von den herkömmlichen Ringspinngarnen unterscheidet. Die geringere Haarigkeit der Garne ist bei Strick-Garnen unerwünscht.

Der Umbau bestehender Spinnmaschinen ist zum Teil möglich [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten bei der Garnherstellung können teilweise oder vollständig durch Kosteneinsparungen in der Weberei aufgrund eines höheren Webnutzeffektes und reduzierten Schlichteauftrages kompensiert werden. Kosteneinsparungen in Textilveredlungsbetrieben werden erwartet (z.B. geringere Abwassergebühren aufgrund des geringeren Schlichtemittelaufkommens).

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die wesentlichen Gründe für eine Installation von Kompaktspinnanlagen sind eine verbesserte Garnqualität und die Möglichkeit neue Effekte/Designs zu entwerfen.

Referenzanlagen

Zurzeit sind - hauptsächlich in Italien – ca. 250000 Spindeln installiert ("ITV, 2001").

Hersteller von Kompaktspinnmaschinen sind:
- Rieter Textile Systems, CH-Winterthur
- Zinser Textilmaschinen, D-Ebersbach
- Spindelfabrik Süssen, D-Süssen

Literatur

[77, EURATEX, 2000], [179, UBA, 2001]

4.2.7 Minimierung von chlororganischen Ektoparasitiziden in der Rohwolle durch Substitution

Beschreibung

Chlororganische Ektoparasitizide werden noch immer, ob legal oder illegal, in bestimmten Ländern zur Behandlung von Schafen eingesetzt. Die Organochlorverbindungen (OCs) sind umwelttoxisch, persistent und bioakkumulativ. Es ist mit Langzeitwirkungen zu rechnen, sodass sie zu den gefährlichsten Ektoparasitiziden, die auf der Wollfaser vorhanden sein können, gezählt werden müssen. Bei einigen OCs wird zudem eine hormonaktive Wirkung vermutet.

OCs werden in den wichtigsten wollproduzierenden und -exportierenden Ländern nicht verwendet. Wolle aus diesen Ländern können jedoch Spurenverunreinigungen an OCs aufweisen, die auf Hintergrundbelastungen zurückzuführen sind. Untergeordnete Wolllieferanten, die auf OCs nicht verzichten, schließen die Länder Argentinien, Tschechien, Frankreich, Spanien, Türkei und die früheren sowjetischen Staaten ein. Gegenwärtig stellt das Ursprungsland die glaubwürdigste Richtschnur für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von OC-Pestizid-Rückständen dar.

Eine Reihe von Organisationen führt Informationslisten zum Pestizidgehalt von Rohwolle und gewaschener Wolle. Um zu vermeiden, dass Wolle mit dem Verdacht auf OC-Rückstände verarbeitet wird, können, wenn keine Analysenzertifikate vom Besitzer der Wolle vorliegen, diese Informationen herangezogen werden. Auf diese Weise wird der Markt für kontaminierte Wolle unterhöhlt und diejenigen Wollproduzenten, die noch immer OCs verwenden, werden zukünftig darauf verzichten. Wenn keine Informationen vorliegen, sollten Muster auf ihren Pestizidgehalt untersucht werden; allerdings sind damit höhere Kosten für den Hersteller verbunden.

In den Wollfärbereien wird durch die Rohwollwäsche ein Großteil der in der Rohwolle vorhandenen OCs entfernt, da diese Verbindungen zusammen mit dem Wollfett in den Abfall- und Abwasserpfad der Rohwollwäsche gelangen (siehe Abschnitte 2.3.1.2 und 3.2.1). Gewaschene Wolle enthält damit weniger als 10 % der auf der Rohwolle vorhandenen Pestizidlast.

Bei Wolle, die bis zu einem minimalen Restfettgehalt gewaschen wird, kann von den geringsten OC-Gehalten ausgegangen werden. Es gibt jedoch in der Praxis Grenzen bei der Effizienz der Rohwollwäsche und in einigen Fällen ist ein Restgehalt an Lanolin erwünscht um die nachfolgende mechanische Verarbeitung zu erleichtern. Gewaschene Wolle mit einem Rest-Wollfettanteil zwischen 0,4 und 1,0 % wird im Allgemeinen als optimal angesehen. Bei Fasern mit einem Restgehalt an Wollfett von mehr als 1 % ist nicht davon auszugehen, dass sie wirksam gewaschen wurden. Der Hersteller sollte diese Ware vermeiden, auch wenn sie nur zu kleinen Anteilen in Mischungen eingesetzt wird, es sei denn der Pestizidgehalt kann über eine Analyse bestätigt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Emissionen von OCs im Abwasser von Rohwollwäschereien und Färbe- und Veredlungsprozessen sowie von Abwasserbehandlungsanlagen, in die Textilabwasser eingeleitet wird, werden vermindert. Ebenso wird die Konzentration an OCs in Oberflächengewässern, in die behandeltes Abwasser eingeleitet wird, gesenkt und es ist anzunehmen, dass auch die Konzentrationen im Klärschlamm abnehmen werden.

Die Leistungsfähigkeit von Kontrollmaßnahmen kann am folgenden Beispiel aus Großbritannien beurteilt werden. In den Fluss Calder in West Yorkshire werden behandelte Textilabwasser aus der Abwasserbehandlungsanlage in Dewsbury Sewage eingeleitet. Diese Anlage erhält Abwasser von 10 Textilveredlungsfirmen, die Wollfasern für Teppiche verarbeiten, zwei Rohwollwäschern und einem fellverarbeitenden Betrieb. Der Fluss wird regelmäßig hinsichtlich der Einhaltung der EU Umweltqualitätsstandards überprüft.

Tabelle 4.6 gibt die Konzentrationen [ng/l] im Flusswasser unterhalb der Abwasserbehandlungsanlage wieder, die von der Regulierungsbehörde (Environment Agency) in dem Zweijahreszeitraum vor Juni 2000 bekannt gegeben wurden. Die Daten zeigen, dass die von der Textilindustrie in diesem Einzugsgebiet angewandten

Maßnahmen ausreichen, um die OC-Emissionen auf Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen zu senken und die EU- Umweltqualitätsstandards einzuhalten.

	Gamma HCH (1)	Aldrin	Dieldrin	Endrin	DDT (2)
EU Umweltqualitätsstandard Standard [ng/l]	100	10	10	5	25
Bestimmungsgrenze [ng/l]	1,0	2,0	3,0	2,0	5,0
Gesamtzahl an Proben (analysiert in den 2 Jahren vor Juni 2000)	27	24	27	27	23
Anzahl der Proben > Bestimmungsgrenze	19	0	2	0	23
Größter bestimmter Wert [ng/l]	61	--	6,0	--	--
Kleinster bestimmter Wert [ng/l]	3,0	--	4,0	--	--
Mittelwert (3) [ng/l]	16,4	--	5,0	--	--
Anzahl der Proben < Bestimmungsgrenze	8	24	25	27	23
Anzahl der Proben größer als EQS	0	0	0	0	0

Quelle: [32, ENco, 2001]
Anmerkung:(1) Der Gehalt an Alpha and Beta HCH wurde bei allen Proben zu <1 ng/l bestimmt.
(2) Summe aus op- und pp- DDT
(3) Diese Werte berücksichtigen alle Ergebnisse, die kleiner als die Bestimmungsgrenze waren (BG). Wenn alle Ergebnisse berücksichtigt werden und die Hälfte der BG für die Werte < BG angenommen wird, würde der Mittelwert 11,7 für gamma HCH und 1,7 für Dieldrin annehmen.

Tabelle 4.6: Gehalt an chlororganischen Pestiziden im Fluss Calder unterhalb der Abwasserbehandlungsanlage von Dewsbury (GB). Die Daten stammen aus den 2 Jahren vor Juni 2000

Betriebsdaten

Das Auftreten von OCs im Abwasser der Betriebe hängt von den verarbeiteten Fasermischungen ab und ist deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr uneinheitlich. In der Mehrzahl der Fälle wird die Konzentration unterhalb einer vertrauenswürdigen Bestimmungsgrenze liegen. Es ist aus diesem Grund unwahrscheinlich, dass über Analysen von betrieblichen Abwässern eine realistische Abschätzung der Einträge erfolgen kann. Die Überwachung der Rohware auf Anwesenheit von OCs würde eine den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechende Methode zur Charakterisierung des Inputs und damit auch den Outputs über das Prozessabwasser darstellen.

Gegenwärtig ist es nicht machbar, einzelne kleine Partien zu überprüfen. Es sind jedoch aus einer Reihe von Quellen Angaben zum durchschnittlichen OC-Gehalt von Wolle mit verschiedener Provenienz erhältlich. Um zu verhindern, dass möglicherweise kontaminierte Wolle verarbeitet wird, sollten die Hersteller die in diesen Daten enthaltenen Trends überwachen.

Verlagerungseffekte

Positive Auswirkungen auf alle Medien werden erwartet.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann bei allen Herstellern, die ihre Rohware selbst einkaufen und bei Firmen, die im Lohn waschen, in Kooperation mit deren Kunden eingeführt werden.

Allerdings sind für Betriebe, die entsprechende Geschäftsbeziehungen aufgeben müssen, gleiche Wettbewerbsbedingungen sicherzustellen. Zum Beispiel könnten die Maßnahmen EU-einheitlich übernommen und umgesetzt werden.

Betriebe in Großbritannien minimieren gegenwärtig den Eintrag an chlororganischen Verbindungen, von denen man weiß, dass sie bei bestimmtem Ursprung der Rohwolle vorhanden sein können. Sie kaufen Rohwolle nur aus ausgewählten Quellen zu. Wenn die Quelle verdächtig erscheint, wird ein Zertifikat angefordert. Diese Strategie hat sich insbesondere bei Betrieben, die ihr Rohmaterial selbst einkaufen, als erfolgreich herausgestellt. Aber auch Betriebe, die im Lohn arbeiten, können die Qualität ihrer eingehenden Rohstoffe beeinflussen, wenn sie Daten von den Zulieferern erfragen.

Wirtschaftliche Aspekte

Der Ersatz einer Zuliefererquelle durch eine andere auf der Grundlage des unterschiedlichen Pestizidgehaltes kann große Kosten bei der Industrie verursachen. Um im betriebswirtschaftlichen Sinne gewinnbringend zu arbeiten, muss diese wichtige Entscheidung wohl abgewogen sein und zudem eine Wolle mit der technisch richtigen Spezifikation (Faserdurchmesser und –länge, Farbe, etc.) zum günstigsten Preis eingekauft werden.

Für den Handel und den verarbeitenden Betrieb würden die Kosten für die Probenahme und Analyse bei der oben genannte 10 Tonnen-Partie ca. 200 EUR oder 0,02 EUR/kg betragen. Möglicherweise würden bei Wollpartien, deren Testergebnisse über dem Grenzwert liegen, teure logistische Probleme entstehen. Der Importeur könnte diese Probleme lösen, wenn er entsprechende Vertragsbedingungen formuliert und die Wolle vor dem Export bereits im Ursprungsland testen lässt. Eine qualitätsgesicherte Probenahme, Analyse und Zertifizierung ist unabdingbar.

Wenn dieses Verfahren davor abschreckt, OCs zur Behandlung von Schafen in wollproduzierenden Ländern einzusetzen, werden die Kosten zukünftig eventuell gänzlich vermieden und es ist anzunehmen, dass zunehmend weniger Quellen mit OCs kontaminierte Wolle produzieren.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die treibende Kraft ist die Vermeidung von Schadstoffeinträgen in das Wasser und von Langzeiteffekten sowie eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass der Schlamm sicher auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden kann. Zudem wird eine Verminderung von OCs im Wollfett erreicht.

Referenzanlagen

Um die OC-Emissionen unter Kontrolle zu halten, beschaffen und verarbeiten Rohwollwäscher und Wollfärber in Großbritannien bereits nur bestimmte Wollsorten.

CSIRO in Australien fördert Zertifizierungssysteme, damit die europäischen Verarbeiter beim Einkauf australischer Wolle mehr Vertrauen entwickeln.

Literatur

[32, ENco, 2001], [187, INTERLAINE, 1999], [97, CSIRO, 2000], [202, Ian M. Russel, 2000].

4.2.8 Minimierung von Ektoparasitiziden auf Basis von Organophosphaten und synthetischen Pyrethroiden in der Rohwolle durch Substitution

Beschreibung

Bei anderen Verbindungen wie den OPs and SPs, die rechtskonform bei der Tierhaltung eingesetzt werden, ist im Vergleich zu den OCcs eine Substitution schwieriger zu bewerkstelligen. Das Auftreten von OP und SP-Pestiziden im Abwasser der Betriebe hängt von den zu einer bestimmten Zeit verarbeiteten Fasermischungen ab und ist damit mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr uneinheitlich. Die Konzentrationen im Abwasser können unterhalb der analytischen Vertrauensgrenze liegen. Die Überwachung der Rohware auf Anwesenheit von OPs und SPs würde eine den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechende Methode darstellen, um den Input und damit auch den Output über das Prozessabwasser zu charakterisieren.

Es ist bekannt, dass Wolle von einigen weniger bedeutenden Quellen im wesentlichen keine OP- und SP-Rückstände enthält, da in diesen Ländern diese Stoffe nicht verfügbar sind oder aufgrund der klimatischen Verhältnisse oder den örtlichen Gewohnheiten OPs und SPs nicht zur Anwendung kommen. Es sind allerdings nur geringe Fasermengen aus diesen Quellen verfügbar und die Möglichkeiten einer Produktionserhöhung zur Befriedigung des Weltmarktes sind begrenzt. Eine umfassende Substitution unter Verwendung von Wolle mit diesen Provenienzen ist daher nicht zu erreichen.

In den wichtigsten wollproduzierenden Ländern haben die für die Wollproduktion und den Wollvertrieb verantwortlichen Stellen erkannt, dass es wichtig ist, die OP- und SP-Rückstände durch eine gute Führung der Schafherden, kontrollierte Anwendungsbedingungen und durch die Einhaltung von empfohlenen Wartezeiten zwischen der Behandlung der Schafe und der Schafschur, zu minimieren. Zur Zeit der Berichterstattung führten Kooperationsprogramme mit den führenden wollproduzierenden Ländern zu einer schrittweisen Verminderung der mittleren OP- und SP-Gehalte in der Wolle. Die Industrie verfolgt diese Strategie weiter, sodass mit der Zeit Wollpartien mit geringem Pestizidgehalt umfassend verfügbar sein werden. Eventuell wird diese Vorgehensweise durch die Ausstellung von Zertifikaten unterstützt.

Die Hersteller sollten die Entwicklungen hinsichtlich gering belasteter Wolle durch den kontinuierlichen Dialog mit den bedeutenden Produktionsländern unterstützen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Emissionen von OCs im Abwasser von Rohwollwäschereien und Färbe- und Veredlungsprozessen sowie von Abwasserbehandlungsanlagen, in die Textilabwasser eingeleitet wird, werden vermindert. Ebenso wird die Konzentration an OCs in Oberflächengewässern, in die behandeltes Abwasser eingeleitet wird, gesenkt und es ist anzunehmen, dass auch die Konzentrationen im Klärschlamm abnehmen.

Betriebsdaten

Gegenwärtig findet keine umfassende Trennung der Wolle auf Grundlage ihres Gehaltes an OPs und SPs statt. Zum Zeitpunkt der Berichterstattung gab es keine unmittelbaren betrieblichen Erfahrungen [32, ENco, 2001]. Allerdings haben diejenigen Industriezweige, die über Handelsorganisationen und Wollvermarktungsgremien tätig werden, die wollproduzierende Industrie in den wichtigsten Ursprungsländern dahingehend beeinflusst, dass vor Ort Pestizid-Minderungsprogramme aufgestellt wurden, die Schritt für Schritt die durchschnittliche Konzentration in der Schurwolle vermindern.

Gegenwärtig wird zum Beispiel von CSIRO Textile and Fibre Technology in Australien ein Programm zur Zertifizierung von gering belasteter Wolle gefördert.
Um eine Verringerung der mittleren Konzentration in der Schurwolle zu erreichen, sind beträchtliche Ressourcen notwendig. Die Leistungsfähigkeit der Strategie kann jedoch durch den Verweis auf Daten zum durchschnittlichen OP und SP-Gehalt von australischer und neuseeländischer Schurwolle, die in den letzten Jahren erhoben wurden, aufgezeigt werden (siehe untenstehende Abbildungen).

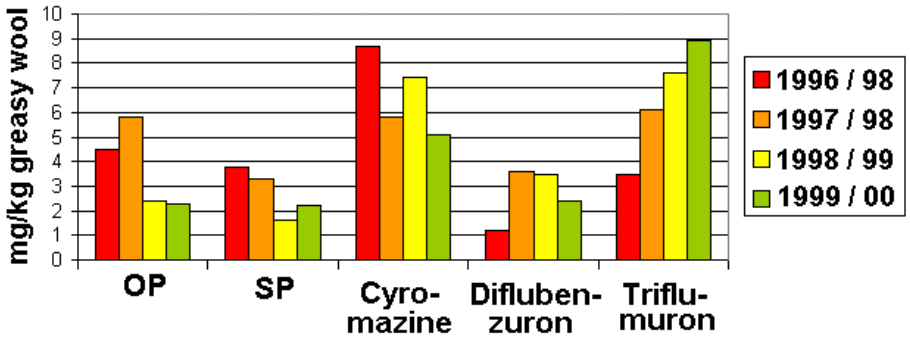


Abbildung 4.4: Rückstände auf australischer Schurwolle (von 1996 bis 1999)
[202, Ian M. Russel, 2000]
greasy wool = Rohwolle

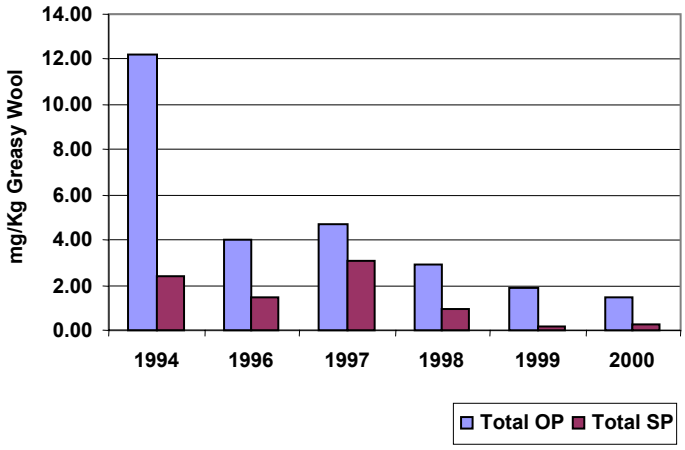


Abbildung 4.5: Durchschnittliche Pestizidgehalte in neuseeländischer Rohwolle (von 1994 bis 2000) [32, ENco, 2001]
greasy wool = Rohwolle; Total OP = Gesamtgehalt an OP; Total SP = Gesamtgehalt an SP

Verlagerungseffekte

Es wird mit positiven Auswirkungen auf alle Medien gerechnet.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann bei allen Herstellern, die ihre Rohware selbst einkaufen, und bei Firmen, die im Lohn arbeiten, in Kooperation mit deren Kunden eingeführt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Der Wollpreis hat einen entscheidenden Einfluss auf die gesamte Wirtschaftlichkeit bei der Garnproduktion. Garnhersteller (sowohl Spinnereien, die das Garn weiterverkaufen, als auch integrierte Betriebe) wählen die Wolle nach den Kosten und ihrer technischen Merkmalen aus. Um im betriebswirtschaftlichen Sinne gewinnbringend zu arbeiten, muss diese wichtige Entscheidung wohl abgewogen sein und zudem eine Wolle mit der technisch richtigen Spezifikation (Faserdurchmesser und –länge, Farbe, etc.) zum günstigsten Preis eingekauft werden [32, ENco, 2001].

Literatur

[32, ENco, 2001], [97, CSIRO, 2000], [202, Ian M. Russel, 2000].

4.3 Auswahl/Substitution von chemischen Einsatzstoffen

4.3.1 Auswahl von Textilfarbstoffen und Textilhilfsmitteln nach ihrer Abwasserrelevanz

Beschreibung

In den vergangenen 15 Jahren sind verschiedene Ansätze zur ökotoxikologischen Bewertung und Klassifizierung entwickelt worden. Diese beinhalten die Niederländische Allgemeine Bewertungsmethodik (RIZA-Konzept), das SCORE-System in Dänemark, das BEWAG-Modell in der Schweiz und das von TEGEWA-Konzept, das in Deutschland in Zusammenarbeit von Industrie und Behörden entwickelt wurde.

Drei von diesen Ansätzen — das TEGEWA-Konzept, das SCORE-System und die Niederländische Allgemeine Bewertungsmethodik — sind von den deutschen, dänischen und niederländischen TWG-Mitgliedern als

Techniken vorgeschlagen worden, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind. Alle diese drei Methoden sind in Kapitel 13 beschrieben (Extrakte der vorgelegten Dokumente).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Alle drei Quellen betrachten die vorgeschlagenen Ansätze als hilfreiche Instrumente, die es dem Anwender ermöglichen, die Textilfarbstoffe und Hilfsmittel nach ökotoxikologischen Aspekten auszuwählen. Indirekte Vorteile für die Wasserqualität werden deshalb erwartet, gleichwohl sie schwierig zu quantifizieren/evaluieren sind.

Nach den Angaben von TEGEWA hat die Einführung der Methodik in Deutschland im Jahre 1998 zu einer Reduktion des Verbrauchs an Klasse III-Produkten (Produkte mit hoher Abwasserrelevanz nach dem TEGEWA-Klassifikationssystem) geführt. Dies wird in der nachfolgenden Tabelle gezeigt.

	Anzahl				Absolute Mengen [t/a]				Mengenanteile [%]			
	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
Klasse I	2821	3020	3242	3164	98446	105983	102578	104406	63	67	75	77
Klasse II	1499	1485	1358	1258	29972	29422	23321	22103	19	18	17	16
Klasse III	460	417	358	297	27574	23830	10231	9206	18	15	8	7
Summe	**4780**	**4922**	**4958**	**4719**	**155992**	**159235**	**136130**	**135715**	**100**	**100**	**100**	**100**

Tabelle 4.7: In Deutschland von 1997 bis 2000 verkaufte Textilhilfsmittel; Anzahl, Menge und Anteil der Textilhilfsmittel an den Klassen 1, II und III - nach TEGEWA
[179, UBA, 2001]

Verlagerungseffekte

Nach beiden Quellen sind voraussichtlich keine Verlagerungseffekte zu erwarten.

- Die EU/OSPAR haben Kriterien für die Auswahl und Priorisierung von Chemikalien vorgegeben. Die Schlussfolgerungen der EU/OSPAR-Kriterien dürften nicht in vollem Einklang mit den anhand der vorgeschlagenen Klassifikationssysteme abgeleiteten Schlussfolgerungen stehen.
- Die Gefährdungsbewertung betrachtet nur die produktspezifischen Eigenschaften und nicht das tatsächliche Risiko oder die gesamte Abwasserfracht. Die Unterscheidung zwischen Gefährlichkeit und Risiko ist entscheidend. Das Risiko ist eine Funktion von Gefährlichkeit und Exposition. Wenn einer dieser Faktoren Null ist, ist auch das Risiko Null. Umgekehrt kann ein wenig gefährliches Produkt ein höheres Risiko verursachen als ein gefährlicheres Produkt, wenn die Exposition hoch ist (z.B. Menge, Häufigkeit des Einsatzes, Ausziehgrad etc.). Gefährlichkeit und Exposition sind die integrierten Teile einer Risikobewertung (die bei der EU-Politik Berücksichtigung finden). Eine korrekte Auswertung der Überwachung von Risiken durch den Chemikalieneinsatz kann nur durch die Durchführung einer Risikobewertung erreicht werden [102, ETAD, 2001].
- Es ist wichtig, dass die einzelnen Schritte des Prozesses und die Informationen für die Zuordnung eines Produktes zu einer gegebenen Gefährlichkeitsklasse transparent bleibt, um eine kritische Beurteilung der Ergebnisse durch die Anwender (sowohl Industrie als auch Behörden) möglich ist.

Anwendbarkeit

Vom Standpunkt des Anwenders/Textilveredlers aus erfordert die Einführung des TEGEWA-Konzeptes keinen besonderen Einsatz, da die Chemikalienhersteller die Produkte klassifizieren.

Im Gegensatz dazu erfordert die Einführung des dänischen SCORE-Systems, dass die Behörden und die Firmen die notwendige Arbeitszeit zum Ingangsetzen des Systems aufbringen. Sobald eine Firma sich dem System angeschlossen hat, sind jährlich ungefähr 25-50 Mannstunden zur Aufrechterhaltung des Systems erforderlich [192, Danish EPA, 2001].

Die breite Anwendung von solcher Art Instrumente auf europäischem Niveau hängt vom Ausmaß der Akzeptanz der Methodik durch die beteiligten Partner ab (z.B. Industrie und nationale Behörden).

Wirtschaftliche Aspekte

Nach den vorliegenden Quellen sind in Deutschland und in Dänemark, wo die zwei vorgeschlagenen Klassifizierungssysteme bereits im Einsatz sind, keine großen wirtschaftlichen Probleme aufgetreten.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Behördenanforderung [192, Danish EPA, 2001].

Referenzanlagen

Das TEGEWA-Konzept ist in Deutschland seit 1998 im Einsatz, während die Einführung des SCORE-Systems Bestandteil der Umweltgenehmigungen für die Begleitungs- und Textilindustrie in Ringkjobing in Dänemark ist.

Literatur

[192, Danish EPA, 2001], [37, TEGEWA, 2000], [179, UBA, 2001] mit Verweis auf:

"Lepper, 1996"
Lepper, P.; Schönberger, H.
Konzipierung eines Verfahrens zur Erfassung und Klassifizierung von Textilhilfsmitteln
Abschlussbericht FKZ 10901210 zu einem Forschungsvorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes (1996) - nicht veröffentlicht

"TEGEWA, 1998"
Noll, L.; Reetz, H.
Gewässerökologisch orientierte Klassifizierung von Textilhilfsmitteln
Melliand Textilberichte 81 (2000) 633-635

"TVI-Verband, 1997"
Verband der deutschen Textilveredlungsindustrie, TVI-Verband, D-Eschborn
Offizielle und veröffentlichte Selbstverpflichtung für die Klassifizierung der Textilhilfsmittel nach ihrer Abwasserrelevanz vom 27.11.1997 (1997)

4.3.2 Emissionsfaktorenkonzept (Abgasemissionen)

Beschreibung

Das Emissionsfaktorenkonzept gilt für die Emissionen von flüchtigem organischem Kohlenstoff und gefährlichen Substanzen, die im Abgas der Prozesse Thermofixieren, Thermosolieren sowie Appretieren und Fixieren von Ausrüstungsmittel vorhanden sein können. Das Konzept wurde in Deutschland in Zusammenarbeit zwischen Behörden auf Bundes- und Landesebene, dem Gesamtverband der Deutschen Textilveredlungsindustrie (TVI-Verband) und dem TEGEWA- Verband entwickelt "LAI, 1997".

Das grundlegende Prinzip des Konzeptes ist die Tatsache, dass sich in den meisten Fällen die Emissionen von einzelnen Komponenten in den Hilfsmittelzubereitungen additiv verhalten. Damit kann das Emissionspotenzial jedes Rezeptes auf Basis der Emissionsfaktoren für die einzelnen in der Formulierung vorhandenen Substanzen errechnet werden (für bestimmte Substanzen sind die Zusammenhänge zwischen den Emissionen und Prozessparametern allerdings komplexerer Natur).

Man unterscheidet zwischen dem
- Substanzemissionsfaktor und
- dem warenbezogenen Emissionsfaktor.

Wie bereits oben in Abschnitt 3.3.3.5.6 beschrieben, wird der *Substanzemissionsfaktor* (fc oder fs) als die Menge an organischen oder anorganischen Substanzen (in Gramm) definiert, welche unter definierten Prozessbedingungen (Verweilzeit, Temperatur, Art des Substrates) von einem kg Textilhilfsmittel emittiert werden können. Man unterscheidet zwei Arten von Substanzemissionsfaktoren: 1) fc, gibt die gesamte Emission an organischen Substanzen ausgedrückt als Gesamt-C an; 2) fs gibt die Emissionen an. die von bestimmten in der Zubereitung vorhandenen toxischen oder krebserregenden organischen Substanzen oder anorganischen Substanzen wie zum Beispiel Ammoniak oder Chlorwasserstoff, etc. ausgehen.

In Deutschland, wo das Verfahren weit verbreitet ist, werden dem Veredlungsbetrieb die Substanzemissionsfaktoren in Ergänzung zum Sicherheitsdatenblatt vom Textilhilfsmittelhersteller zur Verfügung gestellt. Die Faktoren werden messtechnisch ermittelt oder durch Analogieschlüsse berechnet (nach dem TEGEWA-Leitfaden zur Berechnung von Substanzemissionsfaktoren) [287, Germany, 2002].

Der *warenbezogene Emissionsfaktor* (WFc oder WFs) wird definiert als die Menge an organischen oder anorganischen Substanzen in Gramm, die bei einem Veredlungsprozess unter definierten Prozessbedingungen (Verweilzeit, Verweiltemperatur und Art des Substrates) von einem kg Ware, die mit dem gegebenen Textilhilfsmittel behandelt wurde, emittiert werden können. Der warenbezogene Emissionsfaktor kann auf Basis der Emissionsfaktoren (fc oder fs) der einzelnen in der Zubereitung bzw. dem Rezept enthaltenen Komponenten, deren Konzentration in der Flotte (FK) und der Flottenaufnahme berechnet werden. Ein Beispiel zur Berechnung des warenbezogenen Emissionsfaktors wird in Tabelle 3.44 gegeben.

Die berechneten warenbezogenen Emissionsfaktoren WFc/s können mit den Grenzwerten verglichen werden, die von den Umweltbehörden festgelegt (mit Verweis auf ein normiertes Luft/Waren-Verhältnis von 20 m^3 Luft/kg Textil).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Das Konzept kann als System, das die Abgasemissionen in der Textilveredlung überwacht und verringert, angesehen werden. Der Substanzemissionsfaktor ermöglicht es, auf Basis der Emissionsfaktoren der einzelnen Komponenten die Emissionen eines vorgegebenen Rezeptes vorauszuberechnen. Somit sind dem Betreiber die Prozessemissionen bereits vor der Durchführung des Prozesses bekannt. Er kann sich damit schon auf der Stufe der Produkt- und Verfahrensentwicklung mit der Minimierung der Emissionen direkt an der Quelle befassen (zum Beispiel über die Verringerung der Hilfsmittelmenge oder durch die Auswahl von Hilfsmitteln mit einem geringeren Emissionspotenzial).

Betriebsdaten

Typische Substanzemissionsfaktoren sind im Anhang IV aufgeführt.

Die Überprüfung der Abgasemissionen der Rezepte/Zubereitungen für die Ausrüstung mit Hilfe der warenbezogenen Emissionsfaktoren sollte regelmäßig (mindestens jährlich) und immer vor dem Einsatz einer neuen Rezeptur oder der Veränderung einer Komponente bei einer bestehenden Rezeptur erfolgen.

Nachfolgend werden die Abgasemissionsdaten dargestellt, die in Deutschland zur Anwendung kommen und aufgrund des Emissionsfaktorenkonzeptes erreichbar sind (bezogen auf ein Luft/Waren-Verhältnis von 20 m^3/kg:
- Schadstoffe z.B. mit toxischen Eigenschaften oder krebsverdächtige Stoffe: <= 0,4 g/kg Textil Gesamtemission (bei einem Massenstrom der Gesamtanlage von 0,10 kg/h oder höher
- krebserregende Substanzen: max. 0,02 g/kg Textil Gesamtemission (bei einem Massenstrom der Gesamtanlage von 2,5 g/h oder höher
- andere organische Substanzen: <= 0,8 g org.-C/kg Textil, Gesamtemission (bei einem Massenstrom der Gesamtanlage von 0,8 kg org.-C/h oder höher.

Alle Substanzen nach Klasse I, 3.1.7 TA Luft, die 500 ppm im Textilhilfsmittel überschreiten, müssen deklariert werden. Zusätzlich sind Angaben zu den Stoffen nach Abschnitt 2.3 TA-Luft (krebserregende Substanzen) zwingend erforderlich, wenn sie 10 ppm überschreiten ("TA-Luft, 1986").

Substanzen oder Zubereitungen, die nach der Richtlinie 67/548/EWG zuletzt geändert durch die Richtlinie 2000/33/EU als krebserregend, mutagen oder reproduktionstoxisch mit den R-Sätzen R45, R46, R49, R60, R61 zu kennzeichnen sind, müssen so kurzfristig wie möglich durch weniger gefährliche Substanzen oder Zubereitungen ersetzt werden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Es muss jedoch aus allgemeiner Sicht heraus beachtet werden, dass die Verwendung von Faktoren den Zugang zu einer Gesamtbetrachtung erschweren, es sei denn, dass alle Faktoren bekannt sind. [281, Belgium, 2002].

Anwendbarkeit

Das Emissionsfaktorenkonzept ist ohne Einschränkungen bei allen Textilveredlungsbetrieben anwendbar, es ist besonders geeignet für Betriebe, die eine chemische Ausrüstung betreiben und Thermosolprozesse durchführen.

Die Vorgehensweise ist in Deutschland, wo das Emissionsfaktorenkonzept behördlich anerkannt ist, weit verbreitet. Für die anderen Staaten hängt die Anwendung des Konzeptes gänzlich davon ab, inwieweit es von den verantwortlichen Stellen auf nationaler Ebene anerkannt wird.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für die Berechnung der Ausrüstungsrezepturen sind vernachlässigbar, weitere Kosten treten nicht auf. Durch die Auswahl geeigneter emissionsarmer Textilhilfsmittel können die Kosten für die Abgasreinigung deutlich gesenkt werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Möglichkeit, die Emissionsrelevanz im Voraus zu berechnen, versetzt den Veredlungsbetrieb in die Lage, Maßnahmen zu ergreifen, um die behördlich festgelegten Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

In Deutschland, wo das Emissionsfaktorenkonzept durch die Umweltbehörden anerkannt ist, ist ein Hauptgrund für die Einführung dieser Vorgehensweise, dass durch die Vorkalkulation auf kostenintensive Emissionsmessungen verzichtet werden kann oder diese zumindest in geringerem Ausmaß notwendig sind.

Referenzanlagen

Viele Betriebe in Deutschland.

Literatur

[179, UBA, 2001].

4.3.3 Ersatz von Alkylphenolethoxylaten (und anderen Tensiden mit gefährlichen Stoffeigenschaften)

Beschreibung

Mehrere Tenside sind aus Umweltgesichtspunkten als bedenklich anzusehen. Sie sind schwer biologisch abbaubar, toxisch (auch ihre Metaboliten) und stellen Substanzen dar, die potenziell endokrin wirksam sind.

Gegenwärtig stehen die Alkylphenolethoxylate (APEO) insbesondere die Nonylphenolethoxilate (NPE) im Mittelpunkt der Diskussion. Diese Verbindungen sind häufig in den Zubereitungen von Waschmitteln und vielen anderen Hilfsmitteln wie zum Beispiel Dispergatoren, Emulgatoren und Schmälzmitteln enthalten.

Es wird angenommen, dass Alkylphenolethoxylate endokrin wirksam sind und die Verweiblichung von männlichen Fischen verursachen. Wichtiger ist jedoch, dass diese Substanzen Metaboliten erzeugen, von denen angenommen wird, dass ihre hormonaktive Wirkung um ein vielfaches höher liegt als bei den Ausgangsprodukten. Die wichtigsten Metaboliten sind Nonylphenol und Octylphenol. Nonylphenol ist als prioritäre gefährliche Substanz unter OSPAR und der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt, was bedeutet, dass diese Substanzen nicht mehr in die Umwelt eingetragen werden dürfen.

Alkylphenolethoxylate können in Zubereitungen die wichtigste Aktivsubstanz darstellen oder nur zu einem geringen Prozentsatz als Additive enthalten sein. In beiden Fällen sind Ersatzprodukte verfügbar. Die wichtigsten Alternativen sind Alkoholethoxylate (AE). Daneben wurden auch andere gut biologisch abbaubare Tenside entwickelt.

Meist sind – auch für andere problematische Tenside – Ersatzprodukte verfügbar, die in Abwasserbehandlungsanlagen gut biologisch abbaubar oder eliminierbar sind und keine toxischen Metaboliten bilden.

Substanzen werden als leicht biologisch abbaubar (“readily biodegradable”) bezeichnet, wenn sie innerhalb von 28 Tagen in den Abbautests nach OECD 301 A-F (Testmethoden auf “ready biodegradability”) die folgenden Abbauraten erreichen:

- für Testmethoden die auf DOC-Analytik (es wird der gelöste organische Kohlenstoff betrachtet) (z.B. OECD Testmethoden 301 A, 301 E): ≥70 % DOC-Abbau
- für Testmethoden die auf Sauerstoffzehrung oder Kohlendioxid-Entwicklung beruhen (z.B. OECD Testmethode 301 B): ≥60 % der theoretisch maximal möglichen Menge.

Substanzen werden als bioleliminierbar bezeichnet, wenn die folgenden Abbauraten erreicht werden:

- OECD Test 302 B, DOC-Abbau ≥70 % in 28 Tagen oder
- OECD Test 302 B, DOC Abbau ≥80 % in 7 Tagen (adaptiertes Inokkulum in der Abwasserbehandlungsanlage, in der die Substanz behandelt wird, muss vorhanden sein)

Der Textilveredlungsbetrieb sollte aufgrund der Angaben des Textilhilfsmittelherstellers im Sicherheitsdatenblatt in der Lage sein, die weniger gefährlichen Produkte auszuwählen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Durch den Einsatz von APEO-freien Hilfsmitteln wird der Gehalt an potenziell toxisch und endokrin wirksamen Substanzen im Vorfluter vermindert. Der Ersatz von Tensiden, die biologisch nicht eliminierbar sind, verbessert zudem das Abbauverhalten des Abwassers in der Abwasserbehandlungsanlage.

Betriebsdaten

Von Betrieben, die ausschließlich APEO-freie Hilfsmittel einsetzen, sind keine verfahrenstechnischen Schwierigkeiten bekannt [32, ENco, 2001].

APEO-freie Waschmittel werden in ähnlichen Mengen eingesetzt wie die herkömmlichen Produkte [180, Spain, 2001].

Andere Quellen (z.B. [187, INTERLAINE, 1999]) berichten, dass AE eine etwas geringere Wascheffizienz aufweisen und deshalb höhere Konzentrationen bzw. Dosiermengen erforderlich sind. Untersuchungen im Bereich der Rohwollwäsche zeigten, dass Betriebe, die Alkylphenolethoxylate einsetzen, im Schnitt 7,6 g Waschmittel pro kg Rohwolle verwenden (Bereich: 4,5 – 15,8 g/kg). Bei Betrieben, die Alkoholethoxylate verwenden, lag der Verbrauch bei durchschnittlich 10,9 g Waschmittel pro kg Rohwolle (Bereich: 3,5 – 20 g/kg).

Verlagerungseffekte

Es entstehen keine nachteiligen Umwelteinwirkungen.

Wenn größere Mengen von nicht abgebauten Tensiden oder von Metaboliten, die noch tensidische Eigenschaften aufweisen, über den Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage in das Gewässer gelangen, kann es zur Schaumbildung kommen. Die Schaumbildung ist jedoch typisch für viele Tenside einschließlich von APEO.

Anwendbarkeit

Die Methode kann in bestehenden Betrieben und neuen Anlagen angewandt werden. Ein Großteil der potenziell gefährlichen Tenside im Abwasser von Textilveredlungsbetrieben hat jedoch "kritische" Tenside, die in Präparationsmitteln bei der Faser/Garnherstellung Anwendung finden, zur Ursache. Hierauf hat der Textilveredlungsbetrieb keinen Einfluss.

Im Falle von APEO sollte erwähnt werden, dass diese Tenside auch in nicht wässrigen Anwendungen (z. B. als Spinnpräparationen beim Trockenspinnverfahren von Viskose für technische Einsatzzwecke) zum Einsatz kommen. In diesen Fällen ist ein Ersatz zwar möglich aber teuer und nicht als vorrangig anzusehen. Die Anwesenheit von APEO kann in diesem Fall als weniger kritisch betrachtet werden, da das Tensid nicht in einen wässrigen Prozessschritt gelangt.

Wirtschaftliche Aspekte

AE sind 20 – 25 % teurer im Vergleich zu APEO. Da sie als weniger effektiv beschrieben werden, können sich die Betriebskosten im Vergleich zu Verfahren mit APEO zusätzlich erhöhen. Allerdings optimieren Betriebe, die von APEO zu AE wechseln, in der Regel den Verbrauch [187, INTERLAINE, 1999].

Nachfolgend wird ein Beispiel eines Rohwollwäsche-Betriebs in Großbritannien gegeben, der 1996 APEO substituierte. Es wurde abgeschätzt, dass die jährlichen Kosten für Waschmittel von 84700 EUR auf 103600 EUR angestiegen sind. Dies entspricht einem Anstieg von 1,09 EUR/t verarbeitete Wolle. In den letzten Jahren fielen die Kosten für APEO erheblich (von 1000 EUR/t (1997/98) auf 700 EUR/t (1999)). Aus diesem Grund kann die Kostensteigerung bei der Verwendung von AE sogar noch höher ausfallen [187, INTERLAINE, 1999].

Im Allgemeinen sind die Kosten für die umweltfreundlicheren Zubereitungen vergleichbar, zum Teil können die Kosten jedoch im Vergleich zu konventionellen Produkten erheblich höher sein. Der Veredlungsbetrieb neigt jedoch - insbesondere dann, wenn die Gesamt-Umweltbilanz betrachtet wird - dazu die zusätzlichen Kosten für umweltfreundlichere Produkte zu akzeptieren [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Nationale Gesetzgebungen und EU-Regelwerke sind zusammen mit den PARCOM-Empfehlungen und Öko-Label-Anforderungen als Hauptgründe für die Einführung der Technik anzusehen.

Referenzanlagen

Viele Betriebe weltweit.

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999], [32, ENco, 2001], [179, UBA, 2001], [180, Spain, 2001], [51, OSPAR, 1994] mit besonderem Verweis auf P010, P011, P012, [61, L. Bettens, 1999].

4.3.4 Einsatz von biologisch abbaubaren/eliminierbaren Komplex-bildnern für Vorbehandlungs- und Färbeprozesse

Beschreibung

Komplexbildner werden zur Maskierung härtebildender Erdalkali-Kationen und Übergangsmetallionen in wässriger Lösung eingesetzt, um deren schädigende Wirkung, besonders bei Vorbehandlungsverfahren (z.B. Katalytschäden bei der Peroxidbleiche), aber auch bei Färbevorgängen zu verhindern.

Typische Sequestriermittel sind Polyphosphate (z.B. Tripolyphosphate), Phosphonate (z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure) und Aminocarbonsäuren (z.B. EDTA, DTPA und NTA) (siehe nachfolgende Abbildung)

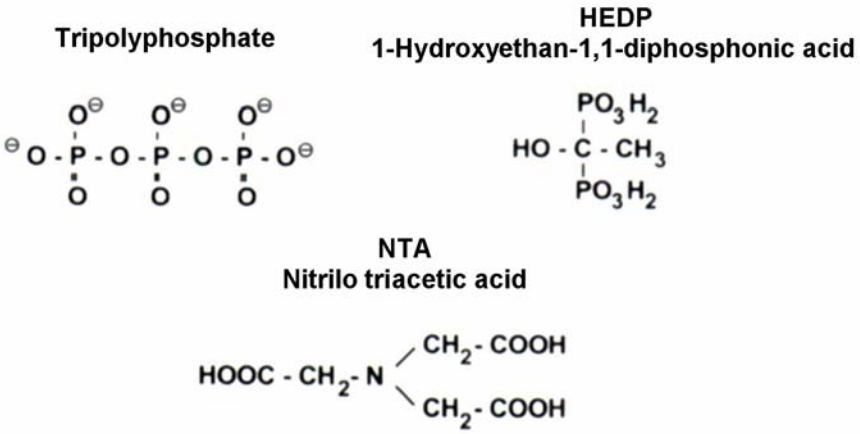


Abbildung 4.6: Chemische Struktur einiger N- und P-haltiger Komplexbildner [179, UBA, 2001]

Die wichtigsten Bedenken im Zusammenhang mit dem Einsatz von diesen Stoffen bestehen in ihrem N- und P-Gehalt, ihrer oft niedrigen biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit und ihrer Fähigkeit mit Metallen stabile Komplexe zu bilden, die zu einer Remobilisierung von Schwermetallen führen können (siehe auch Abschnitt 8.5).

Das Enthärten von Frischwasser zur Entfernung von Eisen und härtebildenden Erdalkali-Kationen aus dem Prozesswasser sowie die in Abschnitt 4.5.6 beschriebenen Techniken sind verfügbare Möglichkeiten zur Minimierung/Vermeidung des Einsatzes von Komplexbildnern in verschiedenen Anwendungsbereichen (z.B. in der Wasserstoffperoxidbleiche, beim Auswaschen von Reaktivfärbungen auf Baumwolle).

Beim Einsatz von Komplexbildnern sind Polycarboxylate bzw. substituierte Polycarbonsäuren (z.B. Polyacrylate und Polyacrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate), Hydroxycarbonsäuren (z.B. Gluconate, Citrate) und einige Zucker-Acrylsäurecopolymere geeignete Alternativen zu herkömmlichen Sequestriermitteln. Keines dieser Produkte enthält N oder P in seiner Molekülstruktur. Außerdem sind die Hydroxycarbonsäuren und die Zucker-Acrylsäurecopolymere biologisch leicht abbaubar.

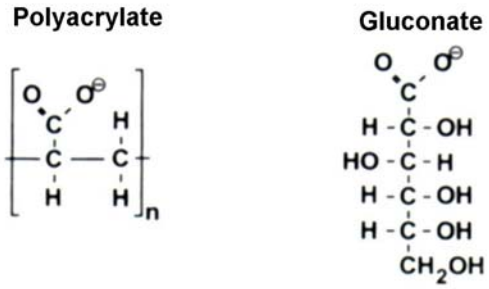


Abbildung 4.7: Chemische Struktur einiger N- und P-freier Komplexbildner [179, UBA, 2001]

Die besten Komplexbildner (sowohl im technologischen als auch im wirtschaftlichen und ökologischen Sinne) sind solche, die auch einen guten Ausgleich zwischen ökologischen Eigenschaften und Wirksamkeit und keine nachteilige Auswirkung auf den Färbeprozess (Entmetallisierung von Farbstoffen) aufweisen.

Die Wirksamkeit wird als Komplexiervermögen von Erdalkali-Kationen, als Dispergiervermögen und als Vermögen zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid bestimmt.

In ökologischer Hinsicht sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:
- biologische Abbaubarkeit
- Bioelimination
- Remobilisierung von Schwermetallen
- Stickstoffgehalt (Eutrophierungspotenzial)
- Phosphorgehalt (Eutrophierungspotenzial)

Eine qualitative Bewertung der ökologischen Eigenschaften für die relevantesten Klassen an Komplexbildnern ist in Tabelle 4.8, wiedergegeben, während in Tabelle 4.9 eine Analyse der Wirksamkeit zusammengestellt ist.

Ökologische Eigenschaften	**EDTA, DTPA**	**NTA**	**Polyphos-phate**	**Phosphonate**	**Poly-carboxylate**	**Hydroxy-carbonsäuren**	**Zucker-copolymere**
Biol. Abbaubarkeit	nein	Ja	anorganisch	nein (1)	nein	ja	ja
Bioeliminierbarkeit	nein	-	-	ja (2)	ja	-	-
N-Gehalt	ja	Ja	nein	nein	nein	nein	nein
P-Gehalt	nein	nein	ja	ja	nein	nein	nein
Remobilisierung von Schwermetallen	ja	möglich	nein	nein	nein	nein	nein
Quelle: [179, UBA, 2001] Anmerkungen: (1) [179, UBA, 2001] mit Verweis auf [Nowack, 1997] (2) mit UV-Licht wird photokatalytischer Abbau beobachtet							

Tabelle 4.8: Qualitative ökologische Bewertung von am Markt verfügbaren Komplexbildnern

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Substitution von herkömmlichen Komplexbildnern mit den vorgenannten Produkten führt zu folgenden positiven Auswirkungen:
- reduzierte Eutrophierung im betroffenen Gewässer
- verbesserte biologische Abbaubarkeit des Abwassers
- reduziertes Risiko zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten

Betriebsdaten

Komplexbildner werden in vielen unterschiedlichen Gebieten der Textilchemie eingesetzt. Rezepte und Anwendungstechniken sind deshalb verfahrensspezifisch. Allerdings weist der Einsatz der oben erwähnten Produkte im Vergleich zu herkömmlichen Komplexbildnern keine entscheidenden Unterschiede auf.

Daten zum biologischen Abbau bzw. zur Bioelimination für phosphor- und stickstofffreie Produkte sind den folgenden Beispielen zu entnehmen:

- Zucker-Acrylsäurecopolymer: gut biologisch abbaubar, Mineralisierung: 100% (OECD 301 F): CSB: 194 mg O_2/g; BSB_5 40 mgO_2/g [CHT, 2000]
- Zucker-Acrylsäurecopolymer: gut biologisch abbaubar (OECD 301C); CSB: 149 mg O_2/g [Stockhausen, 2000]
- Hydroxycarbonsäuren: Eliminierung: 92% (OECD 302 B); CSB: 144 mg O_2/g; BSB_5 51 mg O_2/g [CHT, 2000]
- Carboxylate: Eliminierung > 90% (OECD 302B); CSB: 280 mg O_2/g; BSB_5 125 mg O_2/g [Petry, 1998]
- Modifizierte Polysaccharide: biologische Abbaubarkeit 80% (OECD 301E); CSB: 342 mg O_2/g; BSB_5 134 mg O_2/g [Clariant, 2000]

NTA ist dann biologisch abbaubar, wenn es in Abwasserbehandlungsanlagen unter nitrifizierenden Bedingungen behandelt wird (Elimination im OECD-Test 302B: 98%; spez. CSB: 370 mg/g; spez. BSB_{30}: 270 mg/g – "BASF, 2000"). Neue Studien haben gezeigt, dass NTA, wenn überhaupt, eine untergeordnete Rolle bei der Remobilisierung von Schwermetallen in aquatischen Sedimenten spielt [280, Germany, 2002]. Phosphonate sind biologisch nicht abbaubar, aber biologisch eliminierbar und tragen nicht zu einer Remobilisierung von Schwermetallen bei (siehe auch Abschnitt 8.5).

Verlagerungseffekte

Im Vergleich zur Anwendung von herkömmlichen Komplexbildnern treten keine wesentlichen Verlagerungseffekte auf. Bei Komplexbildnern auf Basis von Polyacrylaten sollte der Restmonomergehalt des Polymers berücksichtigt werden (es ist anzumerken, dass Acrylate in vielen anderen Gebieten in großen Mengen als Waschmittelzusatz im Einsatz sind, wodurch im Hinblick auf die Abwasserbehandlungsanlagen deren Beitrag deutlich höher als der des Textilabwassers ist).

Anwendbarkeit

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Komplexbildner können in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden. Die Wirksamkeit der verschiedenen Produkte muss jedoch beim Ersatz von herkömmlichen Komplexbildnern durch umweltfreundlichere Produkte betrachtet werden (siehe nachfolgende Tabelle).

Eigenschaften	EDTA, DTPA	NTA	Poly-phosphate	Phosphonate	Poly-carboxylate	Hydroxy carbonsäure	Zucker-Copolymere
Enthärten	+	+	+	++	+	0	+
Dispergieren	-	-	0	+	+	-	+
Stabilisierung von Peroxiden	+	-	-	++	0	-	+ (spezielle Produkte)
Entmineralisierung	++	+	0	++	0	0	0
Quelle: [179, UBA, 2001] Anmerkung: die Wirksamkeit steigt in folgender Reihenfolge: -, 0, +; ++							

Tabelle 4.9: Wirksamkeit von Komplexbildnern

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für N- oder P-freie Komplexbildner, insbesondere von Zucker-Acrylcopolymere, sind mit den Kosten anderer N- und P-freier Produkte vergleichbar, obwohl in einigen Fällen höhere Mengen erforderlich sein können [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Der Vollzug von Anforderungen auf nationaler oder europäischer Ebene sind zusammen mit den PARCOM-Empfehlungen und Vorgaben von Öko-Labels die wichtigsten Gründe.

Referenzanlagen

N- und P-freie Komplexbildner werden weltweit in vielen Anlagen eingesetzt. Der Verbrauch für Polycarboxylate ist bedeutend höher als der Verbrauch von Zucker-Acrylcopolymeren und Hydroxycarbonsäuren [179, UBA, 2001].

Literatur

[61, L. Bettens, 1999], [169, European Commission, 2001], [179, UBA, 2001] mit Verweis auf:

"CHT, 1999"
Chemische Fabrik Tübingen, D-Tübingen
Sicherheitsdatenblatt (1999)

"CHT, 2000"
Chemische Fabrik Tübingen, D-Tübingen
Produktinformation (1999)

"Clariant, 2001"
Clariant, D-Lörrach
Sicherheitsdatenblatt (2001)

"Stockhausen, 2000"
Stockhausen, D-Krefeld
Sicherheitsdatenblatt (2000)

"Petry, 1998"
Dr. Petry, D-Reutlingen
Sicherheitsdatenblatt (1998)

4.3.5 Auswahl von Entschäumern mit verbesserten Umwelteigenschaften

Beschreibung

Zu starke Schaumbildung verursacht unegale Färbungen von Garnen und Flächengebilden. Der Verbrauch an Entschäumern nimmt zu, da zunehmend höhere Maschinengeschwindigkeiten, höhere Prozesstemperaturen bei gleichzeitig geringerem Wasserverbrauch und vermehrt kontinuierliche Aggregate/Verfahren Anwendung finden. Entschäumer werden üblicherweise in der Vorbehandlung, Färberei (insbesondere bei Jet-Färbeaggregaten) und in der Ausrüstung eingesetzt. Auch Druckpasten enthalten Entschäumer. Nur wenig zur Schaumbildung neigende Flotten sind aufgrund der starken Flottenbewegung insbesondere in der Jetfärberei wichtig.

Produkte, die in Wasser unlöslich sind und eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen, eignen sich als Entschäumer. Sie verdrängen schaumerzeugende Tenside von der Luft/Wasser-Grenzfläche. Allerdings tragen Entschäumer zur organischen Last im Gesamtabwasser bei. In erster Linie sollte damit der Verbrauch an Entschäumern verringert werden. Hierzu eignen sich die folgenden Verfahren:

- Einsatz von “bad-freien” Airjets, bei denen die Flotte nicht durch den Warentransport bewegt wird
- Wiederverwendung von Behandlungsbädern (siehe Abschnitt 4.6.22).

Diese Verfahren können jedoch nicht in jedem Fall angewendet werden und den Einsatz von Entschäumern nicht vollständig verhindern. Aus diesem Grund ist die Auswahl von umweltfreundlicheren Hilfsmitteln wichtig. Entschäumer sind häufig auf Mineralölbasis aufgebaut (Kohlenwasserstoffe). Dabei muss berücksichtigt werden, dass diese Hilfsmittel, wenn die Öle nur ungenügend raffiniert wurden, mit PAKs verunreinigt sein können.

Produkte, die hinsichtlich ihrer Umwelteigenschaften verbessert wurden, sind mineralölfrei und haben eine hohe Bioeliminationsrate.

Typische Aktivsubstanzen von Alternativprodukten sind Silikone, Phosphorsäureester (insbesondere Tributylphosphat), hochmolekulare Alkohole, Fluor-Derivate und Mischungen dieser Komponenten.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Durch den Einsatz mineralölfreier Entschäumer kann die Kohlenwasserstofffracht im Abwasser, die häufig auf nationaler/regionaler Ebene reguliert wird, minimiert werden. Zudem weisen die alternativen Entschäumer einen geringeren spezifischen CSB und höhere Bioeliminationsraten auf als die Kohlenwasserstoffe. So ist zum Beispiel ein Produkt auf Basis von Fettsäuretriglyceriden und Fettalkoholethoxylaten (CSB: 1245 mg/l; BSB_5: 840 mg/l) durch einen Bioeliminationsgrad von mehr als 90 % charakterisiert (Bestimmungsmethode: mod. Zahn-Wellens-Test, nach OECD 302 B bzw. EN 29888) [179, UBA, 2001].

Was die Abgasemissionen anbelangt, können durch den Ersatz von mineralölbasierten Produkten die VOC-Emissionen in Hochtemperaturprozessen verringert werden (die Emissionen werden durch Verschleppung der in den wässrigen Prozessen eingesetzten Entschäumern verursacht).

Betriebsdaten

Die mineralölfreien Entschäumer können vergleichbar zu den herkömmlichen Produkten eingesetzt werden. Werden Silikonprodukte eingesetzt, kann aufgrund der hohen Effektivität dieser Produkte die erforderliche Einsatzmenge deutlich gesenkt werden.

Verlagerungseffekte

Es muss folgendes beachtet werden:
- Silikone werden nur durch abiotische Prozesse aus dem Abwasser entfernt. Zudem können höhere Silikonkonzentrationen den Übergang bzw. die Diffusion von Sauerstoff in den Belebtschlamm verhindern
- Tributylphosphat ist geruchsintensiv und hat eine stark reizende Wirkung.
- Höhermolekulare Alkohole sind geruchsintensiv und können in heißen Flotten nicht eingesetzt werden.

Anwendbarkeit

Es werden keine besonderen Hemmnisse für den Einsatz von mineralölfreien Zubereitungen beschrieben. Die Effektivität der verschiedenen Alternativprodukte muss jedoch beachtet werden.

Bei Silikonentschäumern besteht die Gefahr von Silikonflecken auf dem Textil und Silikon-Kondensaten in den Maschinen [179, UBA, 2001].

Einschränkungen, was den Einsatz an Silikonen in bestimmten Bereichen anbelangt, müssen beachtet werden. Zum Beispiel ist der Einsatz von Silikonen in der Automobilindustrie durch dort geltende Einschränkungen nicht erlaubt.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten von mineralölfreien Produkten entsprechen denen herkömmlicher Produkte [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Minimierung von Kohlenwasserstoffen im Abwasser ist der Hauptgrund für den Ersatz von mineralölhaltigen Entschäumern.

Referenzanlagen

Mehrere Betriebe in Europa. Mineralölfreie Entschäumer können von vielen Textilhilfsmittelherstellern bezogen werden.

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf:

"Dobbelstein, 1995"
Optimierung von Textilhilfsmitteln aus ökologischer Sicht. Möglichkeiten und Grenzen
Nordic Dyeing and Finishing Conference 20.05.1995, F-Hämeenlinna

"Petry, 1999"
Dr. Petry GmbH, D-Reutlingen
Sicherheitsdatenblatt

4.4 Rohwollwäsche

4.4.1 Integrierte Kreisläufe zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung

Beschreibung

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben (siehe Abbildung 2.4), fallen bei einer Anlage zur Rohwollwäsche, die im Gegenstromprinzip arbeitet, drei verschiedene Abwasserströme an:

- ein stark schmutzhaltiger Teilstrom aus dem unteren Bereich der Waschabteile
- ein weniger schmutzhaltiger Teilstrom aus dem unteren Teil der Spülabteile
- ein fettreicher Teilstrom aus dem oberen Teil des ersten Waschabteils oder vom Nebenbehälter des ersten Waschabteils, der die Flotte enthält, die beim Abquetschen der Wolle, nachdem sie das Abteil durchlaufen hat, entsteht.

Mit Hilfe von Anlagen zur Fettrückgewinnung und Schmutzabscheidung können die drei Teilströme teilweise von der Schmutzlast befreit werden und wieder der Wäsche zugeführt werden.
Über die beste Vorgehensweise bei der Betriebsweise der Rückgewinnungsanlagen gibt es unterschiedliche Ansichten. Einige Betriebe ziehen es vor, den schmutzreichen Teilstrom und den fettreichen Teilstrom getrennt zu behandeln, andere Betriebe führen diese Teilströme zusammen und behandeln das Abwasser dann in zwei Stufen. Zuerst wird die Schmutzfracht entfernt, anschließend das Fett zurückgewonnen.

Zur Fettrückgewinnung werden Plattenzentrifugen verwendet. In den Fällen, in denen die getrennte Fettrückgewinnung und Schmutzabscheidung zur Anwendung kommt, weniger beim stufenlosen Verfahren, werden zum Schutz vor abrasiven Effekten Hydrozyklone vorgeschaltet. Die Zentrifugen erzeugen eine aufschwimmende als Kreme bezeichnete Phase, die aus Fett mit geringen Wasseranteilen besteht. Diese Kreme wird üblicherweise erneut zentrifugiert, dabei entsteht eine obere, mittlere und untere Phase. Die obere Phase besteht aus wasserfreiem Fett, das als Produkt weiterverkauft werden kann. Die untere Phase hat einen hohen Schmutzanteil und kann in das Kreislaufsystem zur Schmutzabscheidung eingespeist oder der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden. Die mittlere Phase ist sowohl vom Fett- als auch Schmutzgehalt

her abgereichert und kann ganz oder teilweise wieder der Rohwollwäsche (erstes Waschbad) zugeführt werden. Ein Anteil der mittleren Phase kann zur Abwasserbehandlung abgeleitet werden.

Die Abscheidung der Schmutzfracht kann über Sedimentierungsbehälter, Hydrozyklone oder Dekanterzentrifugen oder Kombinationen aus diesen Verfahren erfolgen.
In Betrieben mit mehreren Rohwollwäsche-Linien wird meist ein Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung von diesen Linien anteilig genutzt.

Wenn bei feiner und extrafeiner Wolle Aggregate mit einem getrennten kontinuierlichen Schlammablauf verwendet werden, kann über die Fettrückgewinnung auch die Fraktion mit dem sehr feinteiligen Schmutz entfernt werden, sodass kein zusätzlicher Kreislauf zur Schmutzabscheidung notwendig ist.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Mit der Einführung von integrierten Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung erreicht man:

- eine Verringerung des Wasserverbrauchs im Vergleich zu herkömmlichen Gegenstromanlagen (Wasserverbrauch zwischen 5 und 10 l/kg Rohwolle) um mindestens 25 % bis maximal 50 %)
- eine Verringerung des Energieverbrauchs in Höhe der thermischen Energie der zurückgewonnenen Flotte (die Flottentemperatur beträgt üblicherweise ca. 60 ºC)
- die Gewinnung eines hochwertigen Produkts: Wollfett
- eine Verringerung des Waschmittel- und Builderverbrauchs entsprechend der Verringerung des Wasserverbrauchs
- die Umwandlung des suspendierten Schmutzes in einen stichfesten Schlamm
- eine Verringerung der zur Abwasserbehandlung zugeführten Last (sauerstoffzehrende Substanzen und suspendierte Feststoffe). Dadurch sinkt der Energie- und Chemikalienverbrauch für die Abwasserbehandlung. Diese Verringerung ist proportional zum erreichten Grad der Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung.

Betriebsdaten

Mittlere bis große Anlagen zur Rohwollwäsche (ca. 15000 – 25000 Tonnen Rohwolle pro Jahr), die mit Anlagen zu Schmutzabscheidung/Fettrückgewinnung arbeiten, sollten in der Lage sein, einen spezifischen Nettowasserverbrauch von 2 - 4 l/kg Rohwolle für die meisten Wolltypen zu erreichen. Sowohl die in der Übersicht genannten Anlagen zur Rohwollwäsche von feinen Qualitäten als auch Betriebe, die gröbere Wolle verarbeiten, erreichen diese Werte. Allerdings reichen die Daten nicht aus, um beurteilen zu können, ob auch die Betriebe, die extrafeine Wolle verarbeiten, diese Leistungsmerkmale erbringen können.

Die Menge an verkaufsfähigem Fett lag bei den betrachteten Betrieben zwischen 10 und 35 g/kg Rohwolle. Für Feinwolle nahezu 35 g/kg Rohwolle als bestes Ergebnis zu erreichen, für Anlagen zur Wäsche von grober Wolle werden ca. 13 g/kg erreicht. Die Rückgewinnungsrate entspricht ca. 25 % des auf der Wolle vorhandenen Fettgehalts.

Die Menge an Fett, die über Zentrifugen zurückgewonnen werden kann, ist vermutlich über das Verhältnis zwischen hydrophobem und weniger hydrophobem Fett, das auf der Wolle vorhanden ist, begrenzt (hochwertiges und oxidiertes Fett) [187, INTERLAINE, 1999].

Verlagerungseffekte

Es kann eine Verlagerung der Schmutzfracht und von den Anteilen des Fetts, die nicht zurückgewonnen werden, vom Medium Wasser zum Medium Boden eintreten.

Anwendbarkeit

Dieses Verfahren kann in allen Neuanlagen und in den meisten bestehenden Anlagen zur Rohwollwäsche eingeführt werden.
Bei Betrieben, die Haare oder Wolle mit einer geringen Fettausbeute waschen, kann es sein, dass das Verfahren kein wirtschaftlich attraktiver Vorschlag ist.

Die CSB-Konzentration des Abwassers aus dem Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung kann für eine innerbetriebliche aerobe Behandlung zu hoch sein. Das Problem kann jedoch durch die Installation einer Fällung/Flockungs-Stufe oder einer vor die aerobe Stufe vorgeschaltete anaerobe Einheit behoben werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Berechnung der Nettoeinsparungen pro Tonne Rohwolle kann auf Basis der in Tabelle 4.10 aufgeführten Annahmen erfolgen. Die spezifischen Kosten beziehen sich auf Großbritannien zur Zeit der Berichterstattung. Sie können daher nur für die Beurteilung europäischer Verhältnisse herangezogen werden.

Vorteile pro Tonne an verarbeiteter Rohwolle	Spezifische Kosten
Wassereinsparung: 4 m^3	0,68 EUR /m^3 Frischwasser
Energieeinsparung: 836,8 MJ [(a)]	0,00245 EUR/MJ
Einsparung an Waschmittel: 1 kg	1,40 EUR/kg
Einsparung beim Builderverbrauch: 1 kg	0,27 EUR/kg (Na_2CO_3)
Nicht zu behandelndes Abwasser: 4 m^3	0,53 EUR/m^3 Abwasser [(b)]
Nicht zu entsorgende Schlammmenge: ca 150 kg (Feuchtgewicht)	0,041 /kg Schlamm (Feuchtgewicht)
Fetterzeugung für den Verkauf: - 32,5 kg (Feinwolle) - 13 kg (gröbere Wolle)	2 EUR/kg Wollfett [(c)] (sehr unterschiedlich)
Quelle [187, INTERLAINE, 1999] Ausnahme (c), I.M. Russell persönliche Mitteilung Anmerkungen: (a) Die Energie, die bei einer Heißwassertemperatur von 60 ºC eingespart wird, kann auf 209,2 MJ pro m^3 zurückgewonnenes Wasser abgeschätzt werden (bei direkter Gasbeheizung mit einem Nutzeffekt von 90 %). (b) Kosten in Großbritannien (1999); nur die Kosten für das Abwasservolumen werden betrachtet. In Wirklichkeit müssen Energie, Chemikalien, Arbeitskraft etc. berücksichtigt werden	

Tabelle 4.10: Abschätzung des ökonomischen Nutzens einer Anlage zur integrierten Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung

Die Kosten für eine Anlage zur integrierten Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung werden für einen Betrieb, der 15000 bis 25000 Tonnen/Jahr Rohwolle verarbeitet, in Abhängigkeit von der Ausführung, Qualität und Kapazität des gewählten Systems auf 400000 bis 800000 EUR geschätzt. Die Amortisationszeit der Anlage beträgt ohne Berücksichtigung der Einsparungen durch geringere Entsorgungskosten zwischen 2,04 und 4,08 Jahre [187, INTERLAINE, 1999].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die treibende Kraft sind die wirtschaftlichen Vorteile für mittlere und große Betriebe, insbesondere bei Betrieben, die feine Wolle mit hohem Fettgehalt verarbeiten. Die wirtschaftlichen Vorteile resultieren aus den Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch, bei der Abwasserbehandlung, den Chemikalienkosten sowie den Einnahmen aus dem Verkauf des Wollfetts. Nachteilig wirken sich die hohen Kapital- und Wartungskosten sowie die Komplexität des Systems aus.

Referenzanlagen

Viele europäische Betriebe (siehe dazu auch die Übersicht in Kapitel 3).

4.4.2 Anlagen mit integrierter Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination mit der Verdampfung des Abwassers und einer Schlammverbrennung

Beschreibung

Das Verfahren umfasst die Behandlung von Abwasser aus der Rohwollwäsche in einem geschlossenen Kreislauf unter Rückgewinnung von Wasser und Energie mit Hilfe einer Verdampfer- und Verbrennungsstufe. Das gesamte System zur Behandlung des Abwassers und des Abfalls ist dabei eng verzahnt mit dem an der Rohwollwäsche integrierten Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung (Beschreibung siehe Abschnitt 4.4.1).

So weit bekannt, gibt es gegenwärtig weltweit nur einen Betrieb, der dieses Verfahren anwendet. Es handelt sich dabei um den Betrieb N, der bereits in der Übersicht in Kapitel 3 erwähnt wurde [187, INTERLAINE, 1999] (siehe dazu auch das untenstehend abgebildete Schema zur Abwasser- und Abfallbehandlung). Die Leistungsmerkmale des Systems werden daher auf Grundlage der Verfahrensweise dieses Betriebes beschrieben.

<u>Übersetzung der Abbildung 4.8 auf Seite 276</u>
ammonium sulphate solution = Ammoniumsulfat-Lösung;
ash = Flugasche;
boiler = Kesselhaus;
condensate = Kondensat;
deodorisation and pesticide removal = Geruchsentfernung und Pestizidabscheidung;
dust filter unit = Staubfilter;
electricity = Elektrizität;
evaporation plant = Verdampferstufe;
exhaust air = Abgas;
fixed bed bioreactor = Festbett-Bioreaktor;
fresh water = Frischwasser;
incineration plant = Verbrennungsstufe;
NH_3-washer = Ammoniakwäscher;
NH_3-solution = Ammoniaklösung;
raw wool = Rohwolle;
recovery of NH_3 = NH_3-Zurückgewinnung;
recycled water = zurückgeführtes Wasser;
rinsing = Spülen;
rinse water (to biological treatment) = Spülwasser (zur biologischen Behandlung);
sand = Sand;
sand sedimentation tank = Sand-Absetzbehälter;
scoured wool = gewaschene Wolle;
scouring = Rohwollwäsche;
soda as an auxiliary scouring agent = Soda als Hilfsmittel bei der Rohwollwäsche;
soda recovery = Soda-Rückgewinnung;
steam = Dampf;
steam turbine = Dampfturbine;
wool wax = Wollwachs;
wool wax separators = Wollwachs-Separatoren

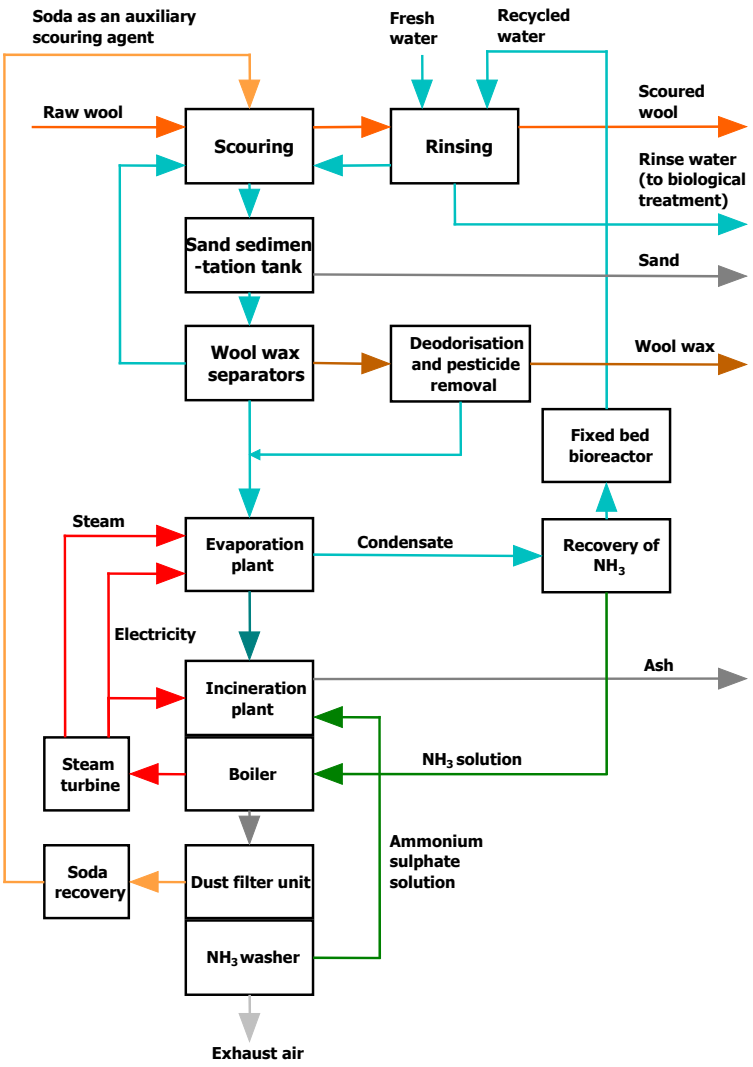


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Abwasser- und Abfallmanagements bei Betrieb N [187, INTERLAINE, 1999]

Der Betrieb N hat 8 Linien zur Rohwollwäsche. Das Abwasser aus den Spülbädern wird mit Hilfe einer Kaskade von 5000 m^3 fassenden Umlaufbehältern biologisch behandelt. Der Klärschlamm wird in einen Sedimentierbehälter überführt und zum Teil wieder in den ersten Belüftungsbehälter zurückgeführt. Der Überschussschlamm wird in einem Schlammeindicker behandelt, anschließend mit Hilfe einer Dekanterzentrifuge entwässert und über die Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen entsorgt.

Das Abwasser aus der Hauptwäsche wird einem Sedimentierbehälter zugeführt. Der mit Schmutz und Sand angereicherte Schlamm aus dem Bodensatz des Behälters wird mit Hilfe einer Dekanterzentrifuge entwässert und zum Teil in der Ziegelindustrie verwendet oder deponiert. Die fettreiche Phase aus dem oberen Teil des Behälters wird den Separatoren zur Wollfetttrennung (Fettzentrifungen) zugeführt. An dieser Stelle wird das Wollfett abgetrennt. Die mittlere Phase aus der Zentrifuge wird zur Rohwollwäsche zurückgeführt, die untere (verunreinigte) Phase gelangt zur Verdampferstufe.

Ein siebenstufiger dampfbeheizter Fallfilmverdampfer wurde installiert. Der Dampf, der zur Beheizung benötigt wird, wird in einem Dampfkessel erzeugt, der überschüssige Wärme der Verbrennungsstufe nutzt. Der Dampfkessel treibt zudem eine Turbine an, die elektrische Energie erzeugt. Das integrierte System bestehend aus Verdampfer, Verbrennungsstufe und Dampfkessel arbeitet, was den Energiebedarf anbelangt, autark. Die gesamte Energie, die benötigt wird, kann aus dem Schlamm gewonnen werden.

Um Ammoniak aus dem System zu entfernen, wird das Kondensat aus dem Verdampfer in einem Dampfstripper behandelt und anschließend durch einen aerob arbeitenden Festbettreaktor geleitet, um restliche geruchsintensive Substanzen und 90 % der wasserdampfflüchtigen Ektoparasitizide zu entfernen. Das so behandelte Abwasser wird dann wieder in die Spülabteile bei der Rohwollwäsche zurückgeführt. Der Ammoniak wird in einem katalytischen Reaktor eingesetzt, der zur Verringerung des NO_x-Gehaltes im Abgas der Verbrennungsstufe dient.

Das Konzentrat aus dem Verdampfer hat beim Eintritt in die Verbrennungsstufe einen spezifischen Wärmeinhalt von 9,5 MJ/kg, die Verbrennung erfolgt selbstunterstützt (es wird kein Brennstoff aus externen Quellen benötigt). Um polychlorierte Dibenzodioxine und -furane zu zerstören, erfolgt die Verbrennung bei einer Betriebstemperatur von 1200°C. Wie bereits angemerkt, werden die Abgase zur Beheizung des Dampfkessels eingesetzt. Flugasche wird über Beutelfilter aus dem Abgas entfernt. Die Asche wird mit Wasser extrahiert, um gelöstes Natrium- und Kaliumcarbonat zurückzugewinnen, das als Builder bei der Rohwollwäsche eingesetzt wird. Die extrahierte Asche und verfestigte flüssige Rückstände aus der Verbrennungsstufe werden deponiert.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Zusätzlich zu den ökologischen Vorteilen durch die Anwendung des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kreislaufsystems zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinung, erreicht man mit dem vorgeschlagenen Verfahren die weitere Verringerung

- der organischen Last, die in die Umwelt gelangt (siehe Tabelle 4.11).
- des Wasserverbrauchs durch die zusätzliche Wassermenge, die über den Verdampfer zurückgewonnen wird. Nimmt man an, dass ein Wasserverbrauch von 4 - 6 l/kg Rohwolle als bestes Ergebnis, das in Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung erzielt werden kann, erreichbar ist, so kann eine weitere Verminderung des Wasserverbrauchs um 70 – 75 % erzielt werden (der Betrieb N gibt einen Netto-Wasserverbrauch von 1,31 l/kg Rohwolle an)
- des zu deponierenden Schlammes. Die Verdampfungs- und Verbrennungsstufe erzeugt 20 g Asche pro kg Rohwolle, aber keinen Schlamm. Schlämme (75 g/kg Rohwolle, Trockengewicht) entstehen beim Kreislauf zur Schmutzabscheidung/Fettrückgewinnung und bei der biologischen Behandlung des Spülwassers. In Betrieben, bei denen keine Schlammverbrennung erfolgt, fallen Schlammmengen im Bereich von 185 g/kg Rohwolle (Trockengewicht) an. Siehe zum Beispiel Betrieb L (Kapitel 3, Abschnitt 3.2.1).

Die Umweltleistung des Betriebes N wurde detailliert beschrieben[8]. Die Anlage wurde innnerhalb von 13 Jahren zwischen 1982 – 1995 stufenweise aufgebaut. 1982 wurden die Sedimentationsbehälter und die Anlage zur Rückgewinnung des Wollwachses installiert. 1987 wurde die aerobe biologische Abwasserbehandlung ergänzt, die zu diesem Zeitpunkt zur Behandlung des stark verschmutzten Waschabwassers eingesetzt wurde. Seit 1988 die Verdampfungs-/Verbrennungs-Stufe errichtet wurde, wird das stark verschmutzte Waschwasser über diese Einheit behandelt. Die biologische Abwasserbehandlung wird seither nur zur Behandlung des Spülwassers eingesetzt. Die letzten Verbesserungen umfassten den Festbettreaktor zur Entfernung geruchsintensiver Substanzen und flüchtiger Ektoparasitiziden aus dem wiedergewonnenen Kondensat des Verdampfers und die Strippstufe, die verhindert, dass Ammoniak aus dem Kondensat im Kreislauf verbleibt. Dadurch werden die Ammoniak- und Gesamtstickstoffgehalte in dem über die biologische Abwasserbehandlung aufbereiteten Abwasser gesenkt. Zur gleichen Zeit begann der Betrieb den Ammoniak zur NO_x- Verminderung im Abgas des Dampfkessels einzusetzen und das Abgas über Beutelfilter von Flugasche (ein wässriger Wäscher konnte auf diese Weise ersetzt werden). Damit wurden die Abgasemissionen und der Eintrag von Barium- und Kaliumcarbonat in das Abwasser vermindert.

Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Stufen dieser Anlagenoptimierungen und die zusätzliche Verringerung der Emissionen hinsichtlich der Umweltmedien Luft, Wasser und Boden wird aus den nächsten Tabellen ersichtlich. Die Daten beziehen sich auf die verarbeitete Rohwollmenge.

[8] R Hoffmann, G Timmer and K Becker, *The Environmentally Friendly Production of Wool Tops – Waste Water Treatment at BWK*, Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, 1995; R Hoffmann, G Timmer and K Becker, *Wool and the Environment – Effluent Treatment and Recycling, Recirculation of Useful Substances in Wool Scouring and Combing Plants*, Bremer Woll-Kämmerei AG, 1995.

	Einheit (1)	1982 Sedimentation, Rückgewinnung Wollfett	1987 AerobeStufe	1992 Verdampfer, Verbrennung	1995 Opti-mierungen
CSB	[g/kg]	74	21	1,1	1,1
BSB	[g/kg]	32	1,4	0,03	0,03
NH_4, NO_3, NO_2	[g/kg]	15	8,4	1,3	0,3
Phosphate	[g/kg]	0,13	0,13	0,13	0,02
AOX	[mg/kg]	88	18	3,2	3,2
Ektoparasitizide gesamt	[mg/kg]	2,0	1,2	0,01	0,01
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] Anmerkungen: (1) Werte beziehen sich auf den Verbrauch an Rohwolle					

Tabelle 4.11: Abwasseremissionen bei Betrieb N, 1982-1995: produktionsspezifische Kennzahlen

Parameter	Einheit	Wert (1994)
Kohlenstoffmonoxid	[mg/Nm^3]	ca. 10
Gesamtstaub	[mg/Nm^3]	5
Gesamt-Kohlenstoff	[mg/Nm^3]	<10
Anorganische Chlorverbindungen angegeben als HCl	[mg/Nm^3]	6
Anorganische Chlorverbindungen angegeben als HF	[mg/Nm^3]	0,9
SO_x	[mg/Nm^3]	<10
NO_x	[mg/Nm^3]	180
Cd+Ti	[mg/Nm^3]	0,0001
Hg	[mg/Nm^3]	0,001
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn	[mg/Nm^3]	0,013
PCDDs	[ng/Nm^3]	0,02
Pestizide	[µg/Nm^3]	<0,1
Ammoniak	[mg/Nm^3]	<30
Geruch	[GE/Nm^3]	<2
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999]		

Tabelle 4.12: Abgasemissionen aus der Verbrennungsstufe bei Betrieb N: Konzentrationswerte

Fester Abfall	Einheit (1)	1982 Sedimentation, Rückgewinnung Wollfett	1987 Aerobe Stufe	1992 Verdampfer, Verbrennung	1995 Opti-mierungen
Deponierung	[g/kg]	615	585	207	108
Landwirtschaftlich Nutzung	[g/kg]	0	31	100	200
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] Anmerkungen: (1) Werte beziehen sich auf den Verbrauch an Rohwolle					

Tabelle 4.13: Fester Abfall bei Betrieb N, 1982-1995: produktionsspezifische Kennzahlen

Betriebsdaten

Umfangreiche Überwachungseinrichtungen sind für eine derartige Anlage notwendig. Alle in den oben aufgeführten Tabellen erwähnten Parameter sollten regelmäßig überwacht werden. [187, INTERLAINE, 1999].

Verlagerungseffekte

Bedeutende Verlagerungseffekte sollten nur bei einer vom Normalbetrieb abweichenden Fahrweise der Anlage auftreten. Obwohl der Betrieb der Anlage energetisch autark erfolgt, wird eine große Menge an selbsterzeugter thermischer und elektrischer Energie verbraucht und damit CO_2 erzeugt. Die Umwandlung des Kohlenstoffgehaltes des Verdampferkonzentrates zu CO_2 ist jedoch einer Umwandlung in Methan bei der Deponierung vorzuziehen [187, INTERLAINE, 1999].

Anwendbarkeit

Aus einer Reihe von Überlegungen heraus ist die Anwendung dieser "Komplettlösung" für bestehende Anlagen nur begrenzt möglich: [187, INTERLAINE, 1999]:

- die Wirtschaftlichkeit – sehr hohe Kapital- und hohe Betriebskosten führen dazu, dass das System nur für die größten Rohwollwäscher finanziell tragbar ist (die Verarbeitungsmenge von Betrieb N von 65000 t/a ist im Vergleich zu allen anderen europäischen Rohwollwäschern fast doppelt so hoch). Das Verfahren ist äußerst komplex und verlangt Fachkenntnisse, die bei den meisten Betrieben nicht vorliegen. Es wäre erforderlich, einen Ingenieur mit entsprechender Eignung und Erfahrung zu suchen und einzustellen.
- der Raumbedarf für die Anlage ist groß. Bei vielen Betrieben würde das gegenwärtige Platzangebot nicht ausreichen.

Betrieb N hat angeboten, seine Erfahrungen anderen Betrieben, die eine ähnliche Anlage in Erwägung ziehen, mitzuteilen. Dies kann die Verfügbarkeit erhöhen, da die anderen Betriebe nicht die Lernphase durchlaufen müssten, die bei Betrieb N 1982 begann und immer noch anhält, obwohl alle oben beschriebenen Entwicklungen vor Ende des Jahres 1995 bereits installiert waren [187, INTERLAINE, 1999].

Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzlich zu den mit Anlagen zur Schmutzabscheidung/Fettrückgewinnung erreichbaren Einsparungen (siehe Abschnitt 4.4.1), ist es möglich, das Kondensat aus dem Verdampfer zurückzugewinnen und damit Wasser- und Abwasserkosten einzusparen.

Der Betrieb N berichtete 1995, dass sein Kapitalbedarf für Verbesserungen bezüglich des Umweltschutzes seit 1982 64 Millionen DM betrug (33 Millionen EUR) und dass sich die jährlichen Betriebskosten der Anlage auf 10 Millionen DM (5 Millionen EUR) belaufen. Trotz der Größe des Betriebes und der damit verbundenen Größenvorteile sind die Abwasser- und Abfallkosten pro Tonne verarbeiteter Rohwolle mit Ausnahme der kleinsten Betriebe höher als bei allen anderen Anlagen zur Rohwollwäsche. [187, INTERLAINE, 1999].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Es ist anzunehmen, dass einschneidende lokale und nationale Vorschriften bezüglich Abgas- und Abwasseranalysen die Hauptgründe für Betrieb N darstellten [187, INTERLAINE, 1999].

Referenzanlagen

Betrieb N.

Wie bereits erwähnt, betreibt weltweit nach derzeitigem Kenntnisstand nur Betrieb N eine Anlage mit dieser Verfahrensweise.

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999]

4.4.3 Minimierung des Energieverbrauchs in Anlagen zur Rohwollwäsche

Beschreibung

Die Rohwollwäsche ist ein energieintensiver Prozess. Zusätzlich zu den allgemeingültigen Verfahren im Sinne einer guten Betriebsführung, die bereits erwähnt wurden, können die größten Energieeinsparungen bei der Rohwollwäsche durch eine Verringerung der Abwassermenge (und damit der Wärmeverluste), die abgeleitet oder einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt wird, erzielt werden. Dies ist mit dem Kreislaufsystem zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung möglich. Bei diesem Verfahren wird über einen Wärmetauscher, die Wärme aus dem Abwasser zurückgewonnen, das bei der Anlage zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung anfällt.

Weitere Einsparungen können durch die folgenden Maßnahmen erzielt werden
[187, INTERLAINE, 1999]:

- Montieren von Abdeckungen auf die Waschabteile, um Wärmeverluste durch Konvektion und Verdampfung zu vermeiden. Die Nachrüstung von bestehenden Anlagen ist allerdings zum Teil mit Schwierigkeiten verbunden.
- Verbesserung der Leistungsfähigkeit der letzten Quetschpresse, um das mechanische Entwässern der Wolle zu verbessern bevor sie in den Trockner gelangt. Die Pressen zur Entwässerung der Wolle haben in der Regel eine Unterwalze aus Stahl und eine poröse Oberwalze: Die herkömmlichen Oberwalzen waren Stahlwalzen mit einer Umhüllung aus Crossbred-Wolle (Bänder aus parallelisierten Wollfasern). In letzter Zeit wurde dieses System durch eine Auflage aus Wolle/Nylon (Polyamid)-Mischungen oder Nylon sowie durch Fasersträne mit rechteckigem Querschnitt, in der Regel aus Wolle und Nylonmischungen ersetzt. Die letztgenannte Alternative verbindet Haltbarkeit und ein gutes Leistungsvermögen. Die porösen Walzen mit einer Mischauflage werden kommerziell angeboten. Informationen zu ihrem Leistungsvermögen bei dieser Anwendung waren nicht erhältlich.
- Einstellung einer relativ hohen Temperatur im letzten Abteil um die Abquetscheffektivität zu erhöhen. In vielen Anlagen zur Rohwollwäsche sind die Temperaturen der einzelnen Abteile so eingestellt, dass die Temperatur vom ersten oder zweiten Bad zum letzten Bad hin abnimmt. In der Übersicht betrug die Temperatur des letzten Bades zwischen ca. 20 °C (Raumtemperatur) und 65°C, bei einem Mittelwert von 48 °C. Da die Wärmeverluste im letzten Bad mit der Temperatur ansteigen und der Wärmebedarf des Trockners entsprechend der besseren Abquetscheffizienz sinkt, wird deutlich, dass es ein Temperaturoptimum geben muss. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Optimum bei einer Produktionsmenge von ca. 500 kg/h in einem Bereich von 60 – 65 °C liegt.
- Nachrüsten von Wärmetauschern an Trocknern. Die Systeme sind jedoch kostenintensiv und die zurückgeführte Wärme beträgt nur ca. 0,2 MJ/kg. Auch die Praxiserfahrung von Rohwollwäschern bei Wärmetauschern an Wolltrocknern ist negativ. Fasern verstopfen die Aggregate sehr schnell. Dadurch kann sich der Energieverbrauch sogar erhöhen.
- Direkte Gasbeheizung in den Waschabteilen und Trocknern, um die Wärmeverluste, die bei der Dampfherstellung und –übertragung zur Direkt- und Indirektbeheizung mit Dampf entstehen, zu vermeiden. Das Umrüsten von bestehenden Anlagen ist nicht in jedem Fall möglich und die Kosten sind relativ hoch. Die Energieeinsparung liegt bei 0,3 MJ/kg.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Verminderung des Energieverbrauchs wirkt sich auf die Verminderung der Emissionen an CO_2, SO_x und NO_x, aus (entweder beim Rohwollwäschebetrieb selbst oder an externer Stelle).

Betrachtet man eine Waschmaschine mit Kreislaufsystem und Wärmetauscher, kann die Energieeinsparung, die über den Kreislauf zur Schmutzabscheidung/Fettrückgewinnung erzielt wird, auf ca. 2 MJ/kg Rohwolle abgeschätzt werden. Es kann angenommen werden, dass ein herkömmlicher Betrieb, der 10 Liter Wasser pro kg Rohwolle ableitet 2,09 MJ benötigt, um 10 Liter Frischwasser von 10 °C auf 60 °C (209 kJ/l) zu erhitzen. Eine Anlage zur Rohwollwäsche mit Kreislaufsystem und Wärmetauscher leitet nur 2 l/kg Abwasser ein (siehe Abschnitt 4.4.1) und gewinnt damit 80 % der Wärme, die im Abwasser enthalten ist, zurück (der benötigte Energieinput beträgt dann 0,084 MJ/kg Rohwolle).

Es ist zudem von Interesse, die Energieeinsparungen aufzuzeigen, die erreichbar sind, indem das letzte Abteil, wie oben beschrieben im Temperaturoptimum von (65°C) arbeitet.

Temperatur im letzten Bad [°C]	20	30	40	50
Einsparungen [MJ/kg Wolle] (1)	0,42	0,25	0,12	0,04
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] mit Verweis auf L A Halliday, WRONZ Report No R112, 1983 Anmerkungen: (1) Bei den Berechnungen wurde eine indirekte Dampfbeheizung angesetzt				

Tabelle 4.14: Energieeinsparungen durch eine optimale Temperaturführung im letzten Bad (65°C)

Energieeinsparungen, die durch die weiteren Maßnahmen erzielt werden können, sind bereits unter dem Abschnitt "Beschreibung" erwähnt.
Zieht man ein Fazit, so können mittlere bis große Rohwollwäsche-Betriebe mit einem Energieverbrauch von 4 – 4,5 MJ/kg verarbeitete Rohwolle betrieben werden. Die thermische Energie hat dabei einen Anteil von ca. 3,5 MJ/kg, die elektrische Energie trägt mit weniger als 1 MJ/kg zum Gesamtenergieverbrauch bei. In kleineren Betrieben sind wahrscheinlich nur höhere spezifische Energieverbräuche möglich; allerdings waren keine Informationen verfügbar, die dies bestätigen konnten [187, INTERLAINE, 1999].

Betriebsdaten

Viele Betriebe haben keine Messeinrichtungen, um den Energieverbrauch von einzelnen Maschinen oder Prozessen oder sogar ganzen Bereichen getrennt zu erfassen. Unter diesen Umständen ist es für die Mitarbeiter schwierig, Energieeinsparungspotenziale aufzudecken oder zeitnah Probleme zu erkennen, wie zum Beispiel Effizienzverluste an einem Trockner. Die Installation von Überwachungseinrichtungen zum Energieverbrauch ist wahrscheinlich mit kurzen Amortisationszeiten verbunden; hierzu sind aber kaum Belege vorhanden. Wenn einzelne Messungen nicht durchgeführt werden, sollte der gesamte Betrieb in kurzen Abständen überwacht werden und allen Abweichungen vom Normalzustand nachgegangen werden. [187, INTERLAINE, 1999].

Verlagerungseffekte

Energieeinsparungen sind mit positiven Auswirkungen auf Abgasemissionen und Bodenverunreinigungen verbunden. Negative Auswirkungen werden nicht erwartet.

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit der hier beschriebenen Verfahren unterscheidet sich. Viele Verfahren sind in bestehenden Betrieben einfach umzusetzen, andere wiederum nicht und manche Verfahren würden derart große Änderungen nach sich ziehen, dass dabei praktisch eine neue Anlage entsteht. Für viele Maßnahmen wird die Anwendbarkeit in den oben aufgeführten Beschreibungen erläutert [187, INTERLAINE, 1999].

Wirtschaftliche Aspekte

Die Verringerung des Frisch- und Abwasservolumens stellt für Rohwollwäscher die wichtigste Maßnahme zur Verminderung des Energieverbrauchs dar. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zur Installation von Gegenstromwaschanlagen und integrierten Kreislaufsystemen zur Schmutzabscheidung/Fettrückgewinnung wurden bereits erläutert (Abschnitt 4.4.1). Angaben zu den Kosten der weiteren beschriebenen Maßnahmen waren zum Zeitpunkt der Berichterstattung nicht verfügbar [187, INTERLAINE, 1999].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Aus der Sicht der Industrie sind wirtschaftliche Erwägungen der wichtigste Beweggrund. Von der gesetzgeberischen Seite gesehen, ist aufgrund von Verpflichtungen aus internationalen Abmachungen die Verringerung der Abgasemissionen der wichtigste Grund.
[187, INTERLAINE, 1999].

Referenzanlagen

Alle beschriebenen Maßnahmen sind weltweit in Betrieb, allerdings verwirklicht kein Betrieb alle Maßnahmen komplett. Eine Ausnahme stellt die Kraft-Wärme-Kopplung dar (gleichzeitige Erzeugung von Wärme und Strom). Obwohl diese Systeme in anderen Industriebereichen in Betrieb sind, gibt es keinen Rohwollwäsche-Betrieb, der die Kraft-Wärme-Kopplung nutzt. Es ist anzunehmen, dass Rohwollwäsche-Betriebe einen Überschuss an elektrischer Energie erzeugen würden, der in den meisten Mitgliedsstaaten in das Stromnetz eingespeist und verkauft werden kann. Für den Bereich der Rohwollwäsche muss die Kraft-Wärme-Kopplung daher als zukunftsweisendes Verfahren angesehen werden [187, INTERLAINE, 1999].

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999]

4.4.4 Rohwollwäsche mit Hilfe organischer Lösemittel

Beschreibung

Das Wooltech Wollwäsche-Verfahren arbeitet mit einem nicht-wässrigen Lösemittel (Trichlorethen) und kommt ohne jegliches Wasser beim Waschprozess aus. Das Verfahren wurde bereits in Abschnitt 2.3.1.3 beschrieben.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Das beschriebene Verfahren vermeidet die Verwendung von Wasser bei der Wollwäsche. Die Feuchtigkeit, die mit der Wolle eingetragen wird, und der Dampf, der in Dampfstrahlpumpen zur Vakuumerzeugung benötigt wird, sowie die Feuchtigkeit, die der Luft entzogen wird, die in das Aggregat hinein gelangt, stellen die einzigen Quellen für Wasseremissionen dar. Dieses Wasser wird zweistufig mit einer Strippeinheit und einer nachgeschalteten Einheit zum Abbau von Restlösemittel behandelt. Dabei werden Restmengen an Lösemitteln über einen Radikalprozess auf Basis der Fentons-Reaktion abgebaut (Eisen und Wasserstoffperoxid).

Da sich die Pestizide zum Großteil im Lösemittel wiederfinden und mit dem Wollfett entfernt werden, ist - wie berichtet wird - die gewaschene Wolle pestizidfrei. Dies hat positive Auswirkungen auf die nachgeschalteten Prozessstufen zur Wollveredlung.

Als weiterer positiver Effekt dieses Verfahrens ist die Reduzierung des Energieverbrauchs zu nennen, der daher herrührt, dass das organische Lösemittel im Vergleich zu Wasser eine kleinere Verdampfungsenthalpie aufweist.

Betriebsdaten

Für die Herstellung von 500 kg/h gewaschener Wolle wird ein nomineller Verbrauch von 10 kg/h Lösemittel angegeben. Ein Teil dieses Lösemittels gelangt in das Abwasser und wird abgebaut. Der restliche Anteil wird teilweise in das Abgas emittiert (0,01 kg/h) oder ist diffusen Emissionen zuzurechnen (5 kg/h).

Es wird berichtet ([201, Wooltech, 2001]), dass die diffusen Emissionen prinzipiell auf geringem Niveau gehalten werden können. Das hängt jedoch direkt vom jeweiligen Wartungsdienst und der Betriebsweise durch den Anlagenbetreiber ab. Von Wooltech wurden Verhaltensregeln für den Betreiber definiert. Die strengen Vorschriften zur Wartung, Qualitätssicherung und zur Betriebsweise umfassen alle Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekte [201, Wooltech, 2001].

Verlagerungseffekte

Das beschriebene Verfahren setzt Trichlorethen als Lösemittel ein. Trichlorethen ist eine nicht biologisch abbaubar und persistente Substanz. Nicht erkannte Verluste, die von ausgetretenem Lösemittel und von Rückständen auf den Fasern etc. herrühren können, führen, wenn sie nicht innerbetrieblich behandelt werden, zu

ernsten Problemen was Boden- und Grundwasserverunreinigungen anbelangt. Dies wurde bei den neuesten Entwicklungsarbeiten zu dem genannten Verfahren berücksichtigt.

Anwendbarkeit

Es wird berichtet, dass das Verfahren für alle Wollsorten geeignet ist. Typischerweise sind Anlagen mit einer Produktionsleistung von 250 kg/h oder 500 kg/h gewaschener Wolle (852 kg/h Rohwolle) in Betrieb, aber auch kleinere Anlagen sind denkbar [201, Wooltech, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Auf Basis der vom Hersteller genannten Angaben ([317, Comm., 2002]) betragen die Kapitalkosten für eine Lösemittelwäsche (Hilfsanlage) mit einer Verarbeitungsleistung von 500 kg/h an gewaschener Wolle ca. 5000000 A$ (was ca. 2,8 Millionen. EUR entspricht).

Die Betriebskosten können von den in Tabelle 3.8 genannten Verbrauchsniveaus abgeleitet werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Wasserknappheit ist wahrscheinlich der Hauptgrund, dass dieses Verfahren zum Einsatz kommt.

Referenzanlagen

Das Wooltech System wird in einem Betrieb in Triest (Italien) angewandt.

Literatur

[201, Wooltech, 2001]

4.5 Vorbehandlung

4.5.1 Rückgewinnung von Schlichtemitteln mittels Ultrafiltration

Beschreibung

Schlichtemittel werden auf die Kettgarne aufgebracht, um sie vor der mechanischen Beanspruchung des Webprozesses zu schützen und müssen im Laufe der textilen Vorbehandlung entfernt werden, was zu einem Anteil der Schlichtemittel an der gesamten CSB-Fracht einer Fabrik zur Veredlung von Webware von 40 -70 % führt.
Wasserlösliche Schlichtemittel wie Polyvinylalkohol, Polyacrylate und Carboxymethyl-cellulose kann aus dem Waschwasser mittels Ultrafiltration zurückgewonnen werden. Kürzlich ist bestätigt worden, dass auch modifizierte Stärken, wie Carboxymethylstärke, recycliert werden kann.

Das Prinzip der Rückgewinnung durch Ultrafiltration ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Nach dem Schlichten und Weben werden die Schlichtemittel im Laufe der textilen Vorbehandlung durch Auswaschen mit heißem Wasser in einer kontinuierlichen Waschmaschine entfernt (zur Minimierung des Wasserverbrauchs kann die Optimierung des Waschprozesses erforderlich sein). Die Konzentration an Entschlichtungsmitteln in der Entschlichtungsflotte liegt im Bereich von 20-30 g/l. In der Ultrafiltrationsanlage wird sie auf 150-350 g/l aufkonzentriert. Das Konzentrat wird zurückgewonnen und kann zum Schlichten wieder eingesetzt werden, während das Permeat zur Waschmaschine rückgeführt werden kann. Es ist darauf hinzuweisen, dass das Konzentrat bei hoher Temperatur (80-85°C) gehalten wird und nicht wieder erhitzt zu werden braucht [179, UBA, 2001].

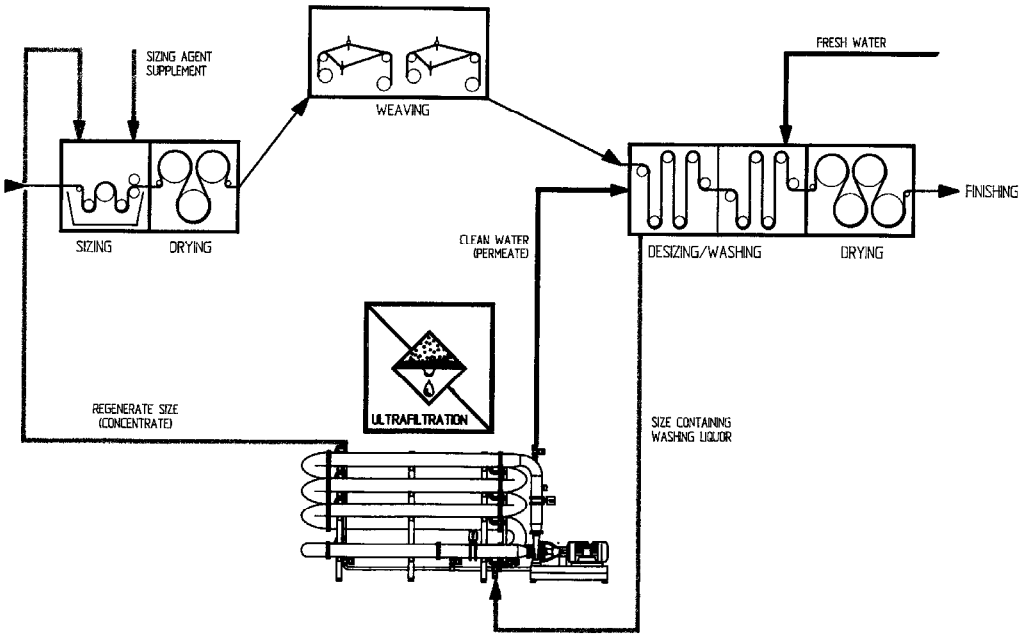


Abbildung 4.9: Rückgewinnung von Schlichtemitteln mittels Ultrafiltration [179, UBA, 2001]

sizing = schlichten; drying = trocknen; sizing agent supplement = Ergänzung von Schlichtemitteln; weaving = weben; desizing/washing = entschlichten/waschen; fresh water = Frischwasser; finishing = Veredlung; clean water (permeate) = klares Wasser (Permeat); size containing washing liquor = Entschlichtungsflotte

Abbildung 4.10 zeigt für ein repräsentatives Beispiel die Massenbilanzen für Wasser und Schlichtemittel für die Fälle mit und ohne Schlichtemittelrückgewinnung. Es wäre anzumerken, dass sogar mit Rückgewinnung an einigen Stellen des Prozesses Verluste an Schlichtemitteln, insbesondere während des Webens, auftreten. Weiterhin verbleiben noch bestimmte Anteile an Schlichtemitteln auf dem entschlichteten Gewebe und im Permeat. Insgesamt beträgt der Prozentsatz rückgewinnbarer Schlichtemittel 80-85%.

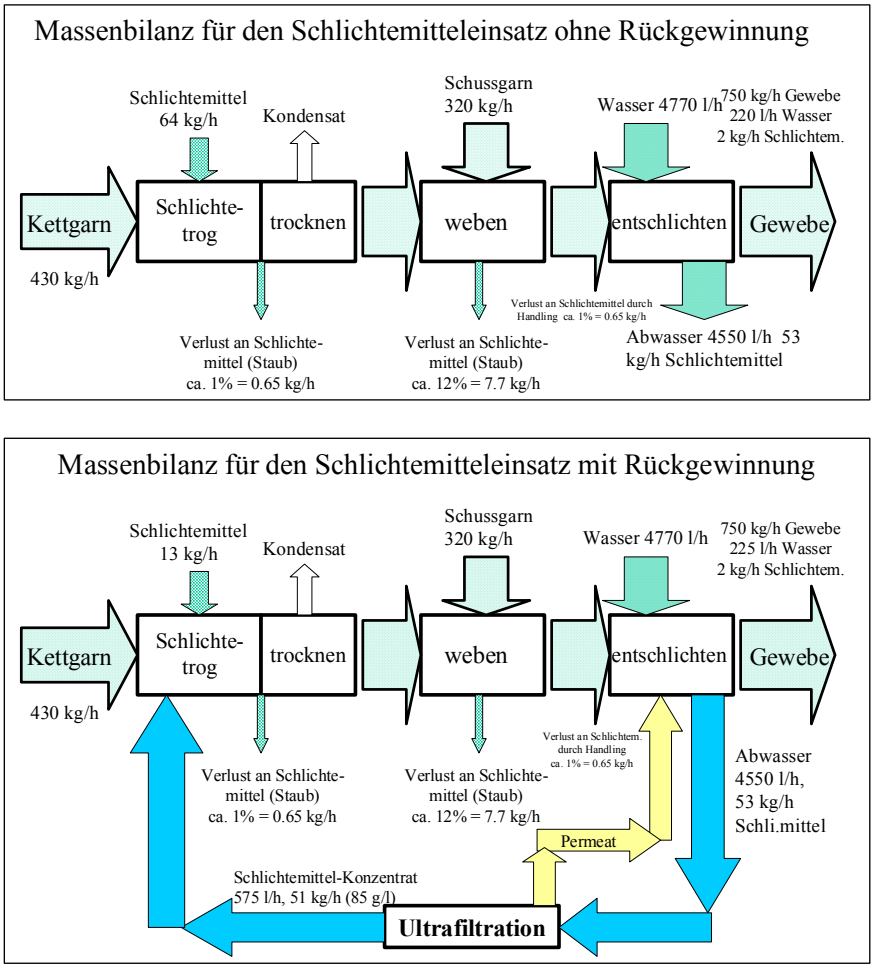


Abbildung 4.10: Repräsentatives Beispiel für die Bilanz von Schlichtemitteln und Wasser mit und ohne Schlichtemittelrückgewinnung
[179, UBA, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die CSB-Fracht im Abwasser von Gewebeveredlern wird um 40-70% reduziert. Die Rückgewinnungsrate für Schlichtemittel beträgt 80-85%. Hinzu kommt, dass die rückgewonnenen Schlichtemittel nicht im Abwasser enthalten sind und so auch nicht behandelt werden müssen. Dies führt zu einer deutlichen Reduzierung des Energieverbrauchs für die Abwasserbehandlung sowie zu einer deutlich geringeren zu entsorgenden Schlammmenge [179, UBA, 2001].

Die Ultrafiltration ist zur Reduzierung der hohen organischen Fracht aus Textilfabriken sehr wirksam. Allerdings ist in Erinnerung zu rufen, dass die als rückgewinnbare Schlichtemittel eingesetzten Polymere auch weithin in Produkten wie Haushaltswaschmitteln eingesetzt werden und so in großen Mengen in anderen Abwässern auftreten [61, L. Bettens, 1999].

Betriebsdaten

Um Scaling- und Foulingeffekte zu minimieren, müssen die in der Entschlichtungsflotte enthaltenen Fasern entfernt werden. Das gleiche gilt für feine Partikel wie Sengestaub. Zu diesem Zweck wird eine Vorfiltration durchgeführt.

Bei der Entschlichtung von Buntwebware (gefärbte Kettgarne) ist die Entschlichtungsflotte leicht farbig. Die Entfernung von Farbstoffpartikeln ist schwieriger und erfordert eine Mikrofiltration (die komplizierter, aber machbar ist) [179, UBA, 2001].

Der Betrieb der Ultrafiltrationsanlage zur Schlichtemittelrückgewinnung erfordert qualifiziertes Personal und regelmäßige Wartung.

Verlagerungseffekte

Die Ultrafiltration der Entschlichtungsflotten benötigt elektrische Energie, deren Menge aber im Vergleich zu der für die Herstellung neuer Schlichtemittel (wenn sie nicht zurückgewonnen wird) und für die Behandlung in einer Abwasserbehandlungsanlage erforderlichen Energie viel kleiner ist [179, UBA, 2001].

Anwendbarkeit

Wie bereits erwähnt, ist diese Technik nur für spezifische Arten von Schlichtemitteln geeignet. Dies sind wasserlösliche synthetische Schlichtemittel, wie PVA, Polyacrylate und Carboxymethylcellulose. Kürzlich wurde bestätigt, dass auch einige modifizierte Stärken, wie z.B. Carboxymethylstärke recycliert werden kann.

Die Wiederverwendung in Webereien geht nicht immer ohne Probleme vonstatten. Die frischen und rückgewonnenen Schlichtemittel müssen unter sterilen Bedingungen bei der Lagerung und bei der Mischung und Zubereitung gehalten werden. In der Vergangenheit haben Fehlschläge beim Schutz gegen Bakterienbefall (biologischer Abbau von Konzentraten und Kontaminierung der Ultrafiltrationsanlage) zum Schließen einer Recyclinganlage in Belgien geführt [61, L. Bettens, 1999]. Heutzutage werden rückgewonnene Schlichtemittel bei Temperaturen über 75°C gehalten. Es wird berichtet, dass unter diesen Bedingungen keine Probleme mit mikrobiologischem Befall auftreten und deshalb keine Zugabe von Bioziden zur Aufrechterhaltung steriler Bedingungen erforderlich ist [280, Germany, 2002].

Begrenzungen in der Anwendbarkeit dieser Technik können in solchen Fällen auftreten, in denen die eingesetzten Garnhilfsmittel nicht nur aus Schlichtemitteln, sondern auch aus Wachsen, Antistatika etc. bestehen. Diese Verbindungen verbleiben nach der Ultrafiltration im Konzentrat. Das Konzentrat kann zum Schlichten wieder verwendet werden, aber es können dann Beschränkungen auftreten, wenn dasselbe Konzentrat für verschiedene Garne (mit verschiedenen Applikationen und Endverbrauchern) eingesetzt wird, die spezifische Additive benötigen [281, Belgium, 2002]. Bis heute ist die Akzeptanz der Textilveredler für den Einsatz von bereits entschlichtetem Gewebe noch begrenzt. Die Weber haben hinsichtlich der Qualität der rückgewonnen Schlichte Bedenken. Weiterhin können bestimmte Ausrüstungseffekte wie das Prägen nur mit nicht entschlichtetem Gewebe durchgeführt werden. Aus diesen Gründen wird die Wiederverwendung von Konzentraten üblicherweise in integrierten Firmen mit einheitlicher Produktion praktiziert.

Ein weiterer zu betrachtender Aspekt sind die Transportentfernungen. Der Transport über lange Entfernungen ist jeglichen ökologischen Vorteilen abträglich, da die zu transportierende Flotte unter geeigneten Bedingungen in isolierten Tankfahrzeugen erfolgen muss [179, UBA, 2001]. Obwohl es Fabriken gibt, in denen die Rückgewinnung trotz einer beträchtlichen Entfernung zwischen der Weberei und der Veredlung durchgeführt wird (bis zu 300 km bei einer Firma in den USA), werden die Schlichtemittel normalerweise nur in integrierten Fabriken zurückgewonnen, die eine Weberei und eine Veredlung am selben Standort haben.

Soweit die Weberei und die Veredlung (Entschlichtung) an völlig unterschiedlichen Standorten stattfinden, könnte die Entfernung und die Rückgewinnung der Schlichtemittel unmittelbar in der Weberei, wo somit entschlichtetes Gewebe hergestellt würde, eine praktikablere Möglichkeit darstellen. Während in einer integrierten Fabrik für die profitable Durchführung des Prozesses die verarbeitete Gewebemenge höher als 1000 t/a sein muss, ist jedoch in einer Weberei die Mindestmenge dafür wesentlich höher (ca. 5000 - 8000 t Gewebe/a), weil zusätzlich zur Ultrafiltrationsanlage eine Waschmaschine und ein Trockner installiert werden müssen. [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Eine Kosten-/Nutzen-Analyse sollte neben den Kosten für die Ultrafiltration auch die Kosten für das Rezept, für das gesamte Verfahren und für die Behandlung berücksichtigen, besonders beim Wechsel von Stärke und Stärkederivaten zu synthetischen Schlichtemitteln, was auch Auswirkungen auf den Webnutzeffekt hat. Synthetische Schlichtemittel sind teurer als Schlichtemittel auf Stärkebasis, aber sie werden mit geringeren Auflagen appliziert und führen möglicherweise zu einem höheren Webnutzeffekt.

Die folgende Tabelle enthält ein typisches Beispiel für die jährlichen Einsparungen, die mit der Einführung des Schlichtemittelrecyclings erreichbar sind [179, UBA, 2001].

Input für das Schlichten	ohne Rückgewinnung (Angaben für ein Jahr)		mit Rückgewinnung (Angaben für ein Jahr))	
		EUR		EUR
Hergestelltes Gewebe	8750 [t]		8750 [t]	
Kettgarnmenge	5338 [t]		5338 [t]	
Schlichtemittelauflage bezogen auf das Kettgarn	13.8 [%]		10 [%]	
Rückgewonnene Schlichte-mittel	-		427 [t]t	76095
Stärkederivate	470 [t]	261435		
PVA	264 [t]	722500	75 [t]	205100
Polyacrylate (100 %)			32 [t]	158400
Wachs	59 [t]	133040	26.7 [t]	30485
Frischwasser	5075 [m^3]	5840	755 [m^3]	830
Dampf	890 [t]	10780	350 [t]	4235
Strom	155680 [kWh]	8560	32000 [kWh]	1760
Personalaufwand	4450 [h]	58700	1680 [h]	22180
Gesamtkosten		1200855		499085
[179, UBA, 2001]				

Tabelle 4.15: Typisches Beispiel für die jährlichen Einsparungen, die mit der Rückgewinnung von Schlichtemitteln erreichbar sind
[179, UBA, 2001]

Bei dem in der Tabelle dargestellten Beispiel sind weitere Einsparungen zu berücksichtigen wegen des höheren Webnutzeffektes und der geringeren Vorbehandlungskosten (Zeiteinsparung und deutlich reduzierter Verbrauch an Chemikalien für den Abbau und die Entfernung der Schlichtemittel im Vergleich zu Produkten auf Basis von Stärke/Stärkederivate) und geringerer Kosten für die Abwasserbehandlung. Vor diesem Hintergrund kann dann die Amortisationszeit einer Ultrafiltrationsanlage weniger als ein Jahr betragen [179, UBA, 2001], was dazu führt, dass die Betriebe in den meisten Fällen in diese Technik nicht primär aus Umweltgründen, sondern wegen der wirtschaftlichen Vorteile investieren.

Die Investitionskosten für die oben beschriebene Ultrafiltrationsanlage sind folgende [179, UBA, 2001]:

	EUR
- Ultrafiltrationsanlage:	1000.000
- Transport	16.500
- Pufferbehälter:	105.000
- Montage:	77.000
- Inbetriebnahme:	27.500
- Diverse Kosten:	27.500
Gesamte Investition	**1.243.500**

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Abwasserprobleme und die Kosteneinsparungen sind die wichtigsten Faktoren für die Einführung der Schlichtemittelrückgewinnung [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Die erste Anlage zur Rückgewinnung von Polyvinylalkohol ging 1975 in den USA in Betrieb. Mittlerweile bestehen zwei Anlagen in Deutschland, die seit mehreren Jahren betrieben werden und verschiedene Anlagen in Brasilien, Taiwan und USA. Es gibt nicht viele Hersteller für Ultrafiltrationsanlagen [179, UBA, 2001].

Literatur
[61, L. Bettens, 1999], [179, UBA, 2001] mit Verweis auf:
"Klaus Stöhr, ATA Journal, Okt/Nov, 2001, 50-52"
"Heinz Leitner, Melliand Textilberichte 10 (1994) E, 205-209"
"Technical information BASF, T/T 372e, July 2000"
"Size UCF-4, Techn. Info BASF (2000)"

4.5.2 Effiziente Entschlichtung mit dem universell anwendbaren oxidativen Verfahren

Beschreibung

Je nach Herkunft und Qualität enthalten Gewebe unterschiedliche Schlichtemittel. Die meisten Textilveredlungsbetriebe verarbeiten eine Vielzahl an verschiedenen Gewebearten und damit auch an Schlichtemitteln. Die Betriebe sind daran interessiert, unabhängig von der Herkunft der Gewebe, alle Faserbegleitstoffe (Verunreinigungen, Anhaftungen, Präparationsmittel) schnell, gleichmäßig und betriebssicher zu entfernen.

Die enzymatische Entschlichtung entfernt Stärkeschlichten; andere Schlichtemitteltypen werden nur zu einem geringen Teil entfernt. Unter bestimmten Bedingungen (bei einem pH von über 13) entwickeln sich aus H_2O_2 freie Radikale, die alle Schlichtemitteltypen gleichmäßig und effizient vom Gewebe entfernen. Unabhängig von der Art des Gewebes und des Schlichtemittels kann mit diesem Verfahren ein einwandfreies, gleichmäßiges und gut absorbierendes Substrat für die nachfolgenden Färbe- und Druckprozesse bereitgestellt werden [189, D. Levy, 1998].

Neueste Untersuchungen ([203, VITO, 2001]) zeigen, dass oberhalb eines pH-Wertes von 13 Sauerstoffradikalanionen (O^{*-}) als bevorzugte Spezies vorliegen. Aus verschiedenen Gründen greifen diese hochreaktiven Spezies bevorzugt die Faserbegleitstoffe (Schlichtemittel etc.) an und weniger die Cellulose. Zum einen weil die Spezies negativ geladen sind, wie auch die Cellulose in dem stark alkalischen Medium (Coulombsche Abstoßungskräfte), zum anderen weil sie im Gegensatz zu den OH*-Radikalen nicht unter Öffnung der aromatischen Ringe reagieren.

Es wird empfohlen, zunächst Katalyte, die nicht gleichmäßig über das Gewebe verteilt sind, (z.B. Eisenpartikel, Kupfer) zu entfernen. Eine mögliche Prozesssequenz könnte aus diesem Grund folgendermaßen aussehen: Entfernung von Metallen (moderne Vorbehandlungsaggregate sind mit Metalldetektoren ausgestattet), oxidative Entschlichtung (Peroxid und Alkali), alkalisches Abkochen (Alkali), Entmineralisation (reduktiv im sauren oder besser über ein reduktives Extraktionsverfahren im alkalischen Milieu), Bleichen (Peroxid und Alkali), Spülen und Trocknen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die vorgeschlagene Methode hat aus Umweltgesichtspunkten bedeutende Vorteile: Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch und verbesserte Abbaubarkeit des Abwassers.

Insbesondere wenn eine Peroxidbleiche durchgeführt wird, ist die oxidative Entschlichtung sinnvoll. Bei diesem Verfahren, bei dem das Wasserstoffperoxid auch als Bleichmittel benutzt wird, kann die alkalische Bleiche mit dem alkalischen Abkochen kombiniert werden und Alkali und Wasserstoffperoxid im Gegenstromverfahren durch die verschiedenen Vorbehandlungsschritte geführt werden. Auf diese Weise können Wasser, Energie und Chemikalien eingespart werden.

Die durch die Aktivierung des Wasserstoffperoxids entstehenden freien Radikale bauen die Schlichtepolymere stark ab. Es werden kürzerkettige, weniger verzweigte Bruchstücke, Glukose, höhercarboxylierte Moleküle wie Oxalate, Acetate und Formiate erzeugt, die in leistungsfähigen Waschmaschinen unter verringertem Wasserverbrauch einfacher auszuwaschen sind.

Die Voroxidation der Schlichtepolymere hat durch das verbesserte Abbauverhalten auch Vorteile in der Abwasserbehandlungsanlage. Beim enzymatischen Entschlichten wird die Stärke nicht vollständig abgebaut

(die langkettigen Moleküle sind nach dem Entschlichtungsprozess nicht vollständig zerfallen). Dadurch muss eine größere organische Last in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage abgebaut werden, häufig ist in diesen Fällen der Belebtschlamm schlecht sedimentierbar (Blähschlammbildung).

Betriebsdaten

Es ist bekannt, dass wenn die OH*-Bildung nicht kontrolliert wird, unter oxidativen Bedingungen in einem alkalischen Medium (mit Wasserstoffperoxid) die Gefahr der Faserschädigung beim Bleichen besteht. Schlichte und Cellulose haben eine ähnliche molekulare Struktur, aus diesem Grund kann das Cellulosepolymer von den nicht selektiv wirkenden OH*-Spezies angegriffen werden. Um eine gute Qualität zu erzielen und Faserschädigungen zu vermeiden, muss deshalb beim Entfernen von stärkehaltigen oder stärkeähnlichen Schlichten das Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert >13 zugegeben werden. Diese Prozessbedingungen minimieren die OH*-Radikale, die für die Schädigung der Cellulose verantwortlich sind.

Eine Beispielrezeptur für eine Klotzflotte zum Entschlichten/Bleichen für PVA/Stärke-Mischungen ist nachfolgend aufgeführt:

- Waschmittel (0,3 %)
- Sequestriermittel (0,1 %)
- Natriumhydroxid (0,7 – 2,0 %)
- Wasserstoffperoxid (0,2 – 0,4 %)
- Salz (0,04 %)
- Emulgatoren nach Bedarf.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren ist besonders geeignet für Lohnveredlungsbetriebe und unabhängig von bestimmten Schlichtemitteltypen. Da die zu veredelnden Gewebe dieser Betriebe nicht alle denselben Ursprung haben und damit mit unterschiedlichen Schlichtemitteltypen beschlichtet sind, müssen diese Betriebe eine hohe Flexibilität aufweisen. Um eine größtmögliche Produktivität zu erreichen, müssen diese Betriebe mit einem allgemein anwendbaren Verfahren arbeiten, das keine Nacharbeiten erfordert.

Hochentwickelte Steuerungen/Regelungen, wie sie für die oxidative Bleiche bereits verfügbar sind, sind nicht notwendig. Der Maschinenpark unterscheidet sich nicht von zeitgemäßen Vorbehandlungslinien.

Wirtschaftliche Aspekte

Durch die Kombination der Verfahrensschritte und Behandlungsflotten wird der Ressourcenverbrauch reduziert, damit minimieren sich die Gesamtkosten.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Durch den zunehmenden Ersatz der Hypochloritbleiche durch Wasserstoffperoxid werden die Kosten für Wasserstoffperoxid im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln sinken. Der selektive Einsatz von Wasserstoffperoxid unter Minimierung nicht selektiver Reaktionspfade führt zu Einsparungen bei den Gesamtkosten (einschließlich von Rohmaterialkosten, Energiekosten und Kosten zur Abwasseraufbereitung).

Literatur

[203, VITO, 2001] mit Verweis auf:

“Ref. 1995, Catalytic oxidations with oxygen: An Industrial Perspective, Jerry Ebner and Dennis Riley

"Ref. 1998, Peroxide desizing: a new approach in efficient, universal size removal, David Levy"

"Ref. 1995, Environmentally friendly bleaching of natural fibres by advanced techniques, Ludwich Bettens (SYNBLEACH EV5V – CT 94- 0553) - Presentation given at the European Workshop on Technologies for Environmental Potection, 31 January to 3 February 1995, Bilbao, Spain – Report 7"

4.5.3 Einstufiges Entschlichten, alkalisches Abkochen und Bleichen von Baumwollgeweben

Beschreibung

Bei Baumwollgeweben und Baumwoll/Synthetik-Mischgeweben hat sich seit Jahren ein dreistufiges Verfahren als Standard etabliert. Dabei werden die folgenden Teilschritte ausgeführt:

- Entschlichten
- alkalisches Abkochen
- Bleichen

Neue Hilfsmittel, automatische Dosiersysteme und Dämpfer ermöglichen das so genannte "Blitzdampf (flash steam)"-Verfahren bei dem das Entschlichten, alkalisches Abkochen und die Peroxidbleiche im Pad-Steam (Klotz-Dämpf-)-Verfahren in einem Schritt zusammengefasst wird. [180, Spain, 2001].

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Durch das Zusammenfassen von drei einzelnen Prozessschritten in ein einstufiges Verfahren können bedeutende Energie- und Wassereinsparungen erreicht werden.

Betriebsdaten

Innerhalb von 2 - 4 Minuten (mit durchweg gebundener Warenführung) kann stuhlrohe Ware färbefertig gebleicht werden. Das Verfahren ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die Ware eine hohe Knitterneigung aufweist [180, Spain, 2001].
Die eingesetzten Chemikalien sind einfach zu handhaben und können vollautomatisch dosiert werden.

Eine geeignete Rezeptur ist wie folgt zusammengesetzt:

- 15 - 30 ml/kg phosphorfreie Mischung von Bleichmitteln, Dispergatoren, Netzmitteln und Waschmitteln
- 30 - 50 g/kg NaOH 100 %
- 45 - 90 ml/kg H_2O_2 35 %

Die Prozesssequenz bei der "Flash Steam Peroxidbleiche" sieht wie folgt aus:

1. Foulardieren der Bleichflotte
2. Dampfbehandlung 2 - 4 min (Sattdampf)
3. Auswaschen mit Heißwasser.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Betriebe mit einem modernen Maschinenpark, der für diesen Prozess geeignet ist, können das Verfahren anwenden [180, Spain, 2001]. Weitere Informationen waren nicht zugänglich.

Wirtschaftliche Aspekte

Informationen waren nicht verfügbar.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Steigerung der Produktivität.

Referenzanlagen

Mehrere Betriebe in Europa.

Literatur

[180, Spain, 2001] mit Verweis auf "International dyer, October (2000), Seite10"

4.5.4 Enzymatisches Abkochen

Beschreibung

Das enzymatische Entschlichten unter Verwendung von Amylasen ist ein bereits seit vielen Jahren etablierter Prozess. In letzter Zeit verspricht ein Verfahren, das mit Pektinasen arbeitet, das herkömmliche alkalische Abkochen zu ersetzen. Einige Textilhilfsmittelhersteller haben ein enzymatisches Verfahren zur Entfernung von hydrophoben und anderen nicht-cellulosischen Bestandteilen von der Baumwolle eingeführt. Das neue Verfahren arbeitet unter milden pH-Bedingungen innerhalb eines breiten Temperaturbereiches und kann mit dem bestehenden Maschinenpark wie zum Beispiel Jet-Färbeaggregaten durchgeführt werden.

Es wird geltend gemacht, dass aufgrund eines verbesserten Bleichverhaltens der enzymbehandelten Ware, der Bleichprozess mit einer reduzierten Menge an Bleichchemikalien und Textilhilfsmitteln durchgeführt werden kann. Tatsächlich führt die Enzymbehandlung zu einer erhöhten Hydrophilie der Substrate, was das verbesserte Bleichverhalten erklären kann. Wachse und Samenkapseln werden jedoch nicht abgebaut. Sie werden im nachfolgenden Bleichprozess entfernt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Einsatz von Natriumhydroxid – wie beim herkömmlichen alkalischen Abkochen – ist nicht mehr notwendig. Des Weiteren werden die folgenden Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren genannt (siehe untenstehende Tabelle).

	Enzymatisches Abkochen	**Enzymatisches Abkochen + Bleichen mit verminderter Konzentration an Wasserstoffperoxid und Alkali**
Verringerung des Spülwasserverbrauchs	20 %	50 %
Verringerung der BSB-Last	20 %	40 %
Verringerung der CSB-Last	20 %	40 %
Quelle: [179, UBA, 2001]		

Tabelle 4.16: Umweltentlastungen, die durch enzymatisches Abkochen erreicht werden

Betriebsdaten

Eine typische Rezeptur für einen Pad-Batch (Klotz-Kaltverweil-)-Prozess bei dem das enzymatischem Abkochen mit einer Entschlichtung in einem einstufigen Verfahren kombiniert wird, ist nachfolgend aufgeführt [179, UBA, 2001]:

- Imprägnierung bei 60 °C (pH 8 – 9,5) mit:
  - 2 - 3 ml/l Netzmittel
  - 2 - 5 ml/l Emulgator
  - 5 - 10 ml/l enzymatische Verbindungen
  - 4 - 6 ml/l Amylase
  - 2 - 3 g/l Salz
- Verweilen für 3 - 12 h in Abhängigkeit von Menge und Typ der Stärke
- Auswaschen und Spülen.

Verlagerungseffekte

Die umweltentlastenden Vorteile bleiben unklar, da auch die Enzyme zur organischen Last beitragen und der enzymatische Mechanismus auf dem Hydrolyseprinzip und weniger auf einer Oxidation beruht. Die organische Fracht, die beim enzymatischen Abkochen nicht entfernt wird kann in nachfolgenden wässrigen Prozessen auftauchen. Eine umfassendere Bilanz würde eventuell ergeben, dass keine deutliche Verbesserung eintritt.

Anwendbarkeit

Das enzymatische Abkochen kann bei cellulosischen Fasern und deren Mischungen sowohl bei Geweben als auch bei Gestricken in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessen angewandt werden.

Wenn das Entschlichten enzymatisch erfolgt, kann dieser Prozess mit dem enzymatischen Abkochen kombiniert werden.

Das Verfahren kann auf Jets, Overflows, Haspelkufen, sowie an Pad-Batch -, Pad-Steam- und Pad-Roll – Aggregaten durchgeführt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wird berichtet, dass bei Betrachtung der Gesamtkosten das Verfahren wirtschaftlich arbeitet.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Qualitätsgründe (gute Reproduzierbarkeit, weniger Faserschädigungen, gute Dimensionsstabilität, weicher Warengriff, erhöhte Farbausbeute), technische Aspekte (z.B. keine Korrosion von Metallteilen) sowie ökologische und wirtschaftliche Aspekte werden als Gründe für die Einführung des enzymatischen Abkochens aufgeführt [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Mehrere Betriebe in Europa. [179, UBA, 2001].

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf:
“Kahle, 2000”
Kahle, V.
Bioscouring ein neues, modernes Bio Tech-Konzept
Product information, Bayer AG, D-Leverkusen (2000)

4.5.5 Substitution von Hypochlorit und chlorhaltigen Verbindungen bei Bleichprozessen

Beschreibung

Der Einsatz von Hypochlorit führt zu Nebenreaktionen, die die Bildung einer Reihe von chlorierten Kohlenwasserstoffen zur Folge haben, zum Beispiel dem krebserregenden Trichlormethan, das am häufigsten gebildet wird, da es das Ende der Reaktionskette darstellt. Die meisten dieser Nebenprodukte können mit Hilfe des AOX-Summenparameters als adsorbierbare organische Halogenverbindungen erfasst werden. Gefährlicher AOX kann in ähnlicher Weise auch von Chlor oder chlorabspaltenden Verbindungen und von hochchlorierten Säuren (z.B. Trichloressigsäure) erzeugt werden. Halogenierte Lösemittel stellen eine weitere Quelle für problematischen AOX dar (siehe dazu Abschnitt 2.6.1.2).

Natriumhypochlorit war lange Zeit das am weitesten verbreitete Bleichmittel in der Textilveredlungsindustrie. Obwohl es in Deutschland zum Großteil ersetzt wurde, wird es in anderen europäischen Ländern immer noch eingesetzt und zwar nicht nur als Bleichmittel sondern auch zur Maschinenreinigung und zum Abziehen von fehlerhaften Färbungen.

Unter bestimmten Bedingungen kann auch beim Einsatz von Natriumchlorit AOX gebildet werden. Die AOX-Bildung ist jedoch geringer. Neuere Untersuchungen zeigten allerdings, dass der Grund für die AOX-Bildung nicht das Natriumchlorit selbst ist, sondern Chlor und Hypochlorit, die als Verunreinigungen (aus einer nicht-stöchiometrischen Umsetzung) oder als Aktivierungsreagenz enthalten sind. Neuentwicklungen, die Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel für Natriumchlorat verwenden, sind mittlerweile verfügbar und produzieren ClO_2 ohne AOX-Bildung [18, VITO, 1998], [59, L. Bettens, 2000].

Als Ersatz für Hypochlorit ist Wasserstoffperoxid mittlerweile das bevorzugte Bleichmittel für Baumwolle und Baumwollmischungen.

Wenn über einen einstufigen Prozess unter Verwendung von Wasserstoffperoxid der geforderte Weißgrad nicht erreicht wird, kann ein zweistufiger Prozess, bei dem Wasserstoffperoxid im ersten Prozessschritt und Natriumhypochlorit in der zweiten Stufe eingesetzt wird, angewandt werden. Dadurch werden die AOX-Emissionen verringert, da bei dieser Verfahrensführung die Faserbegleitstoffe, die als AOX-Vorläufer für die Haloformreaktion agieren, von der Faser entfernt werden. Auch eine zweistufige Bleiche ausschließlich mit Wasserstoffperoxid ist machbar, dadurch wird Hypochlorit gänzlich vermieden (Kaltbleiche bei Raumtemperatur und anschließende Heißbleiche).

Zunehmende Bedeutung erlangt ein Verfahren zur Peroxidbleiche unter stark alkalischen Bedingungen, mit dem ein hoher Weißgrad erreicht werden kann, nachdem katalytisch wirksame Substanzen sorgfältig mit Hilfe eines Reduktions-/Extraktions-Schrittes entfernt wurden. Als zusätzlicher Vorteil des Verfahrens wird die Möglichkeit zur Kombination des alkalischen Abkochens mit der Bleiche beschrieben. Dem Reduktions/Extraktionsprozess folgt ein sehr stark oxidativer Bleich-/Abkochprozess (hohe Alkalikonzentration und hoher Aktivsauerstoffgehalt). Dieses Verfahren kann zur Bleiche von allen stark verunreingten Substraten in allen Aufmachungen und auf allen Maschinentypen (diskontinuierlich und kontinuierlich) eingesetzt werden. Das oxidative Verfahren basiert auf Aktivsauerstoff.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Eintrag von gefährlichem AOX wie zum Beispiel Trichlormethan und Chloressigsäure in das Abwasser wird vermieden.

Betriebsdaten

Die Art und Weise der Prozessabfolgen, das Zusammenlegen von Vorbehandlungsverfahren und das Vermischen von Teilströmen, die Hypochlorit oder Chlor enthalten, muss unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen erfolgen. So besteht zum Beispiel beim zweistufigen Bleichverfahren, bei dem Wasserstoffperoxid und Hypochlorit zum Einsatz kommen, das Risiko zur Bildung gefährlicher Stoffe, wenn größere Mengen an halogenorganischen Vorläuferverbindungen nach der Peroxidbleiche auf dem Substrat

verbleiben. Das Risiko kann jedoch minimiert werden, wenn die Hypochloritbleiche als letzter Schritt nach der im alkalischen Milieu durchgeführten Wasserstoffperoxidbleiche, die die Vorläuferverbindungen entfernt, durchgeführt wird. Es waren jedoch keine Angaben verfügbar, die verdeutlichen, wie wichtig die Umkehr der Prozessabfolge vom Hypochlorit → Peroxid-Verfahren zum Peroxid → Hypochlorit-Verfahren ist. Auf jeden Fall, auch wenn bereits eine geeignete Prozessabfolge in der Vorbehandlung und Bleicherei gewählt wurde, sollte das Vermischen von Abwässern aus der Hypochloritbleiche mit anderen Teilströmen, insbesondere mit Teilströmen aus der Entschlichtung und Waschwässern, vermieden werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit bilden sich in den vereinten Prozessteilströmen Organohalogenverbindungen.

Bei der Chloritbleiche muss aufgrund der Toxizität und korrodierenden Eigenschaften des Natriumchlorits auf ein geeignetes Handling und eine geeignete Lagerung geachtet werden. Wegen der hohen Beanspruchung müssen die Maschinen und das Maschinenzubehör in ausreichenden Abständen überprüft werden (siehe auch Abschnitt 2.6.1.2).

Verlagerungseffekte

Komplexbildner (z.B. EDTA, DTPA, Phosphonate) werden in der Regel als Stabilisatoren für das Wasserstoffperoxid eingesetzt. Da diese Substanzen starke Metallkomplexe bilden können (Remobilisierung von Schwermetallen), N- und P- haltig sind und meist eine schlechte biologische Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit aufweisen, sind sie als umweltkritisch zu betrachten. Durch eine exakte pH-Regulierung beim Bleichprozess kann die Zugabe von starken Sequestriermitteln allerdings vermieden werden (siehe Abschnitt 4.5.6). Dies ist auch durch die Zugabe von Silikaten, Magnesium, Acrylaten oder biologisch abbaubaren Carboxylaten möglich. Diese Substanzen verlangsamen den unkontrollierten Zerfall des Wasserstoffperoxids (siehe Abschnitt 4.3.4).

Optische Aufheller werden oftmals eingesetzt, wenn die Peroxidbleiche nicht ausreicht, um den erforderlichen Weißgrad zu erzielen. Dabei müssen allerdings die entstehende CSB-Fracht und die Abgase bei der Fixierung der Ware auf dem Spannrahmen beachtet werden. Darüber hinaus sind optische Aufheller potenziell reizend und deshalb nicht immer geeignet für Weißware, bei deren Anwendung Hautkontakt entsteht. (z.B. Unterwäsche, Bettwäsche).

Anwendbarkeit

Der Ersatz von Hypochlorit als Bleichmittel kann in bestehenden und neuen Anlagen erfolgen.

Wasserstoffperoxid ist ein geeigneter Ersatz zum Bleichen von Garnen und Geweben aus Cellulose- und Wollfasern und für die meisten Mischungen dieser Fasern. Heutzutage kann die Wasserstoffperoxidbleiche auch bei Maschenware aus Baumwolle und Baumwollmischungen eingesetzt werden. Es wird ein hoher Weißgrad (>75 BERBER Weißgrad Index) erzielt, wenn der stark alkalische Abkoch/Bleich-Prozess nach der Entfernung von Katalyten durchgeführt wird.
Eine Ausnahme bilden Flachs- und Bastfasern, die alleine mit Wasserstoffperoxid nicht ausreichend gebleicht werden können. Im Gegensatz zu Chlordioxid ist das anionische Bleichreagenz nicht stark genug, um alle farbigen Verunreinigungen zu entfernen und erreicht insbesondere die hydrophoben Faserbereiche nicht. Ein zweistufiger Prozess, bestehend aus einer Wasserstoffperoxid- und Chlordioxidbleiche eignet sich bei Flachsfasern.

Es wird beschrieben, dass bei empfindlichen Flächengebilden, bei denen die Gefahr der Depolymerisation besteht, die nachfolgend beschriebene Bleichsequenz immer noch notwendig ist, um einen ausreichenden Weißgrad zu erzielen.
Zunächst werden halogenierbare Vorläuferverbindungen mit einer Wasserstoffperoxidbleiche entfernt und anschließend eine Hypochloritbleiche (oder Peroxidvorbleiche mit anschließender kombinierter Wasserstoffperoxid/Hypochloritbleiche) durchgeführt.

Natrimchlorit ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel für Flachs, Leinen und einige Synthesefasern.

Wirtschaftliche Aspekte

Im Allgemeinen ist aufgrund der Sättigung des Marktes das Bleichen mit Wasserstoffperoxid nicht mehr teurer als die Hypochloritbleiche.
Es wird berichtet, dass die Kosten für das zweistufige Bleichen mit Wasserstoffperoxid bei Maschenware zwei- bis sechsmal höher sind im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Hypochlorit [179, UBA, 2001].

Wenn Chlordioxid unter stark korrodierenden Bedingungen als Bleichreagenz eingesetzt werden soll, fallen bei bestehenden Anlagen Investitionskosten an, da die Anlagen korrosionsfest ausgestattet werden müssen.

Das vollständig untersuchte Produktionsverfahren zur Herstellung von chlorfreiem Chlordioxid ist in einem weiteren BREF (Zellstoff- und Papierindustrie) beschrieben.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Forderung des Marktes nach chlorfrei gebleichten Textilien und die Anforderungen des Gesetzgebers, was die Abwassereinleitung anbelangt, sind die Hauptgründe für die Einführung des Verfahrens

Referenzanlagen

Viele Textilveredlungsbetriebe in Europa und weltweit haben Hypochlorit als Bleichmittel ersetzt.

Literatur

[179, UBA, 2001], [51, OSPAR, 1994] (P059, P063), [203, VITO, 2001].

4.5.6 Minimierung des Verbrauchs an Komplexbildnern bei der Wasserstoffperoxidbleiche

Beschreibung

Beim Bleichen mit Wasserstoffperoxid können im Wasser Sauerstoff-Spezies mit unterschiedlicher Reaktivität vorhanden sein (O_2**, H_2O_2/HOO^-, H_2O/OH^-, HOO*/O_2*$^-$, OH*/O*$^-$, O_3/O_3*$^-$). Die Kinetik der Entstehung und des Abbaus hängt von der Sauerstoffkonzentration, der Aktivierungsenergie, dem Redoxpotenzial, pH, Katalyten und anderen reaktiven Substanzen ab. Diese Prozesse sind sehr komplex und können nur mit Hilfe von dynamischen Simulationsmodellen erklärt werden. Dass OH*-Radikale die Ursache für einen Angriff auf die Cellulosefasern sind und zu deren Schädigung (Depolymerisation) führen ist allgemein anerkannt. Die OH*-Radikalbildung erfolgt im Wesentlichen über die Reaktion von H_2O_2/HOO^- mit Übergangsmetallionen wie Eisen, Mangan und Kupfer. In der Regel wird mit Hilfe von Komplexbildnern, die die Katalyten inaktivieren (stabilisieren), eine katalytische Faserschädigung als Folge der unkontrollierten Bildung von OH*-Radikalen verhindert. Siehe auch Abschnitt 8.5.

Für die Textilveredlung typische Komplexbildner (siehe Abbildung 4.6) sind auf Polyphosphaten (z.B. Tripolyphosphat), Phosphonaten (z.B. 1-Hydroxyethan,1,1-Diphosphonsäure) und Aminocarbonsäuren (z.B. EDTA, DTPA und NTA) aufgebaut. Vor allem aufgrund ihres N- und P- Gehaltes, der oft schlechten biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit und der Fähigkeit zur Bildung von starken Metallkomplexen, die zur Remobilisierung von Schwermetallen führen kann, ist die Verwendung dieser Substanzen nicht unbedenklich (siehe auch Abschnitt 8.5).

Um große Mengen an Sequestriermittel zu vermeiden können die Katalyten aus dem Wasser und von der textilen Rohware entfernt und die OH*-Radikale “eingefangen” werden.

Um Eisen- und härtebildende Alkali-Ionen aus dem Prozesswasser zu entfernen, wird in Textilveredlungsbetrieben das Prozesswasser enthärtet (Magnesiumhydrat hat einen stabilisierenden Effekt; aus diesem Grund werden Verfahren, die nur Übergangsmetallionen und Calcium entfernen, bevorzugt eingesetzt).

Über die Rohware kann Eisen in Form von Faserverunreinigungen, Rost oder groben oberflächlich anhaftenden Partikeln eingetragen werden. Die letztgenannten Partikel können über einen wasserfreien Prozess, bei dem Metalldetektoren/Magnete zur Anwendung kommen, entfernt werden (moderne Kontinuestraßen sind mit magnetischen Detektoren ausgestattet). Dieses Verfahren eignet sich vor allem bei Prozessen, die mit einem oxidativen Abkoch/Entschlichtungsschritt beginnen, da sonst sehr große Mengen an Chemikalien zur Auflösung der groben Eisenpartikel in dem wässrigen Prozess benötigt würden. Andererseits ist die Entfernung von groben Eisenteilen nicht notwendig, wenn vor dem Bleichen alkalisch abgekocht wird.

Magnetische Sensoren können Partikel, die keine ferromagnetische Eigenschaften aufweisen, nicht entfernen. Über die Magneten kann Eisen aus dem Faserinneren (Faserverunreinigungen und Rost bei stark verschmutzter Ware) nicht entfernt werden. Diese Eisenanteile müssen in Lösung gebracht werden und über eine saure Entmineralisation oder einen reduktiven Extraktionsschritt vor dem Bleichen vom Substrat entfernt werden. Bei *der sauren Entmineralisation* wird Fe(III)-Oxid, metallisches Eisen und viele andere Erscheinungsformen des Eisens (einige organische Komplexe) unter stark sauren Bedingungen (mit Hilfe von Salzsäure bei einem pH-Wert von 3) in Lösung gebracht. Das bedeutet, dass die Metallteile der Anlage unter diesen Bedingungen korrosionsbeständig sein müssen. Der Vorteil der *reduktiven Behandlung* ist darin zu sehen, dass der Prozess ohne stark korrosive Säuren auskommt. Außerdem ist es möglich, mit den Reduktionsmitteln, die keine gefährlichen Stoffeigenschaften aufweisen, drastische pH-Wechsel zu vermeiden (siehe Abschnitt 4.6.5).

Wie oben beschrieben, können, um Faserschädigungen zu vermeiden, OH*-Radikale ohne den Einsatz von Komplexbildnern entfernt werden.

Durch eingehende Forschungsarbeiten zur Reaktivität von Wasserstoffperoxid (SYNBLEACH EV5V-CT94-0553, von der EU gefördertes Forschungsprojekt) konnte gezeigt werden, dass die Prozesssteuerung/-regelung unabdingbar ist, wenn Faserschädigungen vermieden und das Wasserstoffperoxid in optimaler Weise eingesetzt werden soll.

Abbildung 4.11 zeigt, dass unter optimalen Bedingungen (pH ca. 11,2, homogene Verteilung der Katalyte und geregelte Peroxidkonzentration) das OH*-Radikal durch Wasserstoffperoxid entfernt wird und das eigentliche bleichende Agens, das Dioxid-Radikalion gebildet wird (die maximale Bildung des Dioxid-Radikalanions O_2^{*-} entspricht dem Peakmaximum). Unter diesen Bedingungen fungiert das Wasserstoffperoxid selbst als Radikalfänger, als Reaktionsprodukt wird das aktive Bleichreagenz, das die optimale Verwendung des Wasserstoffperoxids erlaubt, gebildet. Um die O_2^*-Radikalbildung unter Kontrolle zu halten, kann auch Ameisensäure (Formiat-Ionen) zugesetzt werden. Dadurch wird zusätzliches O_2^{*-} gebildet und es ist möglich Faserschädigungen zu beheben.

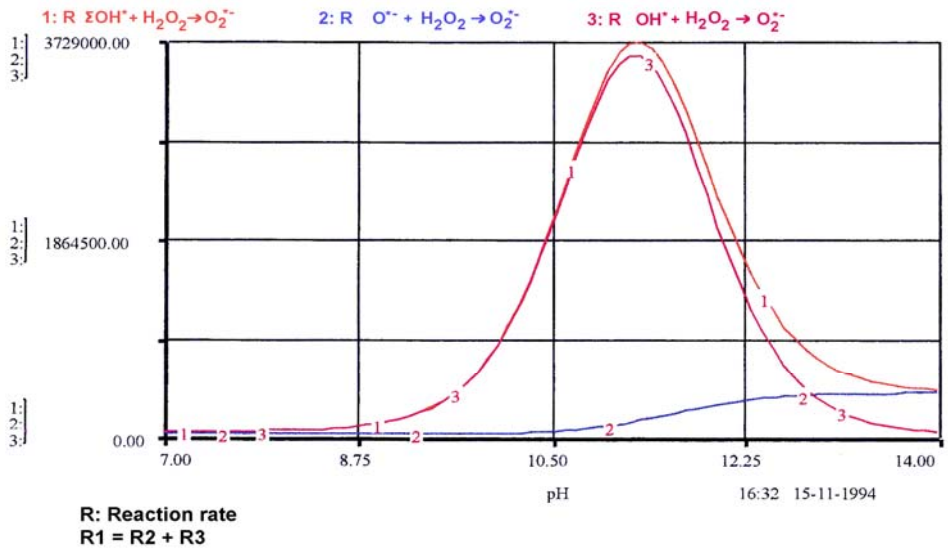


Abbildung 4.11: Bildung des Peroxid-Radikalions mit Hilfe von Wasserstoffperoxid, das Hydroxylradikalen (OH^*) bindet
[203, VITO, 2001]
Reaction rate = Reaktionsrate

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Mit dem vorgeschlagenen Bleichverfahren kann bei cellulosischen Fasern ein hoher bis sehr hoher Weißgrad erzielt werden, ohne dass Faserschädigungen eintreten. Dadurch wird erreicht, dass

- keine Sequestriermittel mit gefährlichen Substanzeigenschaften eingesetzt werden müssen
- der Peroxidverbrauch minimiert werden kann (<50 % im Vergleich zu nicht kontrollierten Bedingungen)
- die entfernten Substanzen (vor-)oxidiert werden.

Betriebsdaten
Wie oben beschrieben, kann als Alternative zur sauren Entmineralisation die Vorreinigung von stark verschmutzter Ware (Rost) auch unter stärker alkalischen Bedingungen, mit Hilfe von Reduktionsmitteln, die keine gefährlichen Stoffeigenschaften aufweisen, erfolgen, ohne dass ein pH-Wechsel erfolgt. Der Reduktions-/Extraktionsprozess kann bei allen Faserarten und Warenqualitäten (stark verschmutzt, ungleichmäßige Verteilung der Rostverunreinigungen) mit Erfolg eingesetzt werden. Dieser Verfahrensschritt kann in einfacher Weise in diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse, die nach dem oxidativen Verfahren unter milden oder stark alkalischen Bleichbedingungen arbeiten, integriert werden [203, VITO, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren können prinzipiell in bestehenden und in neuen Anlagen installiert werden. Um Wasserstoffperoxid unter kontrollierten Prozessbedingungen anzuwenden, sind allerdings vollautomatische Anlagen notwendig. Das Dosieren des Bleichmittels über eine mit Hilfe eines dynamischen Simulationsmodells geregelte Steuerung ist zurzeit noch in der Anwendung begrenzt. [203, VITO, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Der Peroxidverbrauch kann um mehr als 50 % verringert werden. Die organische Fracht wird nicht erhöht, sondern eher vermindert; zudem kann das Abwasser besser biologisch abgebaut werden. Der notwendige Chemikalieneinsatz ist nicht teuer. Das Verfahren ist betriebssicher, wenn ein gutes Fachwissen, was die Parameter für die Prozesssteuerung anbelangt, vorliegt [203, VITO, 2001].

Referenzanlagen

Einige Textilhilfsmittelhersteller unterstützen das Verfahren, das in diesem Abschnitt beschrieben wird, in direkter Weise. Mit Hilfe von dynamischen Simulationsmodellen sind sie in der Lage, für bestimmte Substrate und Anlagentechniken etc., Rezepturen für definierte Verfahrensbedingungen zu entwickeln.

Literatur

[203, VITO, 2001] mit Verweis auf:

"Ref. 1995, Environmentally friendly bleaching of natural fibres by advanced techniques, Ludwich Bettens (SYNBLEACH EV5V – CT 94- 0553) - Presentation given at the European Workshop on Technologies for Environmental Potection, 31 January to 3 February 1995, Bilbao, Spain – Report 7".

4.5.7 Natronlauge-Rückgewinnung aus der Mercerisation

Beschreibung

Bei der Mercerisation wird Baumwollgarn oder Baumwollgewebe (in einigen Fällen auch Maschenware) unter Spannung in einer konzentrierten Natronlaugelösung (270-300 g NaOH/l bzw. 170-350 g NaOH/kg Textilsubstrat) bei einer Verweilzeit von 40-50 Sekunden behandelt. Unmittelbar danach wird das Substrat zur Entfernung der Natronlauge ausgewaschen. Dieses Waschwasser wird als Schwachlauge (40-50 g NaOH/l) bezeichnet und kann zur Rückführung mittels Eindampfung aufkonzenriert werden. Das Prinzip dafür ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

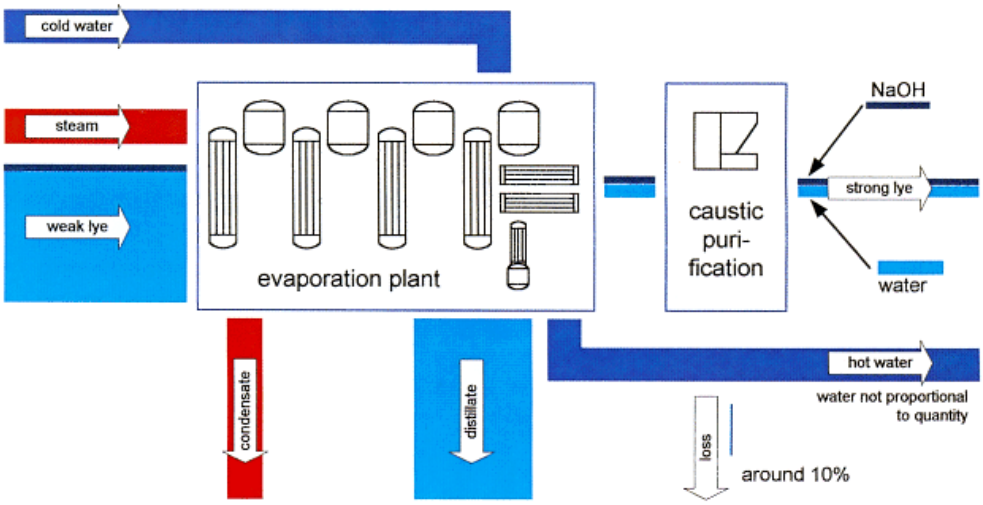


Abbildung 4.12: Schema für die Natronlauge-Rückgwinnung mittels Eindampfung und Laugenreinigung [179, UBA, 2001]
cold water = Kaltwasser, steam = Dampf, weak lye = Schwachlauge, evaporation plant = Eindampfanlage, caustic purification = Reinigung der Natronlauge, strong lye = Starklauge, water = Wasser, condensate = Kondensat, distillate = Destillat, loss = Verlust, hot water = Heißwasser

Nach der Entfernung von Flusen und Fasern und anderer Feststoffe (unter Einsatz von selbstreinigenden Drehfiltern oder mittels Mikrofiltration) wird die Schwachlauge aufkonzentriert, z.B. in einer dreistufigen Verdampferanlage. In vielen Fällen ist eine Reinigung der Lauge erforderlich, normalerweise nach der Eindampfung. Die Reinigungstechnik dafür hängt vom Grad der Verschmutzung ab und kann aus einer einfachen Sedimentation bestehen, aber auch aus einer Oxidation/Flotation durch Injektion von Wasserstoffperoxid.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die alkalische Belastung des Abwassers wird drastisch reduziert und die benötigte Menge an Säure zur Abwasserneutralisation stark minimiert.

Betriebsdaten

Die Konzentration der Schwachlauge beträgt üblicherweise 5-8 °Bé (30-55g NaOH/l) und wird in Abhängigkeit vom angewandten Mercerisationsverfahren auf 25-40 °Bé (225-485g NaOH/l) aufkonzentriert. Im Falle der Mercerisation der rohen, trockenen Textilware (Rohmercerisation) ist nur das Erreichen einer Natronlaugekonzentration von höchstens 25-28 °Bé möglich, während in anderen Fällen 40 °Bé erreicht werden können. Bei der Rohmercerisation ist der Grad der Verunreinigung deutlich höher und somit auch die Viskosität, weshalb ein höherer Konzentrierungsfaktor nicht möglich ist (der Umlauf in den Verdampfern wird behindert) [179, UBA, 2001].

Je mehr Verdampferstufen, je öfter wird die Energie zurückgewonnen und je niedriger ist der Dampfverbrauch und somit die Betriebskosten. Allerdings steigen die Investitionskosten mit der Anzahl der Verdampferstufen [179, UBA, 2001].

Verlagerungseffekte

Die Eindampfung benötigt ca. 0,3 kg Dampf/kg verdampftes Wasser für eine vierstufige Verdampfungsanlage. Dies entspricht 1 kg Dampf/kg rückgewonnener NaOH mit 28 °Bé oder 1,85 kg Dampf/kg NaOH mit 40 °Bé.

Anwendbarkeit

Die Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen angewendet werden.

Aufgrund des durch den Zerfall des Wasserstoffperoxids gebildeten aktiven Sauerstoffs ist eine Reinigung und Rückgewinnung der farbigen Natronlauge und seine Wiederverwendung möglich (Wasserstoffperoxid tritt bereits bei Anwendung der oxidativen Entschlichtung im Abwasserteilstrom auf – siehe Abschnitt 4.5.2).

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten hängen im Wesentlichen von der Anlagengröße und Reinigungstechnologie ab und betragen 200000 bis 800000 EUR. Die Amortisationszeit hängt von der Anlagengröße und der Betriebsdauer pro Tag ab. Wenn die Mercerisation gewöhnlich ständig durchgeführt wird, liegt die Amortisationszeit unter einem Jahr. In Betrieben, in denen die nicht rückgewonnene Natronlauge mit Säure neutralisiert werden muss, beträgt sie sogar weniger als sechs Monate. Vor dem Hintergrund dieser ökonomischen Überlegungen ist die Natronlauge-Rückgewinnung sehr attraktiv [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Der hohe Alkaligehalt im Abwasser und wirtschaftliche Aspekte wegen der Natronlaugeverluste sind die Hauptgründe [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Die erste Anlage zur Natronlaugerückgewinnung wurde vor mehr als 100 Jahren in Betrieb genommen. Heute sind mehr als 300 Anlagen weltweit in Betrieb, in erster Linie zur Rückgewinnung von Natronlauge aus der Mercerisation von Baumwollgewebe und von Baumwollgarn, aber auch aus der Mercerisation von Baumwoll-Maschenware (letztere wird aber nicht sehr oft angewendet).

Die wichtigsten Hersteller in Europa sind:
- KASAG Export AG, CH-9259 Kaltenbach, Schweiz
- Körting Hannover AG, D-30453 Hannover, Deutschland

Literatur

[179, UBA, 2001], [5, OSPAR, 1994] P040.

4.5.8 Optimierung der Vorbehandlung von Baumwoll-Kettgarn

Beschreibung

Für die Herstellung von weißen, ungefärbten textilen Unterlagen (z.B. Unterlagen, die unter Betttücher oder Tischdecken gelegt werden) wird vor dem Weben das Baumwoll-Kettgarn gebleicht (für die Herstellung von dieser Art Webware ist eine Entschlichtung nach dem Weben nicht erforderlich).
Das herkömmliche Verfahren besteht aus fünf Stufen, das aus Vornetzen/Abkochen, alkalischer Peroxidbleiche und drei nachfolgenden Waschschritten besteht. Dabei wird das letzte Waschwasser für die erste Waschstufe verwendet.

Dieser Prozess kann durch die Kombination von Netzen, alkalisches Abkochen und Bleichen in einem Schritt und durch Spülen in zwei Schritten mit Wiederverwendung des zweiten Spülbades zur Zubereitung des Bleichbades/Abkochbades (siehe oben) weiter verbessert werden.

Außerdem ist der Energieverbrauch des Prozesses durch Energierückgewinnung reduziert worden. Die Wärme des Abkochbades/Bleichbades (110°C) wird mittels Wärmetauscher zurückgewonnen und zur Erwärmung des Frischwassers für den ersten Spülschritt eingesetzt. Das Bad wird dadurch auf ca. 80°C abgekühlt, während das Frischwasser eine Temperatur von 60 – 70°C erreicht.

Dieses abgekühlte Abkochbad/Bleichbad wird in einem Tank zusammen mit dem warmen Spülwasser aus dem ersten Spülschritt gesammelt. Dieses Abwasser weist immer noch einen nutzbaren Energiegehalt auf. Deshalb wird dieser Abwasserteilstrom vor seiner Ableitung zur Erwärmung des Wassers für den zweiten Spülschritt (das dann, wie oben erwähnt, für das Abkochbad/Bleichbad eingesetzt wird) verwendet.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Wasserverbrauch und der Abwasseranfall vor und nach der Optimierung sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es wird eine Reduktion des Wasserverbrauchs von: 50% erreicht.

Prozesssequenz	Prozess	Wasserverbrauch in [l] für den herkömmlichen Prozess (1)	Wasserverbrauch in [l] für den optimierten Prozess (1)
			6400
1. Schritt	Netzen/Waschen	6400	
2. Schritt	Bleichen	5000	5000
3. Schritt	Kaltspülen	5000	
4. Schritt	Warmspülen	5000	
5. Schritt	Spülen und pH-Einstellung mit Essigsäure	5000	5000
Alle Schritte		26400	16400
Recycling der letzten Spülflotte		- 5000	- 5000
Gesamter Wasserverbrauch		21400	11400
Spezifischer Wasserverbrauch (800 kg Garn/Partie)		26,8 l/kg	14,3 l/kg
Rest-Wassergehalt des Garns		1400	1400
Abwassermenge		20000	10000
Spezifische Abwassermenge		25 l/kg	12,5 l/kg
Quelle: [179, UBA, 2001] Anmerkung: (1) die Angaben beziehen sich auf eine Garnmenge von 800 kg/Partie			

Tabelle 4.17: Optimierung des Prozesses "Kettbaumbleiche" - absoluter und spezifischer Wasser-verbrauch und Abwasseranfall vor und nach Optimierung des Prozesses

Der Verbrauch an Chemikalien und Energie konnte auch drastisch reduziert werden. Folgende Einsparungen wurden erzielt [179, UBA, 2001]:

- Prozessdauer — ca. 50%
- Wasserverbrauch/Abwasser-anfall — ca. 50%
- NaOH — ca. 80%
- H_2O_2 — keine Verminderung
- Komplexbildner/Stabilisator — ca. 65%
- Tenside — ca. 70 %
- Optischer Aufheller — keine Verminderung
- CSB-Fracht im Abwasser — ca. 20%
- Energie — 1,2 kg Dampf/kg Kettgarn

Betriebsdaten

Die Betriebsbedingungen des optimierten Prozesses sind in Tabelle 4.18 dargestellt. Sie enthält auch die Berechnung des CSB-Inputs und -Outputs.

Input und Verfahrensbedingungen	Menge	Spez. CSB	CSB-Fracht je kg Kettgarn
Netzen/alk. Abkochen/Bleichen • Bedingungen: pH ca. 12, 110°C, 10 min • Rezept			
- NaOH 38°Bé (33 %)	3,5 [g/l]	-	
- H_2O_2 35 %	3,0 [g/l]	-	
- Sequestriermittel und Stabilisator	1,0 [g/l]	85 [mgO_2/g]	0,6 gO_2/kg
- Tensid	1,9 [g/l]	1610 [mgO_2/g]	24,2 gO_2/kg
- Optische Aufheller	0,15 [Gew.-%]	2600 [mgO_2/g]	3,9 gO_2/kg
			gesamt aus den Hilfsmitteln 28,7 gO_2/kg
			Extrahiert aus der Baumwolle 70,0 gO_2/kg
Erster Spülschritt • Bedingungen: 70°C, 15 min		3000 [mgO_2/g]	18,7 gO_2/kg
Zweiter Spülschritt • Bedingungen: 70°C, 15 min		1000 [mgO_2/g]	6,2 gO_2/kg
			Gesamt 124 gO_2/kg
Quelle: [179, UBA, 2001]			

Tabelle 4.18: Optimierung des Prozesses "Kettbaumbleiche": Rezept und Verfahrensbedingungen des optimierten Prozesses

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Optimierung des Prozesses ist sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen möglich. Bezüglich der Wärmerückgewinnung besteht Platzbedarf für die zusätzlichen Tanks, was in einigen Fällen ein begrenzender Faktor sein kann. Die Qualität des Baumwollgarns muss berücksichtigt werden (Eisengehalt, Samenschalen etc.), um die Anwendung des Prozesses sicherzustellen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die beträchtlichen Einsparungen an Zeit, Wasser, Chemikalien und Energie machen den Prozess in hohem Maße wirtschaftlich. Für den optimierten Vorbehandlungsprozess an sich werden keine zusätzlichen

Anlagenteile benötigt, jedoch aber Tanks, Wärmetauscher, Rohrleitungen und regelungstechnische Einrichtungen für die Energierückgewinnung aus dem Abwasser.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Eine gegebene Umweltmotivation war der Hauptgrund für die Entwicklung des Prozesses. Allerdings haben sich der Einsatz und die Untersuchungen wirtschaftlich bezahlt gemacht.

Referenzanlagen

Zwei Textilveredlungsbetriebe in Deutschland praktizieren erfolgreich den beschriebenen Prozess.

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf:

"van Delden, 2001"
van Deleden, S.
Prozessoptimierung durch Wasserkreislaufführung und Abwasservermeidung am Beispiel einer Kettbaumbleiche
Ergebnisse des BEW-Seminars "Vermeidung, Verminderung und Behandlung von Abwässern der Textilindustrie" am 06.03.2001 (2001)

4.6 Färben

4.6.1 Ausziehfärben von Polyester und Polyestermischungen ohne Carrier oder mit ökologisch optimierten Carriern

Beschreibung

Aufgrund des hohen Glasumwandlungspunktes von Polyethylenterephthalat, der im Bereich von 80 - 100 °C liegt, ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Dispersionsfarbstoff-Molekülen in die Standard-PES-Fasern (auf Basis von PET) bei den üblichen Färbetemperaturen sehr niedrig. Färbebedingungen, die bei anderen Substraten angewandt werden, sind daher nicht praktikabel. Ausziehfärbungen für reines Polyester oder Polyestermischungen können entweder in Autoklaven bei hoher Temperatur (HT-Färben bei 130 °C wird in der Regel bei reinem PES und wollfreien PES Mischungen angewandt) oder bei den üblichen Färbetemperaturen (95°C – 100°C, üblich bei PES/Wolle-Mischungen) mit Hilfe so genannter Carrier erfolgen (siehe auch die Abschnitte 2.1.1.1, 2.7.6.2, 2.7.7 und 8.6.7).

Die Carrrier werden zu einem Großteil von der PES-Faser absorbiert. Sie erhöhen die Faserquellung und verstärken die Farbstoffmigration. Über die Färbe- und Spülprozesse gelangt ein bedeutender Anteil der Carrier in das Abwasser. Der Anteil, der auf der Faser verbleibt, kann bei anschließenden Trocknungs- und Fixierprozessen und beim Bügeln in das Abgas gelangen.

In Carrier-Zubereitungen können die folgenden Stoffe eingesetzt werden:
- chlorierte aromatische Verbindungen (Monochlorbenzol, Trichlorbenzol etc.)
- o-Phenylphenol
- Biphenyl und andere aromatische Kohlenwasserstoffe (Trimethylbenzol, 1-Methyl-Naphthalin etc.)
- Phthalate (Diethylhexylphthalat, Dibutylphthalat, Dimethylphthalate)

Die Humantoxizität, aquatische Toxizität, die hohe Flüchtigkeit und die hohe Geruchsintensität stellen die Hauptprobleme bei den oben genannten Substanzen dar (siehe auch Abschnitt 2.7.8.1). Die Emissionen belasten nicht nur das Abwasser und das Abgas, es wird zunehmend angenommen, dass Verbraucherschutzprobleme entstehen können, wenn halogenierte Carrier (z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol) aus den behandelten Textilien remobilisiert werden [18, VITO, 1998].

Wenn HT-Prozesse angewandt werden, kann der Einsatz von Carriern vermieden werden. Dieses Verfahren ist derzeit beim Färben von reinem Polyester und wollfreien PES-Mischungen weit verbreitet.

Das Färben von Polyestermischungen, insbesondere von Polyester/Wolle-Mischungen erfordert jedoch aufgrund der Empfindlichkeit der Wolle gegenüber hohen Temperaturen den Einsatz von Carriern. Für diese Fälle können kritische Carrier durch chlorfreie Substanzen mit einem verbesserten ökologischen und toxikologischen Eigenschaftsprofil ersetzt werden. Neue Carrier basieren auf:

- Benzylbenzoat
- und N-Alkylphthalimiden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Bei HT-Färbeprozessen sind das Abgas und das Abwasser carrierfrei. Der Gehalt an umweltproblematischen Substanzen wird verringert.

PES/Wolle-Mischungen können mit Carriern auf Basis von Benzylbenzoat und N-Alkylphthalimid gefärbt werden. Benzylbenzoat ist eine leicht biologisch abbaubare Substanz (der Mineralisationsgrad für Benzylbenzoat beträgt 79 % [179, UBA, 2001]). N-Alkylphthalimid ist bioeliminierbar (das Verhältnis (BSB_{30}/CSB)x100 beträgt 50 – 100 %), die Fischtoxizität liegt zwischen 10 und 100 mg/l. Zudem sind Geruchsbelästigungen (insbesondere am Arbeitsplatz) aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Stoffe vernachlässigbar.

Beide Substanzen zeigen eine große Affinität zu Wasser, wodurch die Zubereitungen einfach herzustellen sind (ohne Emulgatoren und Dispergatoren) und nach dem Färben einfach und mit einem geringeren Wasserverbrauch zu entfernen sind.

Betriebsdaten

Benzylbenzoat-Carrier werden in Konzentrationen zwischen 2,0 and 5,0 g/l (Färben bei Kochtemperatur; mittleres Flottenverhältnis) eingesetzt [179, UBA, 2001].

N-Alkylphthalimid-Carrier werden im Bereich von 2 % (Flottenverhältnis 1:10) bis 1 % (Flottenverhältnis 1:20) für Färbungen heller Farbtöne angewendet. Für dunkle Farben beträgt die Carriermenge 6 % (Flottenverhältnis 1:10) bzw. 3 % (Flottenverhältnis 1:20) [179, UBA, 2001].

Verlagerungseffekte

Beim Färben unter HT-Bedingungen kann ein größerer Anteil an Oligomeren zur Faseroberfläche migrieren.

Das Färben bei hoher Temperatur hat zudem einen höheren Energieverbrauch zur Folge. Zieht man allerdings eine Bilanz zwischen den verschiedenen Effekten (Carrier mit gefährlichen Umwelteigenschaften stehen einem höherem Energieverbrauch gegenüber) so wird sie eindeutig zu Gunsten des HT-Färbens ausfallen [179, UBA, 2001].
Carrier auf Basis von Benzylbenzoat und N-Alkylphthalimid sind weniger effektiv als herkömmliche Carrier. Sie dringen zu einem geringeren Ausmaß in die Faser ein und weisen ein geringeres Quellvermögen auf. Dadurch sind längere Prozesszeiten und höhere Einsatzmengen (bis zu dreifache Mengen) notwendig, um gleichwertige Effekte zu erzielen.

Anwendbarkeit

Wenn HT-Färbeaggregate verwendet werden, kann das carrierfreie Färbeverfahren für alle PES-Qualitäten zur Anwendung kommen. Bei PES-Mischungen hängt die Anwendbarkeit von der Temperaturempfindlichkeit der Fasern in der Mischung ab. Besonders kritisch sind PES/WO-Mischungen.

Das Färben mit optimierten Carriern ist mit allen PES-Mischungen möglich.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für die in diesem Abschnitt beschriebenen optimierten Carrier sind in derselben Höhe wie bei herkömmlichen Carriern [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Von der Umweltgesetzgebung geforderte Arbeitsplatzgrenzwerte waren einer der Hauptgründe zur Vermeidung/Substitution halogenierter Carrier und Carriern mit gefährlichen Stoffeigenschaften.

1994 wurde von OSPAR die Einstellung der Verwendung von halogenorganischen Carriern empfohlen. ([51, OSPAR, 1994]). Darüber hinaus enthalten mehrere Öko-Labels in ihren Anforderungen Vorschriften bezüglich Färbecarriern. Das europäische Öko-Label fordert zum Beispiel, dass halogenorganische Carrier nicht verwendet werden. Die Anforderungen des GuT-Labels (für Teppiche) beinhalten, dass Färbecarrier bei der Herstellung nicht verwendet werden oder im Produkt nicht nachweisbar sind.

Referenzanlagen

Die carrierfreie HT-Färbeprozesse und die oben genannten optimierten Carrier werden europa- und weltweit angewandt

Literatur

[179, UBA, 2001], [18, VITO, 1998], [61, L. Bettens, 1999], [52, European Commission, 1999], [59, L. Bettens, 2000].

4.6.2 Verwendung von PES-Fasern, die carrierfrei gefärbt werden können

Beschreibung

Die Polymerindustrie war über lange Zeit hinweg an Polyesterpolymeren, die aus der gesamten Reihe der aromatischen Polyesterpolymere auf Basis von n-Methylenglykolen aufgebaut sind, interessiert. Unter diesen Polymeren sind die Polymere auf PET-Grundlage die wichtigsten für die Textilindustrie. Sie zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften und eine gute thermische Beständigkeit. Der hohe Kristallinitätsgrad führt allerdings dazu, dass sie ohne den Einsatz von Carriern nicht unter 100 °C anzufärben sind.

Die ökologischen Probleme, die durch die Verwendung dieser gefährlichen Substanzen entstehen und Verfahren mit denen dem Problem begegnet werden kann, sind im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Eine weitere Möglichkeit, die in Betracht gezogen werden kann, stellt der Einsatz von carrierfrei färbbaren PES-Fasern wie die Polytrimethylenterephthalat (PTT)-Polyesterfasern dar (siehe auch Abschnitt 2.1.1.1).

Polytrimethylenterephthalat blieb lange Zeit ein unbedeutendes Polymer. Die entsprechende Faser wurde nicht auf dem Markt eingeführt, nicht weil es an guten physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie potenziellen Anwendungsgebieten gemangelt hätte, sondern wegen den hohen Kosten für die Synthese des Ausgangsmonomers (1,3-Propandiol). PTT-Polymere gewinnen erneut an Interesse, da Shell vor kurzem ein Durchbruch bei einem Syntheseweg, der mit geringeren Kosten verbunden ist, gelang.

Fasern auf der Basis von Polytrimethylenterephthalat können ohne besondere Verfahrensschritte oder Carrier zur Beschleunigung des Färbeprozesses mit handelsüblichen Dispersionsfarbstoffen gefärbt oder bedruckt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die nachfolgend aufgeführten ökologischen Vorteile im Vergleich zu Standard-Polyesterfasern (PET-Typen) werden beim Färben erreicht:

- Carrier-Emissionen am Arbeitsplatz und in die Umwelt werden vermieden
- Im Vergleich zu PET, das unter erhöhtem Druck und Temperatur (HT) Bedingungen gefärbt wird, ist der Energieverbrauch geringer (PTT lässt sich mit ausgezeichnetem Ausziehgrad und hohen Farbechtheiten unter atmosphärischen Bedingungen bei 100 °C färben).

Betriebsdaten

Dispersionsfarbstoffe werden für das Färben von PTT empfohlen, insbesondere bei dunklen Tönen. Basische Farbstoffe können – allerdings nur bei hellen Tönen – auch eingesetzt werden.

Das Färbegleichgewicht wird bei mittleren Tönen je nach Art des ausgewählten Farbstoffes nach 30 bis 60 Minuten erreicht. Um eine gute Farbstoffausnutzung ohne Einschränkungen bei der Produktivität zu erreichen, wird eine Haltezeit von 30 bis 45 min bei 100 °C empfohlen [178, VITO, 2001].

Es wird ein pH von 7 und eine Färbetemperatur von 100 °C als Färbebedingung empfohlen (PTT kann bei 100 °C mit vergleichbarem oder etwas tieferen Farbausfall als PET bei 130 °C gefärbt werden) [178, VITO, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

PTT-Fasern sind einfach herzustellen und zu verarbeiten. Sie können auf allen gebräuchlichen Spinnanlagen mit nur geringfügigen Modifikationen extrudiert werden.

Aufgrund ihres Leistungsprofils gibt es eine Vielzahl von Anwendungen in den Bereichen Teppich, Textil und Bekleidung, Verarbeitung von Thermoplasten, Vliesen, Filme und Monofilamenten. Nach Angabe der Hersteller zeigen Fasern aus CORTERRA®-Polymeren gleichwertige oder in vielen Fällen bessere Eigenschaften als andere Materialien wie Polypropylen, Nylon und PET. Aufgrund der Unterschiede in der chemischen Struktur unterscheiden sich ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften offensichtlich von den Standard-PES-Fasern (PET-Typen). Damit können sie nicht exakt denselben Markt abdecken und können nicht als Substitutionsprodukt für PET-Fasern angesehen werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Der neue, von Shell eingeschlagene Weg zur Herstellung von Polytrimethylenterephthalat führte dazu, dass PTT-Fasern mit Standard-PES-Fasern wettbewerbsfähig sind.

Die niedrigen Färbetemperaturen und der breite pH-Bereich beim Färben führen zu einer Kostenreduzierung. Darüber hinaus werden Kosten im Umweltbereich, die durch den Carriereinsatz entstehen, vermieden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Grenzwerte und Einschränkungen bezüglich Färbecarriern, die gegenwärtig von der Umweltgesetzgebung gefordert werden, und die führenden Öko-Label-Systeme auf freiwilliger Basis sind die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik.

In der Teppichindustrie ist die Möglichkeit, PES-Teppichware unter atmosphärischen Bedingungen carrierfrei im Stück zu färben besonders zweckmäßig, da die Kosten für Hochdruck-Stückfärbemaschinen, die das Stückfärben unter HT-Bedingungen ermöglichen, sehr hoch sind.

Referenzanlagen

Die Shell Chemical Company kündigte die Markteinführung von PTT 1996 unter dem Handelsnamen CORTERRA® - Polymere an.

Literatur

[178, VITO, 2001]

4.6.3 Dispergatoren mit höherem Bioeliminationsgrad in Farbstoffformulierungen

Beschreibung

Dispergatoren (siehe Abschnitt 8.6.3) sind in Dispersions-, Küpen- und Schwefelfarbstoffen enthalten (und werden zusätzlich in nachfolgenden Schritten eingesetzt), um eine gleichmäßige Dispersion beim Färbe- und Druckprozess sicherzustellen. Dispersionsfarbstoffe in Pulver- oder Granulatform enthalten 40 – 60 % (in manchen Fällen bis zu 70 %) an Dispergatoren, wohingegen Flüssigformulierungen 10 – 30 % enthalten (siehe auch Tabelle 2.15, Abschnitt 2.7.8). Gewöhnlich ist bei dunklen Farbtönen keine zusätzliche Dosierung von Dispergatoren notwendig. Bei hellen Farbtönen kann dies jedoch notwendig werden. Die prozentualen Anteile in Küpen- und Schwefelfarbstoffen werden ähnlich sein, genaue Angaben liegen jedoch nicht vor.

Die Dispergatoren besitzen keine Affinität zur Faser und gelangen damit in das Gesamtabwasser. Aufgrund der erheblichen Mengen und der meist schlechten biologischen Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit leisten sie den größten Beitrag zur refraktären Last aus Färbe- und Druckprozessen.

Insbesondere Ligninsulfonate und Formaldehyd-Naphthalinsulfonsäure finden als Dispergatoren eine breite Anwendung. Sie weisen einen CSB von 1200 mg/g (Ligninsulfonate) bzw. 650 mg/g (Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukte) auf. Die Elimination in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen ist für beide Produkte unzureichend. Damit tragen sie zum refraktären CSB (Rest-CSB) im behandelten Abwasser bei [179, UBA, 2001].

Verbesserte Dispergatoren, die die herkömmlichen Dispergatoren in Farbstoffformulierungen zu max. 70 % ersetzen können, sind mittlerweile verfügbar. Es gibt zwei Möglichkeiten [179, UBA, 2001]:
Möglichkeit A (bis heute nur bei Flüssigformulierungen von Dispersionsfarbstoffen anwendbar): herkömmliche Dispergatoren werden teilweise durch optimierte Produkte auf der Basis von Fettsäureestern ersetzt. Eine Mischung verschiedener Dispergatoren, unter denen die Fettsäureester die Hauptkomponente darstellen, wird eingesetzt. Das Dispergiervermögen ist im Vergleich zu herkömmlichen Dispergatoren verbessert. Dadurch kann der Dispergatoranteil in der Zubereitung erheblich verringert werden. Aufgrund der entsprechend höheren Konzentration der Farbstoffe in der Zubereitung verbessert sich die Farbstärke der Farbstoffe ebenfalls (um 100 bis 200 % (“Grütze, 2000”).
Möglichkeit B (bei den üblichen Dispersionsfarbstoffen in Pulver- und Granulatform anwendbar): Dispergatoren auf der Grundlage einer Mischung verschiedener Natriumsalze von aromatischen Sulfonsäuren werden eingesetzt (“Kilburg, 1997”). Es wird berichtet, dass diese Produkte modifizierte Komponenten der herkömmlichen Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd darstellen. Diese chemische Modifizierung führt zu höheren Bioeliminationsraten, da die Adsorption an die Biomasse zunimmt. Die Produkte sind jedoch nach wie vor nicht biologisch abbaubar.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Möglichkeit A) In Abbautests nach dem mod. Zahn-Wellens-Test (OECD 302 B) können Eliminationsraten zwischen 90 and 93 % erreicht werden. Ein Vergleich zwischen herkömmlichen und optimierten Farbstoffzubereitungen ist aus Abbildung 4.13 ersichtlich (Mittelwerte hinsichtlich der gesamten Farbstoffpalette). Unterschiede in der Farbstärke sind bereits berücksichtigt.

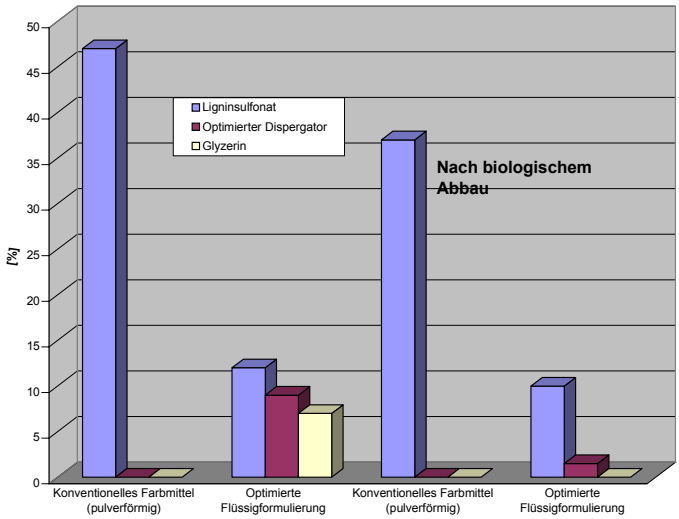


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen der Zusammensetzung herkömmlicher und neuer Zubereitungen von flüssigen Dispersionsfarbstoffen vor und nach dem biologischen Abbau (die Prozentangabe auf der y-Achse gibt den Dispergatoranteil in der gesamten Zubereitung wieder)
[179, UBA, 2001]

Möglichkeit B) In Abbildung 4.14 ist die Bioeliminierbarkeit von herkömmlichen Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukten im Vergleich zu den modifizierten Typen aufgeführt. Die modifizierten Typen erreichen eine Bioeliminierbarkeit von ca. 70 %, wohingegen die herkömmlichen Produkte lediglich zu 20-30 % eliminiert werden (Testmethode nach OECD 302 B).

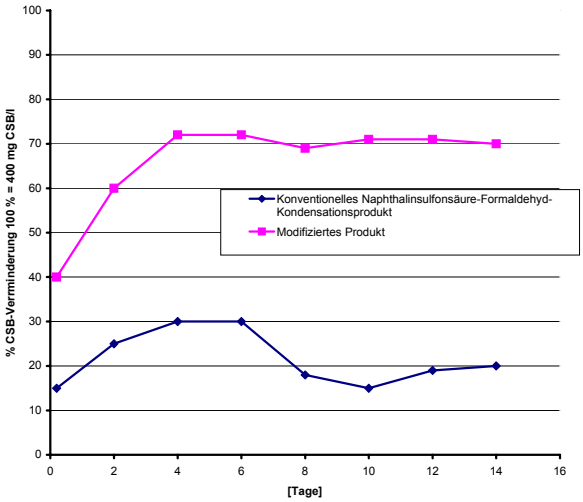


Abbildung 4.14: Vergleich der Bioeliminationsrate von herkömmlichen und modifizierten Dispergatoren (beide auf Basis von Formaldehyd-Naphthalinsulfonsäurekondensationsprodukten)
[179, UBA, 2001]

Betriebsdaten

Wenn von herkömmlichen Typen auf die vorgeschlagenen optimierten Dispergatoren umgestellt wird, ist es nicht notwendig Prozessveränderungen vorzunehmen.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Möglichkeit A) Diese Dispergatoren können nur in Flüssigformulierungen eingesetzt werden. Es gibt keine Einschränkungen für die Anwendbarkeit, jedoch ist die Farbstoffpalette zurzeit begrenzt.
Option B) Diese Dispergatoren können in flüssigen und pulverförmigen Formulierungen von Dispersions- und Küpenfarbstoffen eingesetzt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Farbstoffzubereitungen mit Dispergatoren, die eine verbesserte Bioeliminierbarkeit aufweisen, sind in der Regel teurer als die herkömmlichen Produkte [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die wesentliche Motivation für die Auswahl von Farbstoffen, die Dispergatoren mit einer erhöhten Bioeliminationsrate beinhalten, liegt in einer Verbesserung der betrieblichen Umweltleistung.

Referenzanlagen

Viele europäische Betriebe.

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf "BASF Aktiengesellschaft, Technical Information TI/T 7063 d, 1998".

4.6.4 Einstufige kontinuierliche Küpenfärbung in Pastell- und hellen Farbschattierungen

Beschreibung

Die herkömmliche kontinuierliche Küpenfärbung nach dem Pad- Steam-Verfahren umfasst die folgenden Arbeitsschritte (siehe Abschnitt 2.7.3):

- Foulardieren der Farbstoffpigmente
- Zwischentrocknen
- Foulardieren der Chemikalien/Textilhilfsmittel (Reduktionsmittel)
- Dämpfen
- Oxidieren
- Waschen (mehrere Wasch- und Spülschritte).

In einigen Fällen kann der Prozess ohne den Dämpfschritt und der nachfolgenden Wäsche erfolgen. Dabei wird die nachfolgend beschriebene vereinfachte Prozessabfolge, die der Pigmentfärberei ähnelt, eingehalten:

- Foulardieren der Farbstoffe, Chemikalien/Hilfsmittel in einem Schritt
- Trocknen
- Fixieren.

Speziell ausgewählte Küpenfarbstoffe mit geringer Migrationstendenz müssen verwendet werden. Zudem sind Hilfsmittel auf der Basis von Polyglykolen und Acrylpolymeren zur Sicherstellung der Flottenstabilität und guten Echtheitswerten notwendig.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Auf mehrere Arbeitsschritte, insbesondere auf die Waschprozesse kann verzichtet werden. Dadurch müssen nur die Restklotzflotten beim Prozessende entsorgt werden und der Wasserverbrauch kann auf ca. 0,5 l/kg Textil gesenkt werden [179, UBA, 2001].

Zudem werden Einsparungen beim Chemikalien- und Energieverbrauch erzielt.

Betriebsdaten

Ein typisches Rezept für eine Färbeflotte enthält [179, UBA, 2001]:
- Binder: 30 - 40 g/l
- Natriumsulfat: 5 - 10 g/l
- Antimigrationsmittel: 10 - 20 g/l
- Farbstoff: bis zu 2,5 g/kg

Bei den typischen Prozessparametern sollte die Flottenaufnahme so gering wie möglich sein (50 – 65 %), die Flottentemperatur sollte weniger als 35 °C betragen. Das Zwischentrocknen erfolgt bei 100 - 140 °C, bei der Thermofixierung werden typischerweise 30 s bei 170 °C für Cellulose und 30 s bei 190 °C für Polyester/Cellulose-Mischungen eingehalten [179, UBA, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Technik eignet sich für Cellulose und Cellulose/Polyester-Mischungen. Die Anwendung ist allerdings auf Pastell- und helle Farbtöne beschränkt (bis zu ca. 5 g/l Farbstoff bei 50 % Flottenaufnahme).

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zur herkömmlichen Pad-Steam-Technik können durch Energie-, Wasser- und Chemikalieneinsparungen sowie eine verkürzte Prozesszeit erhebliche Einsparungen erzielt werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Kostenvorteile sind die hauptsächliche Motivation für die Einführung des Verfahrens.

Referenzanlagen

Mehrere Textilbetriebe in Deutschland und weltweit [179, UBA, 2001].

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf “BASF Aktiengesellschaft, Technical Information TI/T 7063 d, 1998 and 7043 d, 1998”.

4.6.5 Nachbehandlung beim Färben von Polyester

Beschreibung

Das Erreichen einer ausreichenden Waschechtheit stellt beim Färben von PES-Fasern und PES-Mischungen ein größeres Problem dar. Um die geforderten Waschechtheiten zu erreichen, erfolgt ein Nachbehandlungsschritt, bei dem der nicht fixierte Farbstoff von der Faser entfernt wird. In der Regel wird die reduktive Nachreinigung

einer einfachen Wäsche vorgezogen, da dabei die auf der Faseroberfläche absorbierten Farbstoffmoleküle in kleinere oft farblose und besser wasserlösliche Bruchstücke gespalten werden (siehe 2.7.6.2). Voraussetzung ist, dass zur Färbung keine Farbstoffe eingesetzt werden, die reduktionsempfindlich sind.

Beim herkömmlichen Prozess muss nach der Färbung des Polyesters bei 130 °C das sauer eingestellte Färbebad auf Temperaturen unterhalb von 70 °C abgekühlt werden, bevor es abgelassen wird. Dadurch wird erreicht, dass die Faser die Glastemperatur unterschreitet. Die reduktive Nachbehandlung erfolgt in einem frischen Bad mit Hilfe von Hydrosulfit und einem Dispergator im alkalischen Milieu (die Temperatur wird während des Prozesses wieder auf 80 °C erhöht). Anschließend wird das Bad abgelassen und ein oder zweimal gespült, um Alkalireste und das Reduktionsmittel zu entfernen. Um ein Vergilben im Spannrahmen zu verhindern, muss der pH des Textils auf Werte zwischen 4 and 7 eingestellt werden. Die Spülprozesse werden aus diesem Grund unter sauren Bedingungen durchgeführt.

Neben dem, aus Umweltgesichtspunkten, kritisch zu betrachtenden Einsatz von Hydrosulfit als Reduktionsmittel (siehe 2.7.8.1), bedingt der Prozess drei Badwechsel (einschließlich Aufheiz-/Kühlschritten) und zwei pH-Wechsel der Behandlungsbäder: vom sauren Milieu des Färbebades zur hochalkalischen Nachbehandlungsflotte und dann wieder zu den sauren Bedingungen in den Spülbädern. Der zweifache Wechsel hat einen hohen Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch sowie lange Prozesszeiten und einen erhöhten Salzgehalt im Abwasser zur Folge.

Zwei unterschiedliche Vorgehensweisen werden vorgeschlagen:

- *Methode A)* arbeitet mit Reduktionsmitteln auf Basis spezieller kurzkettiger Sulfinsäurederivaten, die direkt im ausgezogenen Färbebad eingesetzt werden können. Das Reduktionsmittel liegt in flüssiger Form vor und kann daher automatisch zudosiert werden. Zudem ist dieses Reduktionsmittel biologisch leicht abbaubar und weist nur eine geringe Toxizität auf. [179, UBA, 2001], [181, VITO, 2001].
- *Methode B)* stellt ein Verfahren dar, das mit Dispersionsfarbstoffen arbeitet, die im alkalischen Milieu ohne Reduktionsmittel über Hydrolyse in Lösung gebracht werden. Es handelt sich um azogruppenhaltige Dispersionsfarbstoffe, die Phthalimidgruppierungen enthalten. [182, VITO, 2001].

Quantifizierung/Qualifizierung des Umweltnutzens

Methode A)

Da die Reduktionsmittel in einem sauren pH-Bereich eingesetzt werden können, werden erhebliche Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch erzielt. Im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren können bis zu 40 % an Frischwasser eingespart werden.

Darüber hinaus sind die kurzkettigen aliphatischen Sulfinsäurederivate leicht biologisch abbaubar (das Produkt ist nicht flüchtig, wasserlöslich und weist im OECD-Test 302B innerhalb von 28 Tagen eine DOC-Abnahme von über 70 % auf). Der Schwefelgehalt des Produktes liegt bei ca. 14 %, während Natriumdithionit einen Gehalt von 34 % aufweist. Außerdem können die Gehalte an Nebenprodukten (Sulfite und Sulfate) gegenüber dem herkömmlichen Verfahren auf die Hälfte reduziert werden (siehe untenstehende Tabelle).

Es muss zudem erwähnt werden, dass im Gegensatz zu Natriumdithionit das Produkt weder korrosiv, noch reizend und selbstentzündlich ist und keinen unangenehmen Geruch verbreitet. Dadurch erhöht sich die Arbeitssicherheit, Geruchsbelästigungen können vermieden werden.

Rezept	Schwefelkonzen-tration im Mischabwasser(1) [mg/l]	Spezifische Schwefelfracht (2) [mg/kg PES]	Max. Sulfitkon-zentration im Mischabwasser (1) [mg/l)]	Max. spezifische Sulfitfracht (2) [mg/kg PES]
Natriumdithionit (3 g/l) 2 Spülbäder	260	4100	640	10300
Sulfinsäure (3 g/l) 2 Spülbäder	100	1700	130	2000
Sulfinsäure (3 g/l) 1 Spülbad	200	1700	260	2000
Quelle: [179, UBA, 2001] mit Verweis auf "WO 98/03725; BASF Aktiengesellschaft, Priority, July 23rd 1996" Anmerkungen: (1) Mischabwasser: Mischung aus dem ausgezogenen Färbebad, dem Reinigungsbad und der Spülbäder (2) Die Angaben sind unter Annahme eines Flottenverhältnisses von 1:4 berechnet				

Tabelle 4.19: Schwefel- und Sulfitkonzentration und -fracht im Mischabwasser von typischen Verfahren, die mit Reduktionsmitteln auf Basis von Natriumdithionit und Sulfinsäurederivaten arbeiten

Methode B)

Bei Farbstoffen, die ausschließlich alkalisch nachbehandelt werden, kann der Einsatz von Hydrosulfit und anderen Reduktionsmitteln vermieden werden. Dadurch verringert sich der Sauerstoffbedarf im Gesamtabwasser.
Es besteht die Möglichkeit PES/Baumwolle-Mischungen in einem Einbadverfahren zu färben, da die alkalisch nachzubehandelnden Farbstoffe im selben Bad angewandt werden können wie die Reaktivfarbstoffe für die Baumwolle. Es resultieren Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Methode A)

In den meisten Fällen kann konzentriertes Hydrosulfit durch dieselbe Menge des genannten Produktes ersetzt werden. Bei einem typischen Prozess werden bei mittleren Farbtönen 1,0 – 1,5 ml/l bzw. bei dunklen Färbungen 1,5 – 2,5 ml/l des Reduktionsmittels dem ausgezogenen Färbebad zugesetzt. Der Prozess erfolgt bei 70 – 80 °C unter Einhaltung einer Prozesszeit von 10 – 20 min. Es wird heiß und kalt nachgespült.[179, UBA, 2001].

Um einen maximalen wirtschaftlichen und ökologischen Nutzen mit dem vorgeschlagenen Verfahren zu erreichen, ist es von vorrangiger Bedeutung, dass nur die Menge an Reduktionsmittel eingesetzt wird, die ausreicht, um den Farbstoff zu reduzieren. Der Reduktionsmittelverbrauch durch den in der Färbemaschine anwesenden Sauerstoff sollte weitestgehend unterbunden werden. Um den Sauerstoff aus der Flotte und der überstehenden Luft in der Maschine zu verdrängen, eignet sich vor allem Stickstoffgas. [182, VITO, 2001].

Bei einigen Polyestertypen, bei denen die Oligomere während des Färbeprozesses verstärkt an die Oberfläche gelangen, wird empfohlen die Nachbehandlung in einem frischen Bad durchzuführen.

Methode B)

Das untenstehende Beispiel vergleicht zwei gleichwertige Rezepte. Farbstoffe, die alkalisch nachbehandelt werden können, werden mit herkömmlichen Dispersionsfarbstoffen verglichen:

(Rezept mit Farbstoffen, die alkalisch nachbehandelt werden können)	(Rezept mit herkömmlichen Farbstoffen)
- Farbstoff 40 g/kg	- Farbstoff 55 g/kg
- pH Stabilisator 25 g/kg	- Essigsäure 25 g/kg
- Ausgleichsmittel 10 g/kg	- Ausgleichsmittel 10 g/kg
	- Egalisiermittel 5 g/kg
	- Dispergator 12 g/kg
	- Waschmittel 12 g/kg

Beim Färben mit den alkalisch nachbehandelbaren Farbstoffen werden keine Egalisiermittel, Dispergatoren und Waschmittel benötigt. Zudem kann die Farbstoffmenge vermindert werden. Die umweltentlastenden Vorteile liegen auf der Hand.

Verlagerungseffekte

Methode A) Wenn das Produkt im Färbebad eingesetzt wird, werden die nicht fixierten Farbstoffpartikel über Reduktionsmechanismen abgebaut, sodass das Abwasser weitgehend farblos ist. Andererseits können die Nebenprodukte, die bei der Reduktion entstehen, gefährlichere Eigenschaften aufweisen als der ursprüngliche Farbstoff (z.B. aromatische Amine, die bei der Reduktion von Azofarbstoffen entstehen). Das Abwasser muss daher vor der Einleitung bezüglich Polyesteroligomeren und aromatischen Aminen behandelt werden.

Methode B) Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Methode A) Das Verfahren kann in allen Färbeaggregaten nicht nur für Polyesterfasern, sondern auch bei PAC, CA und deren Mischungen angewandt werden. Nur bei Fasermischungen mit Elasthanfasern hat das Verfahren seine Grenzen.

Methode B) Die alkalisch nachbehandelbaren Farbstoffe werden gegenwärtig sowohl für Baumwolle als auch für PES/Baumwolle-Mischungen eingesetzt. Die größeren ökologischen und wirtschaftlichen Vorteile werden bei PES/Baumwoll-Mischungen erzielt.

Wirtschaftliche Aspekte

Methode A) Aufgrund der Produktivitätssteigerung, des verminderten Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs und der geringeren Abwasserlast können erhebliche Kosteneinsparungen erreicht werden.

Methode B) Im Vergleich zu herkömmlichen Dispersionsfarbstoffen verursacht das Färben mit den alkalisch nachbehandelbaren Farbstoffen höhere Rezeptkosten (ca. doppelt so hohe Kosten, während die Kosten mit Standard-Dispersionsfarbstoffen bei ca. 0,2 EUR/kg liegen, resultieren bei den alkalisch nachbehandelbaren Farbstoffen Kosten in Höhe von ca. 0,5 EUR/kg). Allerdings werden für das Verfahren B) eine Verkürzung der Prozesszeit (Produktivitätssteigerung) und Einsparungen bei den Wasser-, Energie- und Chemikalienkosten erwartet und zwar insbesondere dann, wenn diese Farbstoffe zum Färben von PES/Baumwolle-Mischungen eingesetzt werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Kosteneinsparungen (Produktivitätssteigerung) und die Verbesserung der Umweltleistung (insbesondere was den Sulfitgehalt im Abwasser anbelangt) sind die Hauptgründe, die für beide Verfahren sprechen.

Referenzanlagen

Methode A) Das vorgeschlagene Verfahren wird in mindestens fünf deutschen Betrieben und auch weltweit angewandt. [179, UBA, 2001].

Methode B) Viele Betriebe in Europa.

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Hinweis auf "BASF Aktiengesellschaft, Technical information TI/T 7043 d, 1998", [180, Spain, 2001], [182, VITO, 2001], [181, VITO, 2001], [59, L. Bettens, 2000].

4.6.6 Färben mit Schwefelfarbstoffen

Beschreibung

Schwefelfarbstoffe haben bei der Baumwollfärberei in mittleren bis dunklen Farbtönen (speziell bei schwarzen Färbungen) weltweit eine große Bedeutung, wenn hohe Licht- und Waschechtheiten erforderlich sind. Schwefelfarbstoffe sind in Wasser unlöslich und müssen zu einem bestimmten Zeitpunkt während des Färbeprozesses in die wasserlösliche "Leuko-Form" überführt werden (siehe auch Abschnitt 9.9).

Herkömmliche Schwefelfarbstoffe sind als pulverförmige Zubereitungen erhältlich. Vor dem Färben müssen sie mit Natriumsulfid unter alkalischen Bedingungen reduziert werden. Eine andere Gruppe von Schwefelfarbstoffen stellen vorreduzierte Formulierungen dar ("ready-for-use"-Farbstoffe). Sie werden als flüssige Zubereitungen bereitgestellt, das Reduktionsmittel ist bereits enthalten (der Sulfidgehalt kann mehr als 5 % betragen [179, UBA, 2001]).

Sulfidüberschüsse (aus der Farbstoffformulierung und dem Reduktionsmittel) wirken gewässertoxisch und verursachen Geruchsbelästigungen am Arbeitsplatz (siehe auch Abschnitt 2.7.8.1 – "Sulphur-containing reducing agents").

Seit neue Schwefelfarbstoffe und alternative Reduktionsmittel eingeführt wurden, konnte das ökologische Eigenschaftsprofil des Schwefelfärbens entscheidend verbessert werden.

Die herkömmlichen pulverförmigen und flüssigen Schwefelfarbstoffe können mit Erfolg durch folgende Produkte ersetzt werden [179, UBA, 2001]:

- vorreduzierte Farbstoffe (Flüssigformulierungen mit einem Sulfidgehalt <1 %) (mit Verweis auf "DyStar, 2001")
- nicht vorreduzierte, sulfidfreie Farbstoffe (wasserlöslich in der oxidierten Form) (mit Verweis auf "DyStar, 2001")
- nicht vorreduzierte natriumsulfidfreie, stabilisierte Farbstoffdispersionen (pulverförmig oder flüssig) (mit Verweis auf "DyStar, 2001")
- nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe (stabile Suspensionen) (mit Verweis auf "Clariant, 2001").

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Schwefelfarbstoffen, die sich nur relativ schwer reduzieren lassen, können alle dieser Farbstofftypen ohne die Verwendung von Natriumsulfid verwendet werden (in den vorreduzierten flüssigen Zubereitungen ist nach wie vor ein geringer Sulfidanteil enthalten). Die nachfolgend aufgeführten binären Systeme werden eingesetzt ("DyStar, 2001"):

- Kombination von Dithionit und Glukose
- Kombination von Hydroxyaceton und Glukose (selten)
- Kombination von Formamidinsulfonsäure und Glukose (selten).

Glukose wird zu Natriumdithionit hinzugefügt um eine Überreduktion zu verhindern. Bei den als dritter Punkt in der ersten der oben aufgeführten Spiegelstrich-Ausführungen genannten stabilisierten sulfidfreien Farbstoffformulierungen kann auf den Glukosezusatz verzichtet werden. Bei den unter dem letzten Spiegelstrich genannten reduzierten Schwefelfarbstoffen kann der Reduktionsschritt mit Glukose alleine durchgeführt werden ("Clariant 2001").

In letzter Zeit wurden, was den Einsatz von Schwefelfarbstoffen anbelangt, zusätzliche Bedenken erhoben, da Natriumdichromat als Oxidationsmittel eingesetzt wurde (nach der Adsorption in der Faser muss der Farbstoff durch Oxidation wieder in seine ursprüngliche Form umgewandelt werden). Natriumdichromat wurde mittlerweile vollständig durch Wasserstoffperoxid, Bromat, Iodat und Chlorit ersetzt.

Wasserstoffperoxid ist als Oxidationsmittel vorzuziehen. Bei Verwendung von Bromat, Iodat und Chlorit wird im Abwasser AOX ermittelt, obwohl diese Substanzen keine halogenorganischen Verbindungen darstellen und das Potenzial zur Bildung von halogenorganischen Verbindungen mit gefährlichen Stoffeigenschaften als sehr gering anzusehen ist (nur bei bestimmten Chlorit-Produkten, die Cl_2 enthalten oder Chlor als Aktivator benutzen, ist die Bildung von gefährlichem AOX zu erwarten).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der hauptsächliche ökologische Vorteil bei der Verwendung von sulfidarmen oder sulfidfreien Schwefelfarbstoffen in Kombination mit sulfidfreien Reduktionsmitteln ist darin zu sehen, dass der Sulfidgehalt im Abwasser reduziert wird.

Um aus Umweltgesichtspunkten heraus den maximalen Nutzen mit dem vorgeschlagenen Verfahren zu erzielen, ist es zuallererst wichtig, dass exakt nur die Menge an Reduktionsmittel verbraucht wird, die notwendig ist um den Farbstoff zu reduzieren. Der Reduktionsmittelverbrauch durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Färbemaschine sollte soweit wie möglich verringert werden. Um den Sauerstoff aus der Flotte und der überstehenden Luft in der Maschine zu verdrängen, eignet sich vor allem Stickstoffgas [182, VITO, 2001].

Betriebsdaten

Ein typisches Rezept für eine Baumwollfärbung auf einer Jet-Maschine (Flottenverhältnis 1:6 bis 1:8; 45 min Färben bei 95 °C) ist untenstehend aufgeführt [179, UBA, 2001] (mit Verweis auf "DyStar, 2001"):

- nicht vorreduzierter Schwefelfarbstoff: 10 %
- Netzmittel: 1 g/l
- Natriumhydroxidlösung (38 Bé): 15 - 20 ml/l
- Natriumcarbonat: 8 - 10 g/l
- Salz: 20 g/l
- Glukose: 10 - 12 g/l
- Natriumdithionit: 8 - 10 g/l oder Hydroxyaceton: 4 - 5 g/l oder Formamidinsulfinsäure: 4 - 5 g/l.

Verlagerungseffekte

Wenn Natriumdithionit als Reduktionsmittel eingesetzt wird, muss der Sulfidgehalt im Abwasser berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.7.8.1).

Anwendbarkeit

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Farbstoffe und Reduktionsmittel können in bestehenden und neuen Färbemaschinen (Ausziehfärben und auch kontinuierliche Verfahren) eingesetzt werden. Farbtonverschiebungen im Vergleich zu herkömmlichen Schwefelfärbungen müssen beachtet werden. [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Stabilisierte nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe sind teurer als herkömmliche Schwefelfarbstoffe. Weitere Angaben waren nicht verfügbar [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Arbeitsschutz und -sicherheitsprobleme, Geruchsbelästigung und Abwasserprobleme, die mit der Gegenwart von Sulfid verbunden sind.

Referenzanlagen

Das Verfahren wird europa- und weltweit in vielen Betrieben angewandt.

Literatur

[179, UBA, 2001], [51, OSPAR, 1994] P071, [183, VITO, 2001].

4.6.7 Minimierung der Farbflottenverluste beim KKV-Färben

Beschreibung

Die Hauptemissionsquellen beim KKV-Färben stammen von der Ableitung der Rest-Farbklotzflotten aus dem Foulard, Pumpen und Leitungen am Ende jeder Partie (siehe Abschnitt 3.3.3.5.4 für weitere Details zu den Emissions- und Verbrauchsniveaus).

Die Reduktion der Flottenverluste kann durch Auftrag der Färbeflotte in einem Zwickel oder in einem Volumen-minimierten Trog (z.B. Flex-Trog, U-Trog) erreicht werden.

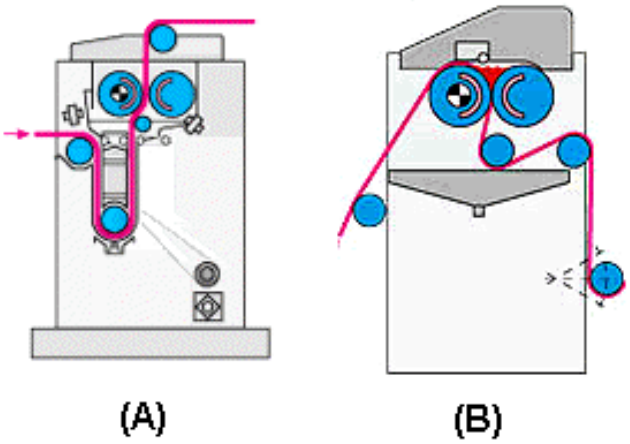


Abbildung 4.15: Schema für einen U-Trog (A) und für einen Zwickel (B) als Systeme zum Farbflottenauftrag

Eine weitere Reduktion der Flottenverluste kann erzielt werden durch:

- Systeme für die geregelte Dosierung von Rohstoffen. Die Farbstofflösung und die Hilfsmittel werden auf der Grundlage eines spezifisches Rezeptes als einzelne Ströme dosiert und erst kurz vor der Zugabe in den Foulard miteinander gemischt.
- Dosierung der Klotzflotte auf der Grundlage der Flottenaufnahmemessung. Die Menge an verbrauchter Färbelösung wird gemessen und mit der verarbeiteten Gewebemenge durch Messung der Länge und des spezifischen Gewichts in Beziehung gesetzt. Die bestimmten Werte werden automatisch verarbeitet und für die Berechnung der Flottenmenge für die nächste vergleichbare Färbepartie zur Minimierung der Restflottenmenge benutzt. Mit diesem System kann allerdings das Auftreten von Farbstoffflotte im Vorlagetank nicht vermieden werden. In diesem Zusammenhang bietet die Rapid-Batch-Färbetechnik eine weitere Verbesserung. Bei dieser Technik wird nicht zu Beginn der Färbepartie die gesamte Farbstoffflottenmenge (für die gesamte Färbepartie) zubereitet, sondern just-in-time in mehreren Schritten auf der Basis der Online-Messung der Flottenaufnahme.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Herkömmliche Imprägnierfoulards weisen ein Volumen im Bereich von 30 bis zu 100 Litern auf. Der Wechsel zu Foulards mit U-Druck (mit einem Volumen von 12 Liter) ermöglicht im Vergleich zum herkömmlichen System eine Reduktion der Restflotten von 60 bis nahezu 90 % je Partie. Entsprechend wird beim Färben im Zwickel (5 Liter Volumen) eine Reduktion von bis zu 95 % erreicht.

Die separate Dosierung von Chemikalien und Farbstoffen vermeidet die unnötige Verschwendung von Rohstoffen, die für eine weitere Verwendung nicht zur Verfügung stehen, wenn sie bereits gemischt sind. Die Zubereitung der Farbklotzflotten auf Basis einer Online-Messung der Flottenaufnahme ermöglicht eine Minimierung der Restfarbklotzflotte in den Vorlagebehältern von bis zu 150 Litern auf 5 bis 15 Liter.
Weiterhin werden moderne Färbesysteme mit einer minimierten Menge an Spülwasser betrieben, die eine zusätzliche Wassereinsparung von 25 % erlauben.

Betriebsdaten

Die routinemäßige Wartung ist für die Sicherstellung des genauen und sauberen Betriebes der Einrichtung essenziell. Besonders die Präzision des Dosiersystems (z.B. Pumpen) und die Messung der Flottenaufnahme sollten in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Bei der Bestimmung der Flottenaufnahme muss auch das spezifische Gewicht des Gewebes vor dem Färben und nicht vom Rohtextil vor der Vorbehandlung bestimmt werden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die beschriebenen Techniken werden sowohl für neue als auch bestehende Anlagen für das kontinuierliche und semi-kontinuierliche Färben empfohlen. Allerdings ist es an Stelle der Aufrüstung von Teilen einer bestehenden Maschine oft günstiger, bis zur Installation von neuer Maschinentechnik zu warten, bei der alle Empfehlungen bereits Berücksichtigung gefunden haben [59, L. Bettens, 2000].

Das Färben im Zwickel ist nur für leichtes Gewebe (unter 220 g/m) oder für Gewebe mit guter Netzbarkeit möglich. Im Falle von gebürsteter oder gescherter Textilware kann die Flottenaufnahme nicht ausreichend sein, wodurch die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt wird. [179, UBA, 2001].

Besondere Aufmerksamkeit ist bei Maschenware und Elastikware erforderlich.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionen für das automatische Dosiersystem und für einen Trog mit minimierten Volumen (z.B. U-Trog) betragen ca. 85000 EUR (bezogen auf eine Breite von 1800 mm). Andererseits werden, für den Fall, dass die Veredlungsbetriebe 15 Partien pro Tag färben, jährliche Einsparungen in Höhe von 85000 EUR erreicht (mit der Annahme einer Einsparung von 50 Liter je Partie bei einem Preis der Färbeflotte von 0,5 EUR/l). Dies bedeutet eine kurze Amortisationszeit [179, UBA, 2001]

Weiterhin schlagen zusätzliche Vorteile aufgrund der geringeren Menge an zu behandeltem Abwasser zu Buche.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die durch die Umweltgesetzgebung eingeführten Anforderungen (z.B. an die Farbigkeit im Abwasser) haben sicherlich die Fabriken bestärkt, Maßnahmen einzuführen, die auf die Reduzierung der Emissionen an konzentrierten Abwässern abstellen. Allerdings sind sie nicht als der einzige Grund anzusehen. Die vermiedene Verschwendung von teueren Rohstoffen (Farbstoffe und Hilfsmittel) spielen zusammen mit der verbesserten Reproduzierbarkeit (right-first-time) und Produktivität aufgrund des verbesserten Prozesses eine wichtige Rolle bei der Einführung dieser Technik.

Referenzanlagen

In Europa und weltweit sind derzeit um die 40 Anlagen erfolgreich in Betrieb. Diese Anlagen sind mit einer Einrichtung zur spezifischen Dosierung von Farbstoffen/Hilfsmittel in Verbindung mit der Flottenaufnahmemessung ausgerüstet, sodass eine optimierte Zubereitung für die nächste vergleichbare Partie

möglich ist. Die Rapid-Batch-Technik wird für Flüssigfarbstoffe zumindest in einem Textilveredlungsbetrieb in Europa erfolgreich praktiziert.

Die Rapid-Batch-Technik wird geliefert von [179, UBA, 2001]:
- E. Küsters Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Division textile Prozesstechnik, D-47805 Krefeld
- Kleinewefers Textilmaschinen GmbH, D-47803 Krefeld
- Seybert & Rahier GmbH & Co. Betriebs-KG, 34376 Immenhausen

Literatur

[51, OSPAR, 1994] (P082), [179, UBA, 2001], [59, L. Bettens, 2000].

4.6.8 Enzymatisches Nachseifen in der Reaktivfärberei

Beschreibung

Färben und Drucken mit Reaktivfarbstoffen erfordert eine Reihe von Nachseif- und Spülschritten zur Entfernung von nicht reagierten und hydrolysierten Farbstoffen vom Substrat. Die Entfernung des gesamten nicht fixierten Farbstoffes von der Faser ist unabdingbar, um eine optimale Nassechtheit zu erzielen. Das Nachseifen trägt allerdings zu einem erheblichen Anteil zum Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauch des gesamten Färbeverfahrens bei.

Mit der vorgeschlagenen Technik wird durch eine enzymatische Behandlung sowohl die Entfernung des nicht fixierten Farbstoffes von der Faser als auch aus dem ausgezogenen Färbebad erreicht. Die enzymatische Entfärbung wurde für Levafix-, Remazol-, Cibacron-, Procion- und Synozol Typen überprüft [179, UBA, 2001].

Die Applikation der enzymatischen Komponenten erfolgt üblicherweise im vierten oder fünften Spülbad (siehe untenstehende Tabelle).

Typische Prozessabfolge bei einem herkömmlichen Nachseifen	Prozessabfolge beim enzymatischen Nachseifen
5 min Spülen im Überlauf	5 min Spülen im Überlauf
10 min 40°C	10 min 40°C; Neutralisation
10 min 40°C; Neutralisation	10 min 60°C
10 min 95°C	10 min 95°C
10 min 95°C	15 min 50°C; enzymatische Behandlung
10 min 50°C	10 min 30°C
10 min 30°C	-
Quelle: [179, UBA, 2001] mit Hinweis auf "Bayer, 2000"	

Tabelle 4.20: Vergleich der Arbeitsschritte beim herkömmlichen Nachseifen mit denen des enzymatischen Nachseifens (Ausziehfärberei)

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Wie aus Tabelle 4.20 ersichtlich wird, kann einer der heißen Spülschritte eingespart werden, wenn enzymatisch nachgeseift wird. Einsparungen bezüglich des Wasser-, Energie- und Waschmittelverbrauchs sind die hauptsächlichen Vorteile des Verfahrens [179, UBA, 2001].

Betriebsdaten

Das enzymatische Verfahren wird wie folgt ausgeführt (Ausziehverfahren) [179, UBA, 2001]:
- Befüllen mit Frischwasser (50°C)
- Zugabe eines Puffers, um einen pH-Wert von 5 einzustellen
- Kontrolle des pH-Wertes (evtl. Zugabe von Essigsäure)
- Zugabe der Enzymkomponente (0,25 g/l)

- Laufzeit: 10 min
- Ablassen der Flotte

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Technik kann bei Ausziehverfahren bereits eingesetzt werden. Die Anwendbarkeit für kontinuierliche Prozesse und für den Textildruck wird derzeit untersucht.

Die meisten Reaktivfarbstoff-Typen können enzymatisch entfärbt werden. Eine Voruntersuchung im Labormaßstab wird jedoch empfohlen.

Wirtschaftliche Aspekte

Eine verkürzte Prozesszeit und Einsparungen im Wasser- und Energieverbrauch sind die möglichen wirtschaftlichen Vorteile, die erreicht werden können.

Informationen zu den Kosten der Enzymkomponenten waren nicht verfügbar.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Kosteneinsparpotenziale und verbesserte Qualität des Fertigproduktes (verbesserte Echtheiten) [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Das enzymatische Nachseifen wird in einigen deutschen Betrieben und weltweit angewandt [179, UBA, 2001].

Literatur

[179, UBA, 2001].

4.6.9 Silikatfreies KKV-Färbeverfahren

Beschreibung

Natriumsilikat wird beim KKV-Färben oft eingesetzt, hauptsächlich zur Erhöhung der Klotzflottenstabilität und zur Vermeidung der Kantencarbonisierung. Andererseits führt Natriumsilikat zu einer Reihe von Problemen, wie der Bildung von Silikatablagerungen auf der Textilware und den Maschinen, zu einem erhöhten Salzgehalt im Abwasser etc..

Es sind silikatfreie, hochkonzentrierte wässrige Alkalilösungen entwickelt worden, die nun am Markt verfügbar sind. Es handelt sich um fertig formulierte Produkte (sorgfältig eingestellte Alkalimischung in wässriger Lösung), die mit modernen Dosiersystemen einfach eingesetzt werden können. Sie sind besonders für das Kalt-Klotz-Verweilverfahren geeignet.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Folgende Vorteile sind erreichbar:

- Keine Alkalireste im Ansatztank, da im Gegensatz zum Natriumsilikat das Alkali als fertig zubereitete Lösung zugegeben werden kann und nicht zuzubereiten ist
- Keine Bildung von schwer auswaschbaren Ablagerungen auf dem Textilsubstrat und auf Maschinenteilen
- Keine Erfordernis der Zugabe von Hilfsmitteln zur Klotzflotte zur Vermeidung von Ablagerungen
- Niedrigerer Elektrolytgehalt im Abwasser
- Möglichkeit des Einsatzes von Membrantechniken zur Abwasserbehandlung (keine Ausfällungen in Filtern, Rohren und Ventilen und keine Verblockung der Membrane, was beim Einsatz von Natriumsilikat der Fall ist).

Betriebsdaten

Membranpumpen, wie die sera-Pumpen mit einem Dosierverhältnis von 4:1 (Farbstofflösung zu Alkalilösung) sind für die Anwendung des Produktes geeignet [179, UBA, 2001].

Abbildung 4.16 zeigt eine typische Dosierkurve. Die Verwendung einer Kurve anstelle der herkömmlichen Alkalizugabe in einzelnen Schritten bietet zusätzliche Vorteile durch Erhöhung der Reproduzierbarkeit [179, UBA, 2001].

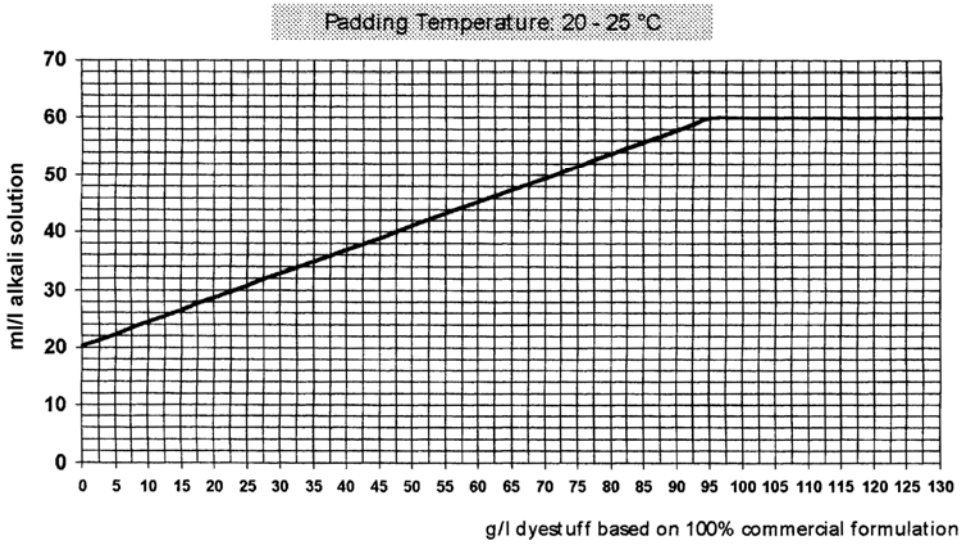


Abbildung 4.16: Dosierung der gebrauchsfertigen Alkalilösung
Padding Temperature = Temperatur der aufgebrachten Farbstoff-Lösung, dyestuff based on 100% commercial formulation = Farbstoff auf der Basis der bezogenen Formulierung
[179, UBA, 2001]

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Technik ist sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen anwendbar. Bei bestehenden Anlagen sind jedoch zusätzliche Maßnahmen zur Prozessoptimierung und –kontrolle zur Gewährleistung konstanter Bedingungen erforderlich [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Die fertig formulierten Alkalilösungen sind im Vergleich zu herkömmlichen Fixiermethoden teurer.

Die fertig formulierten Alkalilösungen wurden für moderne volumenminimierte Tröge mit sehr kurzer Flottenaustauschzeit entwickelt, sodass eine extrem lange Klotzflottenstabilität nicht erforderlich ist.

Nichtsdestotrotz beeinträchtigt das Fehlen von Natriumsilikat die Klotzflottenstabilität. Eine effizientere Prozessregelung (z.B. Temperaturregelung der Färbeflotte) ist deshalb erforderlich und die entsprechenden Investitionskosten sind zu berücksichtigen.

Bei den Kosten sind folgende Vorteile in Betracht zu ziehen [179, UBA, 2001]:

- Die Investition in moderne Dosiereinheiten ist billiger, da nur zwei Dosiereinheiten benötigt werden (1 für die Farbstofflösung und 1 für die fertig formulierte Alkalilösung), während herkömmliche Fixiermethoden auf Silikatbasis drei Dosiereinheiten benötigen (1 für die Farbstofflösung, 1 für das Silikat und 1 für das Alkali). Die Investitionskosten für eine Dosiereinheit betragen rund 12000 EUR.
- Keine Erfordernis, die Gummierung wegen Silikatablagerungen im Foulard häufig zu wechseln. Die Kosten für die Entfernung der Gummierung eines Foulards werden mit 7000-10000 EUR geschätzt.
- Der niedrigere Elektrolytgehalt der Flotte reduziert die Substantivität der hydrolysierten Farbstoffe, die dadurch besser auswaschbar sind. Dies führt zu einem niedrigeren Energie- und Wasserverbrauch beim Auswaschen der Färbungen.
- Höhere Produktivität des Foulards und der Farbnachwäsche.
- Bessere Reproduzierbarkeit wegen definierter und kontrollierter Verfahrensbedingungen.

Insgesamt wird im Vergleich zu herkömmlichen Fixiermethoden eine Reduktion der gesamten Prozesskosten erreicht.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Von den wichtigsten Gründen sind folgende besonders hervorzuheben [179, UBA, 2001]:

- Bessere Reproduzierbarkeit
- Reduzierung der gesamten Verfahrenskosten
- Einfacher Umgang mit dem Alkaliprodukt (Möglichkeit, das Alkali in flüssiger Form in der benötigten Konzentration ohne Ausfällungsprobleme zu dosieren)
- Keine Ablagerungen und bessere Auswaschbarkeit
- Möglichkeit des Einsatzes von Membrantechnik zur Abwasserbehandlung

Referenzanlagen

In Europa gibt es viele Textilveredlungsbetriebe, die fertig zubereitete Alkalilösungen einsetzen. Einige Beispiele sind Miroglio in Italien T.I.L., Lyon in Frankreich, Riedel & Tietz Textil GmbH, D-09212 Limbach-Oberfrohna in Deutschland und Fussenegger, A-Dornbirn in Österreich.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.6.10 Ausziehfärben von cellulosischen Fasern mit polyfunktionellen Reaktivfarbstoffen

Beschreibung

Eine der wichtigsten Zielsetzungen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist die Entwicklung von Reaktivfarbstoffen mit dem größtmöglichen Fixiergrad (siehe auch Abschnitte 9.8 und 2.7.8.1 – “Dyes”). Bifunktionelle (polyfunktionelle) Reaktivfarbstoffe, die zwei ähnliche oder verschiedene Reaktivsysteme beinhalten, weisen beim Ausziehfärben sehr hohe Fixiergrade auf. Wegen ihrer zwei Reaktivgruppen bieten bifunktionelle Reaktivfarbstoffe im Vergleich zu monofunktionellen Farbstoffen mit einer Reaktivgruppe eine größere Wahrscheinlichkeit für die chemische Reaktion mit Cellulosefasern. Wenn eine der reaktiven Gruppen im Laufe des Färbeprozesses hydrolysiert, steht immer noch eine weitere für die chemische Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zur Verfügung. Weiterhin beinhaltet die Kombination zweier reaktiver Systeme im selben Farbstoff die Vorteile von zwei individuellen Gruppen (z.B. hoher Fixiergrad mit hohen Echtheitsniveaus und gute Auswaschbarkeit). Allerdings sind polyfunktionelle Farbstoffe nicht

notwendigerweise besser. Nur die richtige Kombination der Reaktivgruppen führt im Vergleich zu konventionellen monoreaktiven Farbstoffen zu ihrer Überlegenheit.

Beispiele für diese hoch fixierenden Farbstoffgammen sind [179, UBA, 2001]:

- Cibacron FN (warm) (Ciba)
- Cibacron H (heiß) (Ciba)
- Drimarene HF (Clariant)
- Levafix CA (Dystar)
- Procion H-EXL/ XL+ (Dystar)
- Sumifix HF (Sumitomo).

Abbildung 4.17 zeigt zwei Beispiele. Das erste Beispiel (reactive black 5) hat zwei Vinylsulfon-Reaktivgruppen. Das zweite Beispiel zeigt zwei Monofluortriazin-Reaktivgruppen, die zudem als Brücke zum Chromophor dienen.
Es gibt auch Reaktivfarbstoffe mit zwei unterschiedlichen Reaktivgruppen.

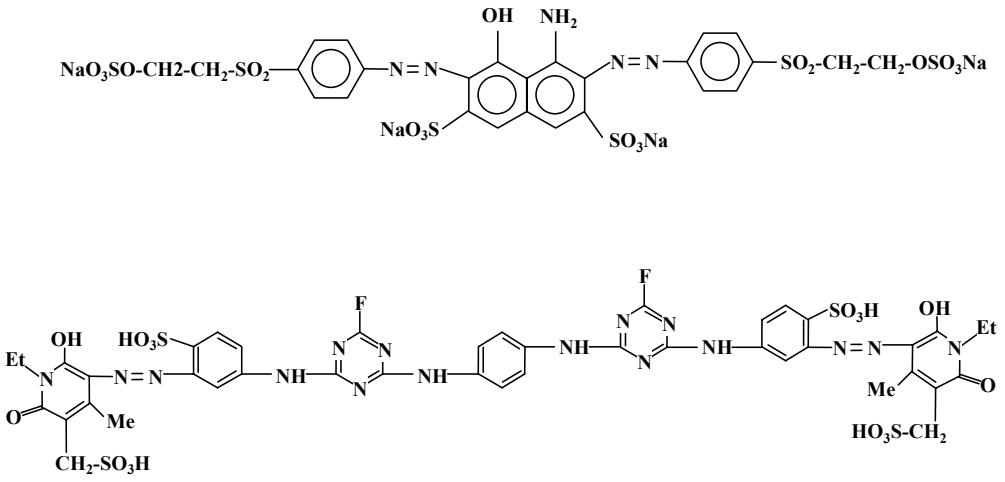


Abbildung 4.17: Zwei Beispiele für polyfunktionelle Farbstoffe
[179, UBA, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Fixierung eines Reaktivfarbstoffes auf Cellulose kann entweder als Prozentsatz der gesamten eingesetzten Farbstoffmenge (Fixierrate, manchmal auch als "absolute Fixierung" bezeichnet) oder als Prozentsatz des ausgezogenen Farbstoffes (Ausziehrate, manchmal auch als Fixiereffizienz bezeichnet). Im Falle von monofunktionellen Farbstoffen liegt die Fixierrate bei ungefähr 60% (bei einer Ausziehrate von ca. 70%), sodass 40% des eingesetzten Farbstoffes über das Abwasser verloren geht. Im Falle von bifunktionellen Reaktivfarbstoffen werden eine Fixierrate von 80% und eine Ausziehrate von über 90% erreicht. Die unmittelbare Auswirkung daraus ist eine bedeutende Reduktion von nicht fixiertem Farbstoff, der im Abwasser landet (reduzierte Fracht an Farbstoffen und organischen Stoffen)

Dies ist bei Einsatz von fortschrittlichen Oxidationstechniken zur Behandlung der Farbstoffe im Abwasser von besonderem Vorteil (siehe Abschnitt 4.10.7). Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass ein niedriger Farbstoffgehalt im Abwasser nicht unbedingt zu einer Reduktion der sichtbaren Farbe führt. Die Farbstärke von neuen Reaktivfarbstoffen ist beträchtlich höher. Dies bedeutet, dass tiefere und intensivere Färbungen mit weniger Farbstoff, als es mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffklassen erforderlich wäre, möglich sind. Dadurch gelangen weniger Farbstoffe ins Abwasser, aber die sichtbare Farbigkeit kann immer noch hoch sein [190, VITO, 2001].

Mit neuen Farbstoffen (und Prozessen) besteht auch ein Potenzial zur Einsparung von Wasser, Energie und Chemikalien. Beispielsweise wird mit den kürzlich eingeführten Levafix CA-Farbstoffen (Dystar) eine Fixierung von mehr als 90% bei mäßigen Salzmengen erreicht.

Das Auswaschen der Färbung zum Erreichen der benötigten Waschechtheit kann schneller und mit relativ wenig Energie und Wasser durchgeführt werden. Dies ist teilweise eine Folge der hohen Fixierausbeute der neuen bifunktionellen Farbstoffe (nur eine kleine Menge der nicht fixierten Farbstoffe muss ausgewaschen werden). Noch wichtiger ist jedoch die Tatsache, dass einige neue Reaktivfarbstoffe speziell entwickelte Moleküle haben, die eine verminderte Affinität in der hydrolysierten Form aufweisen, was ausgezeichnete Auswascheigenschaften bedeutet.

Eine Neuheit von Dystar (Procion XL+ dyes) ermöglicht bei bestimmten Substraten durch Kombination der Vorbehandlungs- und Färbeschritte unter Einsatz bei 90°C fixierender polyfunktioneller Farbstoffe kürzere Prozesszeiten. Dabei werden Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch von bis zu 40% und mehr als 30% beim Salzverbrauch vom Hersteller angegeben.

Betriebsdaten

Um Auswahl und Anwendung zu erleichtern, haben die Farbstoffhersteller kleine Farbstoffgammen eingeführt, die jeweils aus hoch kompatiblen Farbstoffen mit praktisch identischem Verhalten im Färbebad bestehen. Jeder dieser kompakten Gammen ist auf ein spezifisches Einsatzgebiet abgestimmt. Zudem werden Matrizes zur Färbekompatibilität zur Verfügung gestellt. Zum Erreichen hoher Reproduzierbarkeit, einer niedrigen Abhängigkeit von den Färbebedingungen (z.B. Flottenverhältnis, Färbetemperatur, Salzkonzentration) und damit für das “right-first-time”-Färben ist dies wichtig.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Hoch fixierende Reaktivfarbstoffe können in allen Arten von Färbemaschinen zum Einsatz kommen. Sie bieten jedoch einen besonderen Vorteil in den modernsten Färbemaschinen mit niedrigem Flottenverhältnis, die mit Vielkomponenten-Reglern ausgestattet sind, wodurch zusätzliche Vorteile in Bezug auf reduzierten Energie- und Wasserverbrauch erzielt werden können [179, UBA, 2001]. Die neuen Reaktivfarbstoffe mit sehr guter Löslichkeit können besonders bei ultraniedrigen Flottenverhältnissen eingesetzt werden [190, VITO, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zu konventionellen Reaktivfarbstoffen ist der Kilopreis für polyfunktionelle Reaktivfarbstoffe höher, aber die höheren Fixierraten, die Einsparungen von Salz und der reduzierte Wasser- und Energieverbrauch führen zu einer beträchtlichen Reduktion der Gesamtkosten.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Einführung von gesetzlichen Anforderungen an die Farbigkeit im abgeleiteten Abwasser ist der Hauptgrund für die Entwicklung von hochfixierenden Farbstoffen. Ein anderer wichtiger Grund ist die durch die hochfixierenden Farbstoffe erreichbare Reduktion der Gesamtkosten für den Prozess [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa.

Literatur

[179, UBA, 2001], [190, VITO, 2001], [180, Spain, 2001].

4.6.11 Ausziehfärben von cellulosischen Fasern mit Low-Salt-Reaktivfarbstoffen

Beschreibung

Traditionell werden zum Ausziehfärben von cellulosischen Fasern mit Reaktivfarbstoffen große Mengen an Neutralsalz zur Verbesserung des Auszugs benötigt (üblicherweise 50-60 g/l, aber bis zu 100 g/l für dunkle Färbungen – siehe auch die Abschnitte 2.7.3 und 2.7.8.1 – "Salt").. Verschiedene Farbstoffhersteller haben innovative Farbstoffgammen und Färbeverfahren entwickelt, wozu nur zwei Drittel dieser Menge notwendig sind.
Beispiele für diese Farbstoffe sind:

- Cibacron LS (Ciba)
- Levafix OS (Dystar)
- Procion XL+ (Dystar)
- Sumifix HF (Sumitomo).

Die meisten dieser Farbstoffe sind polyfunktionelle Farbstoffe und weisen einen sehr hohen Fixiergrad auf, was den zusätzlichen Vorteil von verminderten Mengen an unfixiertem Farbstoff im Abwasser mit sich bringt.

Wegen der für ihren Auszug reduzierten Salzmengen sind Low-Salt-Reaktivfarbstoffe wasserlöslicher und können bei einer höheren Konzentration in Lösung gehalten werden als es für Färbemaschinen mit niedrigem Flottenverhältnis erforderlich ist. Dies bietet weitere Möglichkeiten zur Reduzierung der insgesamt notwendigen Salzmenge, wie es in der folgenden Tabelle dargestellt ist.

	Kufe (FV 20:1)	**Jet (FV 10:1)**	**Jet mit niedrigem FV (FV 5:1)**
Herkömmliche Reaktiv-farbstoffe (60g/l Salz)	1200 kg	600kg	300kg
Low-Salt-Reaktivfarbstoffe (40g/l Salz)	800 kg	400 kg	200 kg
Quelle: [179, UBA, 2001]			

Tabelle 4.21: Menge an benötigtem Salz für das Ausziehfärben mit Reaktivfarbstoffen von 1000 kg Substrat bei einer mittleren Farbtiefe

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Salzverbrauch für das Ausziehfärben mit diesen Reaktivfarbstoffen ist um ein Drittel niedriger im Vergleich zum Färben mit herkömmlichen Reaktivfarbstoffen. Dies hat einen positiven Effekt auf den Salzgehalt des Abwassers und auf den Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen [179, UBA, 2001].

Low-Salt-Reaktivfarbstoffe sind Farbstoffe mit hoher Substrataffinität, weshalb sie im Vergleich zu Farbstoffen mit niedriger oder mittlerer Affinität schwerer auswaschbar sind. Allerdings sind Farbstoffe mit niedriger Affinität in der hydrolysierten (unfixierten) Form zunehmend verfügbar, was die Auswaschvorgänge erleichtert.

Betriebsdaten

Je niedriger die Salzkonzentration ist, umso empfindlicher wird das System gegenüber jeglicher Änderung der den Auszug beeinflussenden Parameter. Um dem Färber die notwendige hohe Flexibilität zu geben, haben die Farbstoffhersteller trichromatische Farbstoffkombinationen mit hoher gegenseitiger Kompatibilität entwickelt (die Affinität und die Reaktivität von jedem Farbstoff sind aufeinander abgestimmt und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten sind minimiert). Heutzutage sind Produkte mit sehr ähnlichen Anwendungseigenschaften verfügbar, wodurch diese durch Änderungen der Färbebedingungen nur wenig beeinträchtigt werden (oder praktisch unempfindlich sind). Es wird behauptet, dass das Right-First-Time-Färben (zum Beispiel mit Cibacron LS) selbst dann gelingt, wenn die Partiegrößen und das Flottenverhältnis in einem weiten Bereich schwanken, wie es zum Beispiel für das Färben von Mischungen aus Polyester und Baumwolle der Fall ist [190, VITO, 2001].

Die einzelnen Farbstoffhersteller stellen umfassende technische Informationen für ihre mit niedrigen Salzmengen zu färbenden Farbstoffgammen zur Verfügung, einschließlich detaillierter Empfehlungen für die Salzmengen entsprechend der Farbtiefe, der Substratart, der eingesetzten Färbemaschine etc.

Die eindrucksvollste Eigenschaft der fortschrittlichen Reaktivfarbstoffe ist die gegenseitige Kompatibilität der Farbstoffe einzelner Gammen (die Affinität und die Reaktivität der einzelnen Farbstoffe sind aufeinander abgestimmt und die Wechselwirkungen unter den einzelnen Komponenten sind minimiert). Dank der hoch entwickelten Techniken für die Konstruktion von Molekülen ist die Konzipierung von Reaktivfarbstoffen möglich, die das zur Maximierung der Right-First-Time-Produktion benötigte optimale Profil aufweisen. Die Ausziehraten der Farbstoffe sind sehr ähnlich. Die für jeden Farbstoff in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit ausgedruckten Kurven können praktisch ohne Abweichung übereinander gelegt werden. Zum Erreichen einer hohen Reproduzierbarkeit, einer niedrigen Abhängigkeit von den Färbebedingungen (z.B. Flottenverhältnis, Färbetemperatur, Salzkonzentration) und somit für das Right-First-Time-Färben ist das wichtig.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Low-Salt-Reaktivfarbstoffe sind sowohl für bestehende als auch für neue Färbemaschinen einsetzbar, bieten aber besondere Vorteile bei modernsten Färbemaschinen mit niedrigem Flottenverhältnis, was zu einem reduzierten Energie- und Wasserverbrauch führt [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zu herkömmlichen Reaktivfarbstoffen sind die Low-Salt-Reaktivfarbstoffe bezüglich ihres Kilopreises bedeutend teurer (hauptsächlich wegen der im Zuge ihrer Herstellung angewandten ausgeklügelten Techniken für die molekulare Konstruktion). In Abhängigkeit von den jeweiligen Randbedingungen einer Färberei kann die Anwendung von Low-Salt-Reaktivfarbstoffen jedoch wirtschaftlich sein.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

In Gegenden mit ariden Klimabedingungen und einer negativen Wasserbilanz sind die Low-Salt-Reaktivfarbstoffe zuerst eingeführt worden (z.B. im US-Bundesstaat North Carolina und in der Stadt Tirupur im indischen Bundesstaat Tamil Nadu). Sie haben auch in Gebieten erfolgreich Eingang gefunden, wo die Färbereiabwässer nach Behandlung direkt in Süßwassergewässer eingeleitet werden und eine Notwendigkeit zur Reduzierung der Salzfracht besteht.

Weiterhin sollte nicht in Vergessenheit geraten, dass die durch die Anwesenheit von Salz verursachte Korrosion die wichtigste Ursache für das Scheitern des Wasserrecyclings darstellt.

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa.

Literatur

[179, UBA, 2001], [190, VITO, 2001], [180, Spain, 2001], [61, L. Bettens, 1999].

4.6.12 Verzicht auf Waschmittel beim Nachwaschen von Reaktivfärbungen auf Baumwolle

Beschreibung

Sowohl die internationale Fachliteratur als auch die Praxiserfahrung in den Textilbetrieben zeigen auf, dass die Entfernung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten durch Zugabe von Waschmitteln nicht verbessert wird.

Andererseits haben hohe Temperaturen Auswirkungen auf die Effektivität des Spülprozesses. Versuche, bei denen eine Spültemperatur von 90 – 95 °C eingehalten wurde, zeigten, dass das Spülen damit effektiver und schneller abläuft. Nach einer Spüldauer von 10 min bei 95 °C werden gegenüber einer Spültemperatur von 75 °C 30 % mehr an hydrolysierten Reaktivfarbstoffen entfernt.

Viele Färbereien spülen nach dem Reaktivfärben bereits heiß nach. Die Produktqualität wird dadurch nicht negativ beeinflusst. Im Vergleich zum herkömmlichen Spülen mit Waschmitteln, Komplexbildnern und einem Neutralisationsschritt nach dem ersten Spülschritt werden beim Heißspülen sogar bessere Echtheiten erreicht.

Wenn große Volumina an Heißwasser benötigt werden, sollte die Energie zurückgewonnen werden. Die Energierückgewinung kann über einen Wärmetauscher erfolgen, der das kalte Frischwasser über das heiße Abwasser erwärmt. Es ist auch möglich, das Heißwasser wieder einzusetzen. Damit wird sowohl das Prozesswasser als auch die Energie zurückgewonnen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der geringere Verbrauch an Waschmitteln und die Verminderung der Schadstofffracht im Abwasser sind die größten Vorteile. Das Potenzial zur Verminderung dieser Größen hängt selbstverständlich von den bestehenden Färbeverfahren des Betriebes ab.

Erfahrungen aus zwei Färbereien (ein Betrieb färbt vorwiegend Gewirke, das andere Unternehmen betreibt eine Kleiderfärberei) zeigen, dass das durchschnittliche Potenzial zur Verminderung von Waschmitteln, Komplexbildnern und Essigsäure bei je 1 kg pro 100 kg Textil liegt.

Als weiterer Vorteil ergibt sich, dass Chemikalien zum Abbau von Reaktivfarbstoffen durch Verfahren, die mit freien Radikalen arbeiten, eingespart werden können. Zum Beispiel reagieren bei der Fentons-Reaktion die OH*- Radikale nicht nur sehr schnell mit den Farbstoffen sondern auch mit vielen Waschmitteln. Wenn auf Waschmittel verzichtet wird, kann eine große Menge an teurem H_2O_2 eingespart werden.

Betriebsdaten

Der hohe Fixiergrad und die ausgezeichneten Auswascheigenschaften von einigen neuen polyfunktionellen Low-Salt-Reaktivfarbstoffen (siehe die Abschnitte 4.6.10 und 4.6.11) sind wichtige Faktoren, die dazu beitragen, dass mit dem waschmittelfreien Heißspülen eine ausreichende Waschechtheit erreicht wird.

Es wurde berichtet, dass bei unvorhergesehenen Maschinenstillständen Schwierigkeiten auftreten können. Unter diesen Bedingungen kann die hohe Temperatur des Spülwassers dazu führen, dass die Bindung zwischen der reaktiven Gruppe des Farbstoffes und den Hydroxylgruppen der Baumwolle oder Viskose irreversibel zerstört wird [297, Germany, 2002].

Verlagerungseffekte

Wenn die thermische Energie aus dem Abwasser des Spülprozesses nicht zurückgewonnen wird, steigt der Energieverbrauch an, wenn das Kaltspülen durch Heißspülen ersetzt wird.

Anwendbarkeit

Ein dänischer Textilveredlungsbetrieb hat in den vergangenen 5 Jahren erreicht, dass ganz auf Waschmittel beim Nachspülen von Reaktivfärbungen verzichten werden kann. Der Betrieb verarbeitet Gewebe und Maschenware aus Baumwolle und Baumwolle/PES und färbt in allen Farbtönen und Farbtiefen. Der genannte Betrieb arbeitet mit bifunktionellen Reaktivfarbstoffen wie zum Beispiel Cibachron C oder Bezaktiv S. Es wird Weichwasser verwendet.

Ein anderer Textilbetrieb, eine Kleiderfärberei (Web- und Maschenware) hat in den letzten 5 – 6 Jahren bis auf wenige Ausnahmen (z.B. bei roten, tiefroten und bordeauxroten Färbungen) keine Waschmittel eingesetzt

Wirtschaftliche Aspekte

Es muss lediglich auf den Zusatz von Waschmitteln verzichtet werden. Die Einsparungen hängen von der Anzahl an Reaktivfärbungen, die der Betrieb ausführt, ab.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Hohe Kosten für Chemikalien und die Abwasserbehandlung.

Referenzanlagen

Viele europäische Betriebe. Nachfolgend sind einige Beispiele von dänischen Betrieben, die dieses Verfahren anwenden, genannt: Kemotextil A/S, Sunesens Textilforædling ApS, Martensen A/S.

Literatur

[78, Danish EPA, 1999], [7, UBA, 1994],

“Environmentally friendly method in reactive dyeing of cotton”. Water Science and Technology Vol. 33, No.6, pp.17-27, 1996”

“Reclamation and re-use of process water from reactive dyeing of cotton”. Desalination 106 (1996) 195-20”

4.6.13 Alternatives Verfahren zur kontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Färbung von cellulosischen Fasern mit Reaktivfarbstoffen

Beschreibung

Mit dem beschriebenen Verfahren können cellulosische Fasern im Kontinueverfahren mit ausgewählten Reaktivfarbstoffen gefärbt werden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen kontinuierlichen Klotz-Färbeverfahren werden keine zusätzlichen Substanzen wie Harnstoff, Natriumsilikat und Salz benötigt. Kürzere Verweilzeiten zur Farbstofffixierung sind möglich. Die Rezeptur enthält: x g/l Farbstoff 1, y g/l Farbstoff 2, z g/l Farbstoff 3, 1 - 2 g/l Netzmittel und Alkali. Die weiteren Hilfsmittel, die in der Regel beim herkömmlichen Prozess verwendet werden, sind nicht notwendig, da beim Trocknen die Dampfmenge geregelt wird.

Die Farbstofflösung wird auf die Ware foulardiert (Flottenaufnahme 70 % (Baumwolle) bzw. 80 % (Viskose)). Nach einer kurzen Luftpassage gelangt die Ware direkt in den Trockner (Hotflue, 2 min Verweilzeit).

Beim herkömmlichen Prozess wird Harnstoff als Solubilisierungsmittel für den Farbstoff in der Trockenhitze eingesetzt. Harnstoff schmilzt bei 115 °C und bindet Wasser bei Temperaturen über 100 °C, dadurch wird die Penetration des Farbstoffes in die Ware beim Fixierprozess im Dämpfer ermöglicht. Mit dem hier beschriebenen Verfahren kann auf Harnstoff verzichtet werden, da die Bedingungen im Dämpfer so geregelt werden (120 °C und 25 Vol.-% Dampfgehalt), dass die Warentemperatur während des gesamten Dämpfprozesses bei 68 °C liegt.

Da hochreaktive Farbstoffe verwendet werden, reichen die niedrige Warentemperatur (68°C), milde alkalische Bedingungen und eine kurze Verweilzeit (2 Minuten) für die Fixierung aus.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Chemikalienverbrauch kann, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, erheblich gesenkt werden.

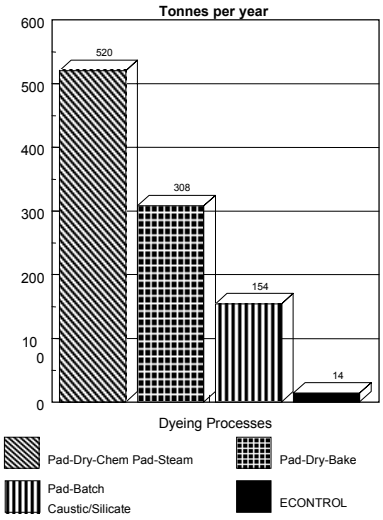


Abbildung 4.18: Verbrauch an Grundchemikalien pro 10 Millionen Meter (Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahren, Pad-Batch-Verfahren, Pad-Dry-Thermofix-Verfahren und das beschriebene Verfahren) [180, Spain, 2001]

Auf Harnstoff, Salz, (Chlorid/Sulfat) oder Natriumsilikat kann verzichtet werden. Da je nach verwendeter Farbstofftype NaOH durch Na_2CO_3 ersetzt wird, ist die Alkalinität meist geringer.

Ein Dreischichtbetrieb, der nach dem Pad-Dry-Thermofix-Verfahren oder dem Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahren mit einer Warengeschwindigkeit von 40 m/min arbeitet, würde ca. 423 t/a Harnstoff oder 540 t/a NaCl verbrauchen. Ein Betrieb, der mit dem genannten Verfahren dreischichtig arbeitet, würde im Gegensatz dazu nur 22 t/a Natriumbicarbonat, die in das Abwasser gelangen, verbrauchen. Im Ergebnis bedeutet dies, dass das Abwasser aus dem Waschprozess im Vergleich zu den anderen Färbeverfahren (ebenfalls mit neuester Technologie), nur 4 – 5 % der Chemikalienlast enthält [190, VITO, 2001].

Durch den Verzicht auf Harnstoff verringert sich der Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen im Abwasser und von Harnstoffzersetzungsprodukten im Abgas, die typisch für den Pad-Thermofix-Prozess sind. Der Verzicht auf Salz ist von Vorteil, da der Salzgehalt im Gesamtabwasser sinkt, aber auch weil sich die unfixierten Farbstoffe einfacher auswaschen lassen (geringerer Wasser- und Energieverbrauch beim Nachwaschen). Zudem werden mittlerweile Farbstoffe, deren Hydrolysate eine geringe Substantivität und damit sehr gute Auswascheigenschaften aufweisen, angewandt.
Des Weiteren wird durch die Regelung der Abgasbedingungen der Energieverbrauch minimiert.

Betriebsdaten

Das Temperatur- und Feuchtigkeitsprofil beim Fixierprozess ist in der untenstehenden Abbildung dargestellt.

Übersetzung der Abbildung 4.19 auf Seite 328:
fabric temperature = Warentemperatur;
final fixation = endgültiges Fixieren;
fixation condition = Fixierbedingungen;
humidity = Feuchte;
humidity in the fabric = Warenfeuchte;
moisture content of the fabric = Warenfeuchte;
surrounding temperature = Umgebungstemperatur;
time = Verweilzeit;
wet bulb temperature = Feuchttemperatur

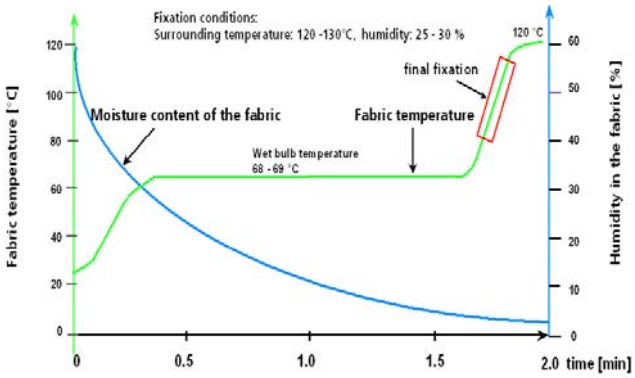


Abbildung 4.19: Warentemperatur und –feuchte beim Färben mit dem beschriebenen Verfahren [180, Spain, 2001]

Beim Maschinenstart wird mit Hilfe einer Befeuchtungseinrichtung sichergestellt, dass in der Trockenkammer die Umgebungsbedingungen bei 25 Vol.-% liegen.

Zum Teil reicht bei Waren mit sehr geringem Warengewicht die über die Ware eingetragene Wassermenge nicht aus, um in der Dämpfkammer die 25 Vol.-% zu halten. In diesem Fall wird durch den Dampfinjektor die entsprechende Dampfmenge zugeführt.

Es muss betont werden, dass nur durch eine geeignete Vorbehandlung der Ware und ausgewählte Farbstoff-Zubereitungen optimale Ergebnisse erzielt werden können.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren selbst ist einfach, für kleine und große Partien geeignet und stellt für Betriebe, die neu investieren, eine wirtschaftlich machbare Option dar.

Zusätzlich zu der Vielseitigkeit des Verfahrens, das sich auch für eine breite Palette an Flächengebilden eignet, kann im Vergleich mit anderen Färbeverfahren eine Reihe von Vorteilen, was die Produktqualität anbelangt, erzielt werden. Beispielhaft werden genannt: [180, Spain, 2001]:

- Weicher Griff aufgrund der milden Fixierbedingungen
- Durch die kurze Fixierzeit und die Feuchtigkeitsregelung wird die Farbstoffmigration minimiert (das ist insbesondere bei Polware wichtig, da die Reibechtheit durch die geringere Migrationsneigung zu den Schlingenköpfen verbessert wird).
- Durch die Anwesenheit von Feuchte bei einer hohen Warentemperatur ist die Farbstoffpenetration bei “schwierigen” Flächengebilden im Vergleich zum Pad-Thermofix-Verfahren verbessert.
- Im Vergleich zum Klotz-Verweil- oder Ausziehverfahren ist das Deckvermögen bei Stellen mit “toter” Baumwolle besser.
- PES/Viskose und PES/Baumwoll-Mischungen können im Einbadverfahren mit ausgezeichneten Ergebnissen gefärbt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Außer beim Färben von schwerer Ware wird kein IR-Vortrockner benötigt. Nichtsdestotrotz entstehen beim Kauf einer neuen Hotflue erstmalige Investitionskosten von ca. 0,75 Millionen EUR, dabei sind die Kosten für eine automatische Färbeküche noch nicht berücksichtigt [190, VITO, 2001]. Die Investitionskosten werden jedoch durch sehr große Einsparungen bei den Chemikalien/Hilfsmitteln sowie durch die größere Flexibilität, Produktionsleistung und die ökologischen Verbesserungen (geringere Abgasemissionen und geringere Schadstofflast im Abwasser, die behandelt werden muss) kompensiert.

Die geringeren Chemikalien/Hilfsmittel-Kosten entstehen durch den Verzicht auf Natriumsilikat, Natriumchlorid und Harnstoff in der Färberezeptur. In vielen Fällen kann auch der Farbstoffverbrauch im Vergleich zu anderen Prozessen, wie zum Beispiel dem Pad-Batch-Verfahren, verringert werden. Die untenstehende Tabelle erläutert dies.

	Pad-Batch/ Natriumsilikat - Verfahren	**Beschriebenes Verfahren**	**Differenz %**
Levafix Gelb CA	15,0 g/l	13,7 g/l	-8,7
Levafix Rot CA	12,0 g/l	11,6 g/l	-3,3
Levafix Marine CA	10,4 g/l	10,1 g/l	-2,9
Farbstoff gesamt	**37,4 g/l**	**35,4 g/l**	**-5,3**
Harnstoff	100 g/l	-	-100
Netzmittel	2 g/l	2 g/l	0
Natriumsilikat 38°Bè	50 ml/l	-	-100
Natriumhydroxid 50 % (1)	14 ml/l	6 ml/l	-57
Natriumcarbonat (1)	-	10 g/l	+100
Chemikalien gesamt	**166 g/l**	**18 g/l**	**-89**
Verweilzeit	12 Stunden	2 Minuten	
Quelle: [180, Spain, 2001] Anmerkung: (1) Natriumhydroxid und Natriumcarbonat können bei bestimmten Verfahrensweisen (abhängig von der Art der Farbstoffe) vollständig durch Natriumcarbonat (geringere Alkalinität) ersetzt werden			

Table 4.22: Vergleich des herkömmlichen Pad-Batch-Verfahrens mit dem beschriebenen Verfahren bei mercerisiertem Baumwoll-Twill, 300 g/m, 75 % Flottenaufnahme

Da auf lange Verweilzeiten verzichtet werden kann, erhöht sich die Produktivität, was erhebliche Einsparungen im Vergleich zum Pad-Batch-Verfahren zur Folge hat. Trotz der deutlich geringeren Maschinenkosten, sind die gesamten Prozesskosten beim Pad-Batch-Verfahren höher. Zudem werden mit dem beschriebenen Verfahren kurzfristige Reaktionen auf Kundenforderungen möglich. Es muss nicht bis zum nächsten Tag gewartet werden, bis eine Abmusterung vorgenommen werden kann; die Lieferzeiten verkürzen sich.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Minimierter Verbrauch, nachhaltiges umweltfreundliches Verfahren, Marktanteile.

Referenzanlagen

Das genannte Verfahren ist auf dem Markt unter dem Namen Econtrol®, einem eingetragenen Warenzeichen von DyStar, eingeführt.

Betriebe in Spanien, Belgien (UCO-Sportswear), Italien, Portugal, China, Türkei, Indien,

4.6.14 pH-geregelte Färbetechniken

Beschreibung

Fasern wie Wolle, Polyamid und Seide enthalten schwach saure und schwach basische Gruppen (z.B. Carboxy- und Aminogruppen). So wie die nativen Aminosäuren, von denen alle Proteine abstammen, zeigen diese Fasern bei pH-Werten nahe des isoelektrischen Punktes Eigenschaften eines Zwitterions (d.h. der pH-Wert, bei dem die Faser eine gleich große Anzahl an protonierten basischen und ionischen sauren Gruppen enthält).

Bei einem pH-Wert unter dem isoelektrischen Punkt werden die Carboxylanionen allmählich durch die Adsorption von Protonen neutralisiert und die Faser erhält eine insgesamt positive Ladung (siehe Gleichung 1):

(1) H_3N^+—(Faser)—COO^- + H^+ = H_3N^+—(Faser)—COOH

Umgekehrt werden die Fasern bei einem pH-Wert über dem isoelektrischen Punkt in Folge der Dissoziation der Carbonsäurengruppen (Gleichung 2) und durch die Deprotonierung der Aminogruppen durch Adsorption von Hydroxidionen oder anderen Anionen, wie in nachstehender Gleichung 3 gezeigt, negativ geladen.

(2) H_3N^+—(Faser)—COOH + OH^- = H_3N^+—(Faser)—COO^- + H_2O

(3) H_3N^+—(Faser)—COO^- + OH^- = H_2N—(Faser)—COO^- + H_2O

Auf der Grundlage dieser Reaktionen können Fasern mit der Eigenschaft eines Zwitterions bei Einstellung eines pH-Wertprofils bei konstanter Temperatur anstelle eines Temperaturprofils bei konstantem pH-Wert gefärbt werden.

Der Färbeprozess beginnt bei alkalischen Bedingungen über dem isoelektrischen Punkt. Bei diesem pH-Wert dissoziieren die Carboxygruppen und die anionisch geladenen Gruppen weisen die anionischen Farbstoffe ab. Dies ermöglicht die Kontrolle der Adsorption des Farbstoffes an die Faser durch allmählich sinkenden pH-Wert.

Bei einem genügend niedrigen pH-Wert erhöht sich die Anzahl der kationischen Ladungen auf der Faser, wodurch der Farbstoff von der Faser über Coulombkräfte aufgenommen wird, was zusätzliche Bindungskräfte bedingt, die durch thermische Beaufschlagung nicht gebrochen werden können.

Bei konstantem pH-Wert werden ein Teil der Carboxygruppen neutralisiert und bei höheren Temperaturen kann der Farbstoff schnell und mit minimaler Energie in die Faser eindringen.

Der wichtigste Unterschied zwischen Temperatur- und pH-Wert-geregeltem Färben ist der, dass beim Temperatur-geregelten Färben der Prozess über den Färbebadauszug und die thermische Migration des Farbstoffes gesteuert wird, während beim pH-geregelten Färben der Färbeprozess durch die Adsorption des Farbstoffes an die ionische Faser gesteuert wird.

Das pH-Wert-Profil kann im Laufe des Färbeprozesses entweder durch die Dosierung einer starken Säure oder Base oder durch das Herstellen eines Puffersystems im Laufe des Färbeprozesses (Mischung aus einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base oder umgekehrt) geregelt werden. Normalerweise werden zwei Methoden zur Erzeugung eines Puffersystems eingesetzt. Eine Methode ist, beginnend mit einem eine starke Base enthaltenden Bad, die Dosierung einer schwachen Säure, z.B. Essigsäure (oder einer starken Säure, ausgehend von einer schwachen Base); eine andere Methode besteht im Einsatz eines Säure- oder Basenspenders für das Gleiten des pH-Wertes (Ammoniumsulfat und hydrolysierbare organische Ester sind Beispiele für Säurespender).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Einer der Vorteile des Färbens bei konstanter Temperatur besteht darin, dass der Einsatz von speziellen organischen Egalisiermitteln oder von Retardern (die üblicherweise zum Färbebad zum Erreichen einer egalen Färbung zugegeben werden) vermieden werden kann.

Der Zeit- und Energiebedarf ist beim pH-geregelten Färben im Vergleich zum Temperatur-geregelten Prozess niedriger. Es wird deshalb Energie gespart, weil das Färbebad (und die Färbemaschine) nicht von Raumtemperatur auf die Migrationstemperatur (über der optimalen Färbetemperatur) erhitzt werden muss. Es wird deshalb Zeit gespart, weil die Aufheiz- und Kühlphasen kürzer sind und keine zusätzliche Zeit für den Migrationsprozess erforderlich ist.

Weiterhin bietet diese Technik neue Gelegenheiten für das Recycling und für die Rückgewinnung der ausgezogenen Färbebäder. Bei einem pH-Wert-geregelten System kann das heiße ausgezogene Bad als solches für die nächste Partie wiederverwendet werden anstelle es vor dem nächsten Einsatz abzukühlen. Beim Temperatur-geregelten Färbesystem ist dies nicht möglich, da in diesem Fall der Färbezyklus nicht bei der so genannten „Behandlungstemperatur“ begonnen werden kann, sondern bei einer niedrigeren Temperatur (z.B. 50°C) zur Vermeidung von unegalen Färbungen gestartet werden muss.

Betriebsdaten

Wie bereits ausgeführt, kann die pH-Wert-Regelung im Zuge des diskontinuierlichen Färbens durch Ausrüsten der Maschine mit Dosiersystemen für Säuren und Alkalien durchgeführt werden. Dies ist die beste und wirksamste Methode, da es die zur Verschiebung des pH-Wertes notwendigen Mengen an Chemikalien minimiert. Allerdings ist die genaue Kontrolle des pH-Wert-Profils bei dieser Methode schwierig, da der pH-Wert kontinuierlich gemessen und das Bad vollkommen homogenisiert sein muss. Diese Technik ist deshalb auf Maschinen beschränkt, in denen die Textilware und die Flotte gut durchmischt sind, wie es bei Jets und modernen Teppichkufen der Fall ist. Weiterhin kann bei Einsatz einer Mineralsäure (z.B. Schwefelsäure) und einer Base der Salzgehalt im Färbebad auf ein für das Wasserrecycling nicht akzeptables Niveau ansteigen.

Anstelle des Einsatzes von pH-Wert-Messinstrumenten stellt die Erzeugung eines pH-Wert-Puffers im Laufe des Färbeprozesses eine andere Technik dar. In diesem Fall ist die Messung des pH-Wertes in einem vollständig geschlossenen System nicht notwendig. In der Tat kann mit der pH-Wert-abhängigen Chemie und mit der dynamischen Massenbilanzierung der pH-Wert vorhergesagt werden und es kann, was noch wichtiger ist, ein gleichmäßiges reproduzierbares pH-Wert-Profil erreicht werden [171, GuT, 2001]. Aus diesem Grund scheint diese Technik trotz der höheren Kosten (höherer Chemikalienverbrauch) und der höheren Schmutzfracht (höhere Fracht an organischen Stoffen im Abwasser) von den entsprechenden Betrieben bevorzugt zu werden.

Mit dem Einsatz von enthärtetem Wasser lässt sich am besten eine optimale pH-Wert-Regelung sicherstellen, besonders wenn schwache Säurespender eingesetzt werden (wenn das Prozesswasser nicht enthärtet wird, wird die Säure für die Bildung von CO_2 verbraucht anstelle den pH-Wert des Bades zu verschieben).

Verlagerungseffekte

Der Einsatz der vorgeschlagenen Technik führt nicht zu bedeutenden Verlagerungseffekten. Allerdings führt die thermische Spaltung von Ammoniumsulfat zur Freisetzung von Ammoniak in die Atmosphäre.

Anwendbarkeit

Der pH-geregelte Prozess ist für Fasern mit zwitterionischem Verhalten, wie Wolle, Polyamid, Seide etc. anwendbar. Die Technik wird normalerweise in der Stückfärberei eingesetzt, wobei beim Färben von Fasermischungen zum Erhalt von differenzierten Färbungen einige Einschränkungen bestehen. In diesem Fall, wenn die beiden (oder mehr) Faserarten kein kompatibles pH-Wert-Auszugs-/Adsorptionsprofil aufweisen, dürfte das Färben bei konstantem pH-Wert bevorzugt werden.

Der pH-geregelte Färbeprozess ist für Fasern mit ausschließlich basischen oder ausschließlich sauren funktionellen Gruppen weniger gebräuchlich. Nichtsdestotrotz ist er auch für das Färben von Acrylfasern mit basischen Farbstoffen von Vorteil und grundsätzlich kann er für alle Faserarten für Reaktivfarbstoffe, die bei neutralem pH-Wert gefärbt werden können, eingesetzt werden.

Die beschriebene Technik wird im Allgemeinen als die beste Technik für das diskontinuierliche und kontinuierliche Färben von Teppich angesehen und kann als Beispiel für andere Textilprodukte dienen [59, L. Bettens, 2000].

Wirtschaftliche Aspekte

Entsprechend einem festgelegten Temperaturprofil muss das Bad nicht erwärmt und abgekühlt werden. Die damit verbundene Einsparung an Prozesszeit ist deshalb der wichtigste wirtschaftliche Vorteil dieser Technik.

Weitere Vorteile in Bezug auf Zeit- und Energieeinsparungen können dann erzielt werden, wenn das heiße ausgezogene Färbebad recycliert wird, da dann die Färbelösung für den nächsten Färbezyklus ohne Abkühlung und Wiedererwärmung wiederverwendet werden kann.

Die durchaus akzeptablen Investitionskosten sind durch die Ausrüstung der Färbemaschine mit Dosier- und pH-Wert-Regeleinheiten bedingt

Bei der pH-Wert-Regelung mittels eines Puffersystems oder Säure-/Alkali-Spendern sind keine Investitionskosten erforderlich

Gründe für die Einführung dieser Technik

Die Zeit- und Energieeinsparungen sind die wichtigsten Gründe für die Einführung dieser Technik. Weiterhin überwindet diese Technik das begrenzte Färbebad-Recyclingpotenzial, wie es oft bei Temperatur-geregelten Färbeprozessen auftritt.

Referenzanlagen

Diese Technik wird in vielen Färbereien (besonders im Teppichsektor) seit den frühen 70er Jahren eingesetzt.

Literatur

[171, GuT, 2001], [59, L. Bettens, 2000]

4.6.15 Nachchromierungsverfahren für Wolle mit niedrigen und extrem niedrigen Chromemissionen

Beschreibung

Das Färben von Wolle mit Chromierungsfarbstoffen ist immer noch ein extrem wichtiger Prozess, um tiefe gedeckte Färbungen zu einem günstigen Preis und mit ausgezeichneten Echtheiten zu erhalten.

Im Jahre 1995 betrug der Weltmarktbedarf für Farbstoffe zum Färben von Wolle ca. 24000 t mit einem im Vergleich zu Europa höheren Marktanteil in Asien, besonders in China und Japan. Chromierungsfarbstoffe machen ca. 30% des Weltmarktbedarfes aus. Sie werden besonders für dunkle Färbungen eingesetzt, zu 50–60% für schwarze Färbungen, zu 25-30% für Marinetöne und die restlichen 10–25% für spezifische Töne wie Braun, Bordeaux oder Grün. [179, UBA, 2001].

Die Nachchromierungsmethode (siehe auch die Abschnitte 2.7.4 und 9.6) ist heutzutage die am häufigsten praktizierte Technik für die Applikation von Chromierungsfarbstoffen und Chrom (als Natrium- oder Kaliumdichromat) ist das nahezu überall in der Welt als Beizmittel eingesetzte Metall. Bei der Anwendung von Chromierungsfarbstoffen können ineffiziente Chromierungsmethoden zu einer Ableitung von Chrom in den ausgezogenen Färbebädern führen (siehe auch Abschnitt 2.7.8.1 “oxidising agents”). Zur Reduzierung des Restchromgehaltes im abgeleiteten Abwasser wird seit kurzem den Niedrig-Chrom-Färbetechniken (stöchiometrisch) und den Ultra-Niedrig-Chrom-Färbetechniken (unterstöchiometrisch) viel Aufmerksamkeit zuteil, bei denen die Mindestmenge an benötigtem Dichromat zur Bildung des Farbkomplexes auf der Faser zugegeben wird.

In den letzten 10 - 15 Jahren ist die so genannte *Niedrig-Chrom-Färbetechnologie* zunehmend zum Einsatz gekommen. Die Methode besteht in der stöchiometrischen Zugabe von Chrom (bis zu einem Maximalwert von 1,5% des Fasergewichtes) und in einer sorgfältigen pH-Wert-Regelung (3,5–3,8) und aus der möglichen Zugabe eines Reduktionsmittels, das die Überführung von Chrom(VI) in Chrom(III) sowie den Auszug auf die Faser unterstützt [191, VITO, 2001].

Jeder große Hersteller von Chromierungsfarbstoffen hat in Bezug auf die Chromzugaben und die Färbetechniken Informationen veröffentlicht, die weit verbreitet im Einsatz sind (z.B. Bayer, Ciba-Geigy, Sandoz).
Durch den Einsatz von Niedrig-Chrom-Färbetechniken ist unter praktischen Betriebsbedingungen die Reduzierung des Restgehaltes an Chrom(III) im ausgezogenen Chromierungsbad von ca. 200 mg/l (typisch für das herkömmliche Verfahren) auf ca. 5 mg/l. Der Rest-Gehalt an CrVI wird nahezu vermieden. Im Labor können niedrigere Restgehalte an Chrom(III) (ca. 1 mg/l) erzielt werden; obwohl solche Ergebnisse in der Literatur berichtet werden, sind sie in der Betriebspraxis regelmäßig nicht erreichbar [191, VITO, 2001].

Ultra-Niedrig-Chrom-Färbetechniken werden zum Erreichen von noch niedrigeren Restchromgehalten eingesetzt oder in besonderen Fällen (z.B. bei Wolle, die in dunklen Tönen gefärbt werden muss), bei denen die Niedrig-Chrom-Färbetechniken einen Restchromgehalt unter 5 mg/l im ausgezogenen Chromierungsbad nicht garantieren können. Das Chrom wird auf der Grundlage der Farbstoffaufnahme der Faser unterstöchiometrisch zudosiert.

Bei den Ultra-Niedrig-Chrom-Färbetechniken werden im Vergleich zum Niedrig-Chrom-Prozess zusätzliche Maßnahmen angewandt, um einen maximalen Auszug des Färbebades sicherzustellen. Wenn der Farbbadauszug unvollständig ist, wird der Restfarbstoff in der Flotte chromiert und verbleibt in der Flotte. Durch die Sicherstellung eines maximalen Farbauszuges kann die Chrombelastung aus dieser Quelle reduziert werden, was auch zum Erreichen maximaler Echtheiten führt. Der Badauszug kann dadurch verbessert werden, dass ein genügend niedriger pH-Wert im Färbebad sichergestellt wird oder, so wie es Bayer gezeigt hat, durch Abkühlung des Färbebades auf 90 C-80°C gegen Ende des Färbeprozesses. Optimale Ergebnisse werden durch das Ablassen der Färbeflotte und Vorlegen eines frischen Chromierungsbades erzielt [191, VITO, 2001].

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Methoden mit exakt berechneten Dichromatmengen und mit speziellen Verfahrensbedingungen führen zu einer Minimierung des Chromgehaltes im Abwasser.

Es wird ein Emissionsfaktor von 50 mg Chrom/kg behandelte Wolle erreicht, der mit einer Chromkonzentration von 5 mg/l im ausgezogenen Chromierungsbad bei einem Flottenverhältnis von 1:10 korrespondiert [191, VITO, 2001].

Betriebsdaten

Zur Sicherstellung einer genauen Dosierung und zur Minimierung des Umgangs mit gefährlichen Chemikalien durch den Färber erfordert die Applikation der Niedrig-Chrom-/Ultra-Niedrig-Chrom-Techniken den Einsatz von automatischen Dosiersystemen für das Dichromat und die Farbstoffe sowie eine pH-Wert-Regelung. Die erforderlichen Dichromatmengen werden über Leitungen (keine manuelle Zugabe, kein Kontakt mit Menschen, keine Verluste) direkt in die Färbemaschine zugegeben. Das System ist mit Regeleinrichtungen für die volumetrische Überwachung der zugegebenen Mengen ausgerüstet, das das gesamte System auf Notfallmodus umschaltet, wenn die normalen Betriebsparameter überschritten werden [161, Comm., 2001].

Zusätzlich werden spezielle Sicherheitsvorkehrungen für die Lagerung von Dichromat empfohlen. Die Behälter für die Natriumdichromatlösung müssen in abgegrenzten, gesicherten Bereichen gelagert werden, um mögliche Leckagen aufzufangen und um Wechselwirkungen mit anderen Chemikalien zu vermeiden (im Falle von Leckagen).

Für das Erreichen maximaler Chromierung ist es essenziell, vom Chromierungsbad jegliche Chemikalien fernzuhalten, die die Wechselwirkung von Chrom und Farbstoff behindern. Zwei Hauptklassen von Chemikalien können diesen Effekt bewirken. Die erste Klasse beinhaltet alle Chemikalien, die mit Chrom lösliche Komplexe bilden können und dadurch das Metall in Lösung halten, was zu einer zusätzlichen Abwasserbelastung führt. Sequestriermittel und Polycarbonsäuren, wie z.B. Zitronensäure, sind Beispiele für solche Produkte.
Die zweite Verbindungsklasse umfasst solche Stoffe, die den Auszug des Dichromatanions behindern; das bekannteste Beispiel dafür ist das Sulfatanion. Der Einsatz von Natriumsulfat und von Schwefelsäure sollte deshalb vermieden werden, außer in der Art und Weise, wie sie von der spezifischen Bayer-Methode angegeben ist [191, VITO, 2001].

Es ist anzumerken, dass ohne Zugabe von Reduktionsmittel aus der Wolle ins Färbebad freigesetzte reduzierend wirkende Verbindungen nahezu quantitativ Chrom(VI) in Chrom(III) umwandeln. Eine Ausnahme liegt beispielsweise bei Wolle vor, die einer oxidativen Krumpffreiausrüstung unterzogen wurde, da in diesem Fall Wollemoleküle bereits oxidiert sind und das Reduktionspotenzial deshalb niedriger ist.

Verlagerungseffekte

In Bezug auf die herkömmliche Methode sind keine Verlagerungseffekte zu erwähnen.

Es ist zu berücksichtigen, dass sogar 1) bei Anwendung spezieller Applikationsmethoden, die die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) beinhalten; 2) bei Begünstigung des Chroms zur Bildung von Komplexen mit den Carboxylgruppen innerhalb der Faser; 3) bei einer weiteren Abwasserverdünnung durch das Spülen, die Reduzierung der Chromgehalte im gesamten Abwasser (ausgezogenes Färbebad und Spülwasser) von über 300 mg/l auf nur 1 mg/l eine große Herausforderung darstellt. Aus diesem Grund wird die Zukunft der Nachchromierungsfarbstoffe in Frage getellt [188, VITO, 2001].

Sofern ein frisches Bad für die Chromierung zubereitet wird, wie es für die Ultra-Niedrig-Chrom-Technik erforderlich ist, muss der zusätzliche Wasserverbrauch berücksichtigt werden [280, Germany, 2002].

Anwendbarkeit

Niedrig-Chrom-Methoden sind billig und einfach anzuwenden und sind bereits weit verbreitet im Einsatz.
Die optimierten Mengen für die Dichromatzugaben ergeben unter definierten Bedingungen eine vollständige und gleichmäßige Chromierung des Farbstoffes. Dies minimiert die Oxidation und Vernetzung der Faser und reduziert deshalb die Faserschädigung.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass zu niedrige Dichromatmengen negative Auswirkungen auf die erforderliche Reproduzierbarkeit der Färbungen haben [280, Germany, 2002].

Wirtschaftliche Aspekte

Es ist gemeinhin akzeptiert, dass auf lange Sicht gesehen die Einführung von automatisierten Dosiersystemen wegen der verbesserten Dosiergenauigkeit Einsparungen bei den Chemikalien ergeben, aber es wurden in diesem Zusammenhang keine quantitativen Angaben zur Verfügung gestellt [161, Comm., 2001].

Die Zugabe von Reduktionsmitteln erhöht wegen der längeren Färbezyklen und der sich ergebenden verminderten Produktivität die Kosten [161, Comm., 2001]. Das gleiche gilt für die Vorlage eines frischen Bades für den Chromierungsschritt, wie es für die Ultra-Niedrig-Chrom-Technken erforderlich ist [280, Germany, 2002].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Behördlicher Druck und Sicherheitsvorkehrungen sind vermutlich die Hauptgründe für den Einsatz dieser Technik. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass viele Initiativen vom Einsatz von Chromierungsfarbstoffen abraten (OSPAR, GuT, EU-Öko-Label etc.). Deshalb werden chromfreie Färbetechniken mehr und mehr für solche Firmen attraktiv, die nicht zum Einsatz von Chromierungsfarbstoffen gezwungen sind.

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa.

Literatur

[51, OSPAR, 1994] P091, [161, Comm., 2001], [188, VITO, 2001], [179, UBA, 2001], [191, VITO, 2001].

4.6.16 Chromfreies Färben von Wolle

Beschreibung

Bedenken im Zusammenhang mit dem Einsatz von Natrium- oder Kaliumdichromat als Beizmittel zum Färben von Wolle mit Chromierungsfarbstoffen sind bereits im Abschnitt 2.7.8.1 ("oxidising agents") dargelegt. Niedrig-Chrom-Färbetechniken (siehe Abschnitt 4.6.15) ermöglichen eine beträchtliche Effizienzverbesserung dieses Prozesses, aber sie können das Auftreten von freiem Chrom im Abwasser und im Schlamm nicht vermeiden.

Weiterhin raten mehrere Initiativen vom Einsatz von Chromierungsfarbstoffen ab (z.B. OSPAR, GuT, EU-Öko-Label).

Bis vor kurzem wurde der Einsatz von Chromierungsfarbstoffen für bestimmte Wollartikel, insbesondere für dunkle Färbungen, wegen ihrer ausgezeichneten Nassechtheiten als unvermeidbar angesehen. Ganz neue Reaktivfarbstoffe sind auf den Markt gekommen, die Echtheiten bieten, die mit denen von Chromierungsfarbstoffen, sogar für dunkle Färbungen, vergleichbar sind.

Diese neuen Farbstoffe sind bifunktionelle Reaktivfarbstoffe, die im Allgemeinen Bromacrylamid- oder Vinylsulfongruppen tragen. Die Struktur eines typischen bifunktionellen Farbstoffes vom Typ Bromacrylamid ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Farbstoffgamme basiert auf einer Trichromie aus Yellow CE oder Golden Yellow CE, Red CE und Blue CE für die farbigen Nuancen und Navy CE und Black CE als Basis für die Farbtöne Marine und Schwarz.

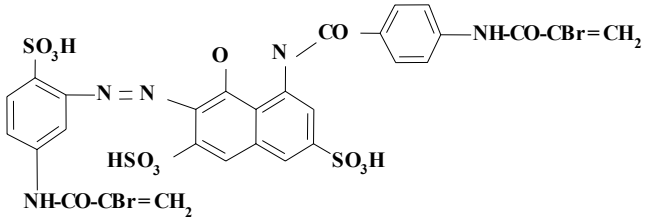


Abbildung 4.20: Struktur eines typischen bifunktionellen Reaktivfarbstoffes des Bromacylamid-Typs für das Färben von Wolle

Sechs verschiedene, am Markt verfügbare Reaktivfarbstoffe und die entsprechenden Hilfsmittel sind in den folgenden zwei Tabellen zusammen mit den verfügbaren Angaben zur Zusammensetzung und den ökologischen Eigenschaften dargestellt.

Handelsname	Chemische Charakterisierung (alle Farbstoffpro-dukte sind Pulver-Zubereitungen)	Gefahr-stoff-symbol	Biologische Abbau- bzw. Eliminierbarkeit in [%] mit Testangabe	spez. CSB [mg O_2/g]	spez. BSB_5 [mg O_2/g]	Schwer-metall-gehalt [mg/g]	Organo-halogen-gehalt [mg/g]	Stickstoff-gehalt [mg/g]
Lanasol Yellow CE	Azofarbstoff-Zubereitung	Xn	40 - 50, OECD 303A	790	55		65	39
Lanasol Golden Yellow CE	Azofarbstoff	Xi	<10, OECD 302B	909	0		<1	ca. 10
Lanasol Red CE	Azofarbstoff-Zubereitung	Xi	<10, OECD 302B	700	0		<1	56
Lanasol Blue CE	Zubereitung von Azo- und Anthra-quinonfarbstoffen (enthält reactive black 5)	Xn	40 - 50, OECD 303A	928	329		<1	36
Lanasol Navy CE	Azofarbstoff-Zubereitung (enthält reactive black 5)	Xn	20 - 30, OECD 302B	1032	57		<1	64
Lanasol Black CE	Azofarbstoff-Zubereitung (enthält reactive black 5)	Xn	20 - 30, OECD 303A	ca. 800	0			96
Quelle: [179, UBA, 2001]								

Tabelle 4.23: Zusammensetzung und ökologische Informationen von sechs Handelsprodukten mit Reaktivfarbstoffen für Wolle

Handelsname	Chemische Charakterisierung	Gefahr-stoff-symbol	Biologische Abbau- bzw. Eliminierbar-keit in [%] mit Testangabe	spez. CSB [mg O_2/g]	spez. BSB_5 [mg O_2/g]	Schwer -metall-gehalt [mg/g]	Organo-halogen-gehalt [mg/g]	Stickstoff-gehalt [mg/g]
Cibaflow CIR	Anionischer Entlüfter, enthält Alkylpolyalkylen-glykolether und –ester	Xi	80 - 90, OECD 302B	410	135			
Albegal B	Amphoterisches Derivat eines hydroxyethylierten Fettsäureamins	Xi	60 - 70, OECD 302B	1025	0			33
Quelle: [179, UBA, 2001]								

Tabelle 4.24: Zusammensetzung und ökologische Informationen von zwei Hilfsmitteln für das Färben mit Lanasol-Farbstoffen

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Produktzubereitungen auch eine unterschiedliche Menge an Hilfsmitteln (z.B. Antistaubmittel) enthalten, die mit der ausgezogenen Flotte vollständig abgeleitet werden.

Aufgrund der heutzutage hohen erreichten Fixierraten tragen die freigesetzten Farbstoffe nur zu einem untergeordneten Anteil zum Gesamt-CSB aus der Färberei bei, während der Hauptbeitrag durch die anderen Inhaltsstoffe der Farbstoffzubereitungen und von für den Prozess eingesetzten Hilfsmitteln (z.B. Egalisiermittel) herrührt.

Die allgemeinen Eigenschaften für diese neuen Reaktivfarbstoffe im Vergleich mit Chromierungsfarbstoffen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Nachchromierungsfarbstoffe	**Reaktivfarbstoffe**
Fixiermechanismus	Kleine Säurefarbstoffmoleküle, die mit Chrom komplexiert werden	Kovalente chemische Bindung
Farbstoff-Fixierrate	▪ Herkömmliche Nachchromierungs-farbstoffe: 83 % (1) ▪ Optimierte Nachchromierungsfarb-stoffe: <99 % (1)	Optimierte Reaktivfarb-stoffe: <95 % (1)
Formulierung	Nur ein Chromophor für schwarze Töne erforderlich	Eine Farbstoffkombination für schwarze Töne erforderlich
Egalisiereigen-schaften	Gute Egalisiereigenschaften	Die Egalisiereigenschaften hängen von den Hilfsmitteln und der Hilfsmittel-Kombination ab (die Egalität ohne Einsatz von Hilfsmitteln ist schwierig)
Echtheitseigen-schaften	Hohes Echtheitsniveau	Die Echtheiten sind mit denen von Nachchromierungsfarbstoffen vergleichbar
Reproduzierbarkeit	Schwierig, den gewünschten Farbton zu erzielen	sehr gut
Färbeprozess	Zwei-Schritte-Verfahren (Färben und Nachchromieren)	Ein-Schritt-Verfahren (aber für dunkle Färbungen ist eine Nachbehandlung erforderlich)
Quelle: [179, UBA, 2001], [191, VITO, 2001] Anmerkungen: (1) Nicht fixierter Farbstoffanteil: Metallkomplexfarbstoffe: 3 – 7 % (“Entec” and “Ciba”); 1:2-Metall-komplexfarbstoffe: 2 – 5 % (“Ciba”); Nachchromierungsfarbstoffe: 1 – 2 % (“Entec”); Reaktiv-farbstoffe: 7 – 20 % (“Entec”), 5 – 15 % (“Ciba”)		

Tabelle 4.25: Vergleich der Eigenschaften von Reaktivfarbstoffen und Nachchromierungsfarbstoffen zum Färben von Wolle

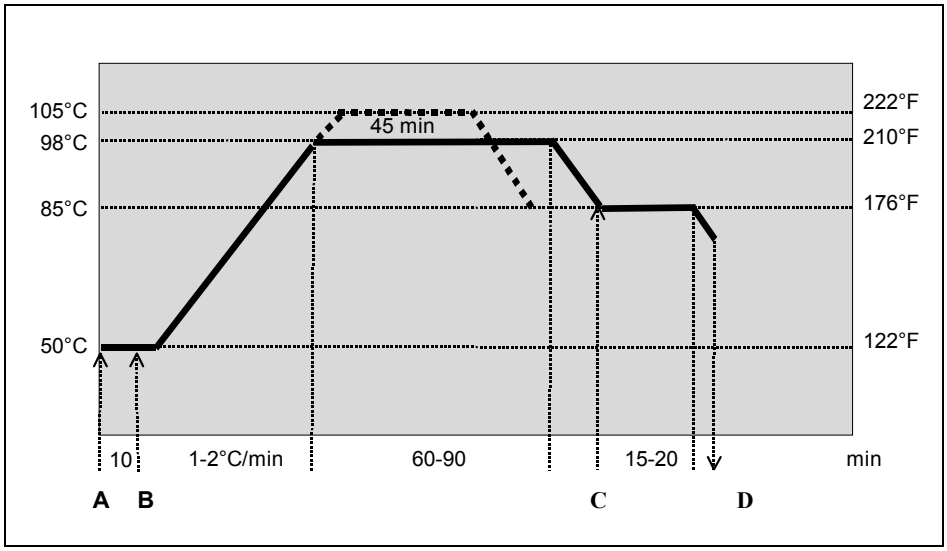
Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Bei der Umstellung auf Reaktivfarbstoffe kann der Umgang mit sechswertigem Chrom, der wegen seiner chronischen Toxizität und seinen karzinogenen Effekten besondere Sicherheitsvorkehrungen erfordert, vermieden werden.

Was das Abwasser anbelangt, kann das Auftreten von Chrom, nicht nur in der komplexierten Form, sondern, was noch wichtiger ist, als freies Metall, vermieden werden. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass Färbereien, die das Färben ohne Chrom akzeptieren, weiterhin Metallkomplexfarbstoffe einsetzen können. Trotzdem ist das Metall in Metallkomplexfarbstoffen in der komplexierten Form vorhanden, was zu einem geringeren Risiko im Vergleich zur im Zuge der Nachchromierung freigesetzten Chrommenge führt (siehe Abschnitt 2.7.8.1 – "Heavy metals emissions").

Betriebsdaten

Beim Einsatz von Reaktivfarbstoffen werden wegen des Spülens und der Reinigung längere Färbezyklen berichtet (ungefähr eine Stunde mehr im Vergleich zum Standardfärbezyklus von 2,5h mit Chromierungsfarbstoffen) [163, Comm., 2001]. Allerdings erfolgt die Verbesserung dieser Technik sehr schnell und die industrielle Erfahrung zeigt, dass es in den meisten Fällen möglich ist, bei einer Temperatur von 105°C zu färben und den Nachreinigungsvorgang im Färbebad ohne Verminderung der Nassechtheit durchzuführen (siehe die Färbekurve in Abbildung 4.21) [280, Germany, 2002]. Als Folge davon kann der Wasser- und Energieverbrauch reduziert werden.



A 0,5 g/l Entlüftungsmittel auf Basis Fettalkoholethoxylaten
0-5% Glaubersalz
1-2% Egalisiermittel (Alkylaminethoxylate und Alkylaminethersulfate)
x % Essigsäure (80%) und /oder Ameisensäure – pH-Wert 4,5 – 6

B y % Reaktivfarbstoffe

C z % Ammonium oder Soda bei pH-Wert 8,5

D Warmes und kaltes Spülen; Absäuern mit 1%-iger Ameisensäure (80%) im letzten Spülbad

Für Garn und Stückware wird das Spülen bei 70°C für 15 Minuten empfohlen
Für Filzfrei-Wolle wird für das Spülen zu Beginn eine Temperatur von 30°C und danach eine Temperatur von 60°C für 15 Minuten empfohlen

Abbildung 4.21: Färbekurve für das Auszieh-Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen

Verlagerungseffekte

Der Farbigkeit, dem AOX und der organischen Fracht durch biologisch nicht abbaubare Egalisiermittel sollte Aufmerksamkeit beigemessen werden.

Reaktivfarbstoffe verursachen ein deutlich stärker gefärbtes Abwasser als Chromierungsfarbstoffe. Dies ist auf eine höhere Farbstärke zurückzuführen, wie sie für diese Farbstoffe typisch ist. Quantitativ gesehen kann jedoch das gleiche Farbigkeitsniveau im Vergleich zu herkömmlichen Farbstoffen durch eine vergleichbare oder sogar niedrigere Menge der neuen Farbstoffe auftreten [61, L. Bettens, 1999]. EU-Untersuchungen zeigen, dass es wirtschaftlich machbare Wege (fortschrittliche thermische Fentons Reaktion, ETF & fortschrittliche Photo-Fentons Reaktion, EPF) zur Zerstörung des Restfarbstoffes gibt [191, VITO, 2001].

Für eine objektive Bewertung der beim Färbeprozess anfallenden organischen Fracht sollte die Zusammensetzung des Farbstoffes und die CSB-Werte der anderen Inhaltsstoffe der Farbstoffzubereitung zusammen mit den für den Prozess eingesetzten Hilfsmitteln in Betracht gezogen werden. Der Farbstoff selbst trägt aufgrund seiner relativ hohen Fixierrate nur in untergeordnetem Maße zur organischen Fracht im Abwasser bei. Andererseits ist der Beitrag der zur Färbeflotte zugegebenen Egalisiermittel zur Gesamtbilanz der organischen Fracht erheblich. Bei ihnen handelt es sich um Fettaminethoxylate, die biologisch schwer abbaubar sind und nur eine Bioelimination von 60–70% aufweisen. Da diese Verbindungen eine Affinität

zur Wolle besitzen, wird geschätzt, dass 50% der eingesetzten Menge auf der Faser verbleiben, während die restlichen 50% im Abwasser oder im Schlamm landen; letzterer wird in ein anderes Umweltmedium überführt. Trotzdem gelangen bei einer Mindestapplikationsmenge von 1% des Fasergewichtes (10 g/kg Faser) immer noch 1,5 g/kg (als CSB) Egalisiermittel ins Abwasser (10g/kg x 0,5 x 0,3 x 1025 mg CSB/g), wenn nicht Behandlungsmethoden mit freien Radikalen zum Einsatz kommen.

Das Färben mit einem pH-Wert-geregelten Profil (beginnend bei sauren Bedingungen, bei denen die Reduzierungsreaktion erfolgt und Verschiebung zu einem alkalischen pH-Wert, sobald die Kochtemperatur erreicht ist) würde einen optimalen Farbauszug mit niedrigeren Umweltbelastungen (der Einsatz von Egalisiermitteln ist nicht erforderlich) ermöglichen. Ein pH-Puffer kann als Alkalispender anstelle einer Neutralisation des Säurebades mit Alkali (was zu unegalen Färbeergebnissen führen würde) zum Einsatz kommen. Allerdings ist die Bewertung dieser Verbindungen hinsichtlich ihrer Gefährlichkeit und der möglichen Bildung von gefährlichen Produkten erforderlich.

Die Tatsache, dass Reaktivfarbstoffe organisch gebundene Halogene enthalten können, wird als Umweltproblem angesehen, speziell in Ländern, in denen der AOX als Parameter in der Umweltgesetzgebung eingeführt ist. Allerdings ist der im Abwasser gefundene AOX im Falle von Reaktivfarbstoffen nicht das Ergebnis einer Haloformreaktion, weshalb er ein deutlich niedrigeres Umweltrisiko darstellt. Außerdem ist der aus Reaktivfarbstoffen herrührende AOX in der Umwelt nicht persistent, da die Halogen tragenden Reaktivgruppen hydrolysieren (siehe auch Abschnitt 2.7.8.1, “AOX”).

Es ist darauf hinzuweisen, dass die meisten Farbstoffe für Marine- und Schwarztöne (der Farbstoffbereich, in dem Chromierungsfarbstoffe am häufigsten eingesetzt werden) überhaupt kein AOX enthalten [280, Germany, 2002].

Dies bedeutet für den Wasser- und Energieverbrauch: Beim Färben mit Reaktivfarbstoffen werden nach dem Färben normalerweise zwei Spülschritte bei ca. 80°C zur Entfernung des unfixierten Farbstoffes durchgeführt. Dies führt zu einem höheren Verbrauch an Wasser (ungefähr 30% mehr [163, Comm., 2001]) und an Energie.

Wie schon weiter oben erwähnt, zeigen jedoch neue Erfahrungen der industriellen Praxis, dass der Nachreinigungsprozess unmittelbar im ausgezogenen Färbebad durchgeführt werden kann, sodass Wasser und Energie eingespart wird (der berichtete spezifische Wasserverbrauch beträgt ca. 25 l/kg) [280, Germany, 2002].

Anwendbarkeit

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Reaktivfarbstoffe sind für Wolle und Polyamid in allen Aufmachungsarten geeignet und können in allen Arten von Färbemaschinen eingesetzt werden.

Die Echtheiten können sehr gut und sogar vergleichbar/gleichwertig mit denen sein, die mit Chromierungsfarbstoffen erreicht werden. Allerdings nimmt die Bedeutung der Reaktivfarbstoffe zur Substitution von Chromierungsfarbstoffen wegen einer Reihe von Gründen nur langsam zu:

- Nicht alle Färber stimmen darüber überein, dass die mit den zwei unterschiedlichen Farbstoffklassen gefärbten Artikel die gleichen Qualitätsstandards, besonders für die Echtheiten, erreicht werden können.
- Einige Veredler betrachten die Chromierungsfarbstoffe nach wie vor als die einzigen Farbstoffe, die ein Echtheitsniveau garantieren, wie es für Überfärbungen erforderlich ist.
- Es ist nicht möglich, den gleichen Farbton zu treffen (Metamerismus) und so ergibt sich ein leicht unterschiedliches Produkt nach der Substitution.
- Besonders für Lohnfärber ist die Umstellung auf Reaktivfarbstoffe schwierig, da die Kunden oft den Einsatz einer spezifischen Farbstoffklasse verlangen.

- Die Färber finden die Anpassung an die neuen Techniken schwierig, da sie eine radikale Umstellung von gut etablierten Verfahren bedeuten.
- Das Färben mit Reaktivfarbstoffen wird im Vergleich mit Chromierungsfarbstoffen als teurer angesehen.

Wirtschaftliche Aspekte

Das deutsche Umweltbundesamt konstatiert, dass die Kosten für die Chromierungsmethoden bei Berücksichtigung der gesamten Prozesskosten vergleichbar sind [179, UBA, 2001].

Andererseits ist nach den Angaben von CRAB - Italien, das Färben mit Reaktivfarbstoffen teurer als mit Chromierungsfarbstoffen [163, Comm., 2001]. Die entsprechenden wirtschaftlichen Aspekte bei der Umstellung von Chromierungs- auf Reaktivfarbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Position	Zusätzliche Kosten	Vermiedene Kosten	Bemerkungen
Farbstoff und Hilfsmittel	CRAB-Italien behauptet, dass wegen der höheren Kosten und dem höheren Verbrauch für Reaktivfarbstoffe eine Erhöhung der Rezeptkosten um 30% (0,25 EUR/kg) festgestellt wurde [163, Comm., 2001]		Für die Unterstützung dieser Behauptung ist ein vollständiger Kostenvergleich erforderlich
Wasser	Wegen des höheren Verbrauchs für die Spülschritte ist der Wasserverbrauch höher (30 % höher im Vergleich zu Chromierungsfarbstoffen) [163, Comm., 2001]		Der spez. Wasserverbrauch für das Färben mit Chromierungsfarbstoffen beträgt bis zu 25 - 35 l/kg (Maschen-ware); für Flockmaterial, Kammzüge und Garn ist er niedriger. Für das Fär-ben von halbgekämmtem Wollgarn mit Metallkomplexfarbstoffen beträgt er ca. 25 l/kg. Das Färben mit Reaktiv-farbstoffen benötigt möglicherweise mehr Wasser, wenn die Nachbehand-lung in einem separaten Bad durchge-führt wird.
Thermische Energie	Erhöhte Energiekosten wegen des höheren Verbrauchs für die Spülschritte (es wird im Vergleich zu Chromierungsfarbstoffen ein Mehrverbrauch von 3 - 5 MJ/kg geschätzt [163, Comm., 2001]		Die Abschätzung basiert auf folgenden Annahmen: - zwei Spülschritte, - 1:10 Flottenverhältnis, - das Wasser von 20 auf 80 °C (4.2 kJ/l °C) aufgeheizt werden
Abwasser-behandlung	Höhere Energiekosten für die Ozonierung als Bestandteil der Mischabwasserbehandlung wegen der erhöhten Farbstoffmengen im Abwasser [163, Comm., 2001]		EU-Untersuchungen haben gezeigt, dass effektivere und billigere Behand-lungsmethoden (ETF & EPF) für die Zerstörung der Farbstoffe im abge-trennten Abwasserteilstrom zur Verfügung stehen [191, VITO, 2001]
Abfall-entsorgung		Einsparungen, da im Schlamm kein Chrom mehr enthalten ist	
Quelle: [163, Comm., 2001] und Anmerkungen entsprechend [191, VITO, 2001]			

Tabelle 4.26: Bewertung der wirtschaftlichen Aspekte, die mit dem Wechsel von Nachchromierungsfarbstoffen zu Reaktivfarbstoffen verbunden sind

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Wirtschaftliche Gründe treiben die Anwendung dieser Technik nicht voran. Gesetzlicher Druck und Sicherheitsanforderungen spielen eine wichtigere Rolle bei der andauernden Entwicklung hin zur Substitution der Chromierungsfarbstoffe.

Wie eingangs erwähnt, wird vom Einsatz von Chromierungsfarbstoffen durch verschiedene Initiativen auf europäischem Niveau (z.B.GuT Label für Teppiche, Öko-Label für Textilien etc.) abgeraten. GuT-Mitglieder zum Beispiel haben zugestimmt, nicht länger Chromierungsfarbstoffe für Teppichwolle einzusetzen und die Kriterien für das europäische Öko-Label folgen bei den Textilien dieser Richtung.

Die GuT- und EU-Label schließen Metallkomplexfarbstoffe nicht aus. OSPAR anerkennt die Erfordernis von Chromierungsfarbstoffen, aber strenge Grenzwerte werden zur Minimierung der abgeleiteten Chrommenge empfohlen.

Referenzanlagen

Reaktivfarbstoffe sind seit ca. 15 Jahren am Markt und werden heutzutage erfolgreich in vielen Textilveredlungsbetrieben in Europa und weltweit eingesetzt.

Literatur

[179, UBA, 2001], [163, Comm., 2001], [61, L. Bettens, 1999], [59, L. Bettens, 2000], [51, OSPAR, 1994].

4.6.17 Reduktion der Abwasserbelastung beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen

Beschreibung

Flockmaterial und Kammzüge aus Wolle werden nach wie vor oft mit Nachchromierungsfarbstoffen oder Metallkomplexfarbstoffen gefärbt. Nachchromierungs-farbstoffe können in vielen Fällen durch metallfreie Reaktivfarbstoffe substituiert werden. Wenn jedoch eine Substitution nicht möglich ist, steht eine andere Alternative mit Einsatz von Metallkomplexfarbstoffen unter optimierten Bedingungen zur Verfügung (insbesondere pH-Wert-Regelung)

Für den Fall des Einsatzes von 1:2 Metallkomplexfarbstoffen kann der Färbeprozess verbessert werden durch

- Einsatz eines speziellen Hilfsmittels (Mischung aus verschiedenen Fettsäureethoxylaten, die zur Faser und zum Farbstoff eine hohe Affinität haben)
- Ersatz von Essigsäure durch Ameisensäure

Dieser optimierte Prozess ist als "*Lanaset TOP-Prozess*" bekannt und wurde von einem Farbstoff- und Textilhilfsmittellieferanten im Jahre 1992 eingeführt.
Im Vergleich zum herkömmlichen Prozess wird die Färbezeit durch die pH-Wert-Regelung und durch den Einsatz einer Mischung aus verschiedenen Fettalkoholethoxylaten drastisch verkürzt.
Weiterhin beträgt die Ausziehrate nahezu 100%. Dies erleichtert das Färben auf stehendem Bad [179, UBA, 2001].

Zusätzlich zu den Umweltvorteilen ermöglicht der Prozess reproduzierbare Färbungen mit sehr hohen Echtheiten.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Wegen der hohen Auszieh- und Fixierraten wird die Farbigkeit in der ausgezogenen Färbeflotte reduziert, was direkt mit einem niedrigeren Chromgehalt im Abwasser korreliert. In der ausgezogenen Färbeflotte wurden in Laboruntersuchungen mit Marinefärbungen (d.h. dunkle Färbungen) Restchromgehalte bis zu 0,1 mg/l erreicht. Das Erreichen solch niedriger Werte ist bestätigt worden. Im Hinblick auf die tägliche Praxis in Firmen werden jedoch Werte um 1 mg/l als realistisch angesehen. Somit können Emissionsfaktoren von 10-20 mg/kg behandelte Wolle erreicht werden, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Chromkonzentration im ausgezogenen Färbebad von 1-2 mg/l einhergeht [320, Comm., 2002].

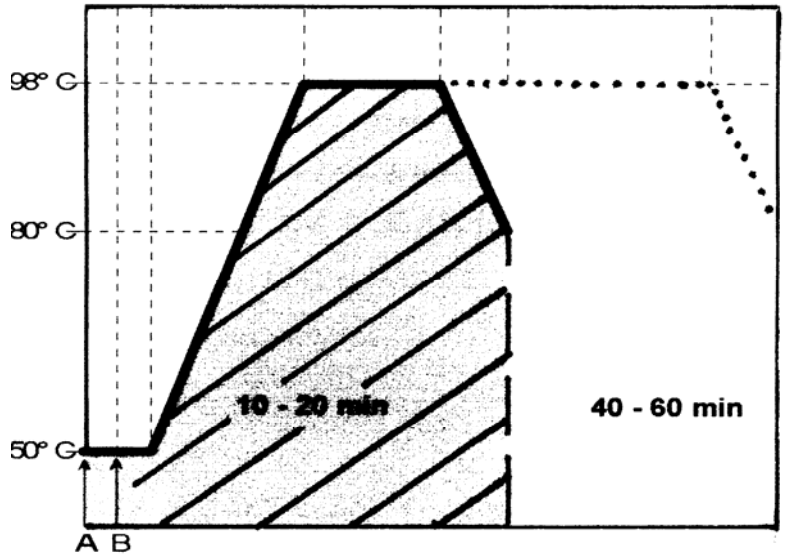
Solch niedrige Konzentrationsniveaus ebnen den Weg für das Färben auf stehendem Bad ohne negative Auswirkungen, Beschränkungen, die sich aus der Konzentrationszunahme von Chrom ergeben.

Die Substitution von Essigsäure (mit einem spezifischen CSB-Wert von 1067 mg O_2/g) durch Ameisensäure (mit einem spezifischen CSB-Wert von nur 235 mg O_2/g; sie ist zudem eine stärkere Säure als Essigsäure) trägt zu einer niedrigeren CSB-Fracht im Abwasser bei.

Ein zusätzlicher Vorteil wird durch die Reduktion des Zeitbedarfs für den Färbezyklus erreicht. Bei Einsatz dieser Technik kann die Kochzeit im Vergleich zum herkömmlichen Prozess um ein Drittel verkürzt werden, was Energie als auch Zeit spart.

Betriebsdaten

Abbildung 4.22 zeigt die Färbekurve für den herkömmlichen und den optimierten Prozess (Lanaset TOP-Prozess).



A **Dosierung von Hilfsmitteln und Ameisensäure**
B **Dosierung von Farbstoffen**

Abbildung 4.22: Ausziehfärben von Flockmaterial und Kammzügen aus Wolle - Vergleich der Färbekurven für den herkömmlichen (durchgezogene Linie) und für den optimierten Prozess (Lanaset TOP-Prozess) (gepunktete Kurve)
[179, UBA, 2001]

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Technik ist für neue und bestehende Anlagen einsetzbar. Sie wird hauptsächlich zum Färben von Flockmaterial und Kammzügen aus Wolle angewandt, die immer noch ungefähr die Hälfte der jährlich verarbeiteten Wollfasern ausmachen.

Wirtschaftliche Aspekte

Aufgrund der kürzeren Prozesszeiten und geringerem Verbrauch an Spülwasser werden Einsparungen erzielt.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Anforderungen durch die Umweltgesetzgebung zur Reduzierung des Chromgehaltes im Abwasser sowie der Wunsch zur Erhöhung der Produktivität waren die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik.

Referenzanlagen

Der Prozess ist weltweit in vielen Färbereien erfolgreich in die Praxis eingeführt worden.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.6.18 Verwendung von Liposomen als Hilfsmittel bei der Wollfärbung

Beschreibung

Durch die Verwendung von Liposomen als Hilfsmittel bei der Wollfärbung mit Säurefarbstoffen kann bei 80 ºC und einer Färbezeit von 40 min ein guter Ausziehgrad erreicht werden. Die Vorteile sind:

- geringere Faserschädigung an der Wolloberfläche (aufgrund der geringeren Prozesstemperatur ist der Griff des Flächengebildes weicher)
- Energieeinsparung
- auf Elektrolytzusatz kann verzichtet werden
- geringere CSB-Last im Abwasser.

Um die Farbstoffdiffusion der Dispersionsfarbstoffe in die Polyesterfaser zu ermöglichen, ist es bei Wolle/Polyester-Mischungen notwendig, bei höheren Temperaturen zu arbeiten (100 ºC) und eine geringe Carriermenge zuzusetzen. Die Liposomen erhöhen die Diffusion der Dispersionsfarbstoffe in die Wollfaser (siehe Abschnitt 2.7.7 - "Polyester-wool blends"). Aus diesem Grund sind Versuche zur Auswahl der geeigneten Dispersionsfarbstoffe notwendig, damit negative Auswirkungen auf die Echtheiten der gefärbten Ware vermieden werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die hauptsächlichen ökologischen Vorteile durch die Verwendung von Liposomen sind:
- Energieeinsparung
- geringere CSB-Last im Abwasser
- geringere elektrische Leitfähigkeit des Abwassers.

Betriebsdaten

Das Färben von Wolle mit Säurefarbstoffen in Gegenwart von Liposomen wird bei 80 ºC und einer Färbezeit von 40 min. in einem Färbebad mit der folgenden Zusammensetzung durchgeführt [308, Spain, 2002]:
- Liposomen 0,1 – 0,2 % (bezogen auf das Warengewicht)
- Ameisensäure
- Säurefarbstoff.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Hilfsmittel auf der Basis von Liposomen sind in Wollfärbereien allgemein anwendbar [308, Spain, 2002].

Wirtschaftliche Aspekte

Energieeinsparungen und eine bessere Warenqualität kompensieren die Kosten für die Liposomen [308, Spain, 2002].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die verbesserte Produktqualität ist der Hauptgrund das Verfahren einzuführen.

Referenzanlagen

Es wird berichtet, dass zwei Betriebe in der Region von Barcelona das Verfahren eingeführt haben [308, Spain, 2002].

Literatur

[308, Spain, 2002], [180, Spain, 2001].

4.6.19 Maschinentechnische Optimierung beim Ausziehfärben

Beschreibung

Den Herstellern von maschinentechnischen Anlagen für die Textilveredlung wird mehr und mehr die Notwendigkeit zur Einsparung von Wasser, Chemikalien und Energie bewusst. Dies sind die zentralen Zielsetzungen, für deren Erreichung neue Maschinentechnologien beitragen. Weiterhin kommt die Ausrüstung der Maschinentechnik nicht nur den Umweltaspekten zugute, sondern auch der Wirtschaftlichkeit der Verfahren.

Das **Flottenverhältnis** ist einer der Parameter, der das Umweltverhalten der Ausziehfärbeprozesse beeinflusst und seit kurzem gibt es unter den Maschinenherstellern einen eindeutigen Trend, die Flottenverhältnisse zu minimieren. Die Begriffe wie “niedrig” und “ultra-niedrig” für das Flottenverhältnis werden von den Maschinenherstellern gemeinhin zur Definition der Eigenschaften der Ausziehfärbemaschinen benutzt (siehe Abschnitt 2.7.8.2 für die Definition dieser Begriffe). Weiterhin ist es eine herausragende Eigenschaft der modernen Maschinen, dass sie bei nahezu konstantem Flottenverhältnis betrieben werden können, obwohl sie bis zu einem Prozentsatz von nur 60% der Auslegungskapazität beladen werden (oder sogar nur mit 30% der Auslegungskapazität bei Garnfärbemaschinen). So können sogar kleine Partiegrößen bei optimalem/nominalem Flottenverhältnis gefärbt werden. Dies ist besonders für Lohnveredlungsunternehmen wichtig, die auf eine hohe Produktionsflexibilität angewiesen sind.

Färbemaschinen mit niedrigem Flottenverhältnis sparen Chemikalien sowie Wasser und Energie und erreichen auch höhere Fixierraten. Allerdings wird der gesamte Wasserverbrauch, wie schon an anderen Stellen in diesem Dokument erwähnt (siehe Abschnitt 4.1.4), nicht nur durch das Flottenverhältnis beim Färben bestimmt, sondern auch durch die Spül- und Waschprozesse.

Der Zusammenhang zwischen Flottenverhältnis und dem gesamten Wassereinsatz ist nicht immer genau bestimmt und andere Faktoren als das Flottenverhältnis sind ebenfalls bei der Bewertung des Umweltverhaltens einer Ausziehfärbemaschine zu berücksichtigen.

Ein wichtiger Einflussfaktor ist die maximale **Trennung zwischen den verschiedenen Prozessschritten** und besonders die maximale Trennung zwischen dem ausgezogenen Färbebad und dem Spülwasser.

In einigen modernen Ausziehfärbemaschinen wird die Textilware anstelle des Überlaufspülens oder des Ablassens des Bades und Wiederbefüllens mit Spülwasser in einer kontinuierlichen Art und Weise mit separatem Strom geführt, wodurch das Kühlen oder das Verdünnen des ausgezogenen Bades vermieden wird. Auf diese Weise werden das heiße ausgezogene Färbebad und die Spülwässer als separate Ströme getrennt gehalten, was ihre Wiederverwendung oder zumindest ihre separate Behandlung und die Wärmerückgewinnung ermöglicht.

Weiterhin können verschiedene Techniken zur Steigerung der **Spüleffizienz** zum Einsatz kommen. Soweit einsetzbar, ist die mechanische Flottenextraktion eine mögliche Methode zur Reduktion des nicht gebundenen Wasseranteils in der Textilware, der ansonsten mit dem Substrat in den nächsten Verfahrensschritt verschleppt wird. Quetschen, Saugen oder das Blasen von Luft durch die Textilware sind alle ebenso verfügbare Techniken.

Die Vakuumtechnologie ist die wirksamste, aber nicht für alle Textilarten anwendbar und verbraucht mehr Energie als das Quetschen.

Ein anderer Faktor, der den spezifischen Wasser- und Energieverbrauch bei Färbeprozessen beeinflusst ist die **Zyklusdauer**. Kurze Zykluszeiten bedeuten nicht nur höhere Produktivität, sondern auch eine Reduktion des Verbrauchs an elektrischer und thermischer Energie. Es können verschiedene Techniken zur Reduktion von Stillstandszeiten in den Bearbeitungszyklen zum Einsatz kommen. Diese beinhalten üblicherweise Ablass- und Füllvorgänge mittels Pumpen, Vorlagebehälter (die parallel zu den anderen Prozessvorgängen für die Zubereitung der Flotte dienen), kombinierte Kühl- und Spülsysteme etc.. Bei letzteren durchläuft während des Kühlvorganges das Kühlwasser den Wärmetauscher der Maschine und wird dann direkt dem Jet als heißes frisches Spülwasser zugeführt. Die Menge des Spülwassers kann in Abhängigkeit von der Endtemperatur, der gewünschten Kühlrate und, in einigen Maschinen, auch von der gewünschten Spülqualität geregelt werden.

Eine weitere Reduktion der Zykluszeit kann durch die Verbesserung des **Kontaktes zwischen Textilware und Flotte** mit dem Ziel einer schnelleren Homogenisierung des Bades (d.h. durch Verkürzung der Übergangszeit) nach einem Wechsel der Betriebsbedingungen (z.B. Alkali-/Farbstoffzugabe, Temperaturerhöhung/-erniedrigung) erreicht werden.

Weitere übliche Eigenschaften von modernen Ausziehfärbemaschinen beinhalten folgende Punkte:

- **Automatische Systeme für die Dosierung von Chemikalien und Farbstoffen und Regelung des Färbezyklus**: Dies ermöglicht die Verbesserung der Effizienz und der Reproduzierbarkeit des Prozesses. Außerdem werden die Übermenge an Chemikalien, Verluste beim Umgang und die Anforderungen an die Reinigung der Maschinen reduziert.
- **Automatische Regeleinrichtungen für die Regelung des Flottenniveaus und der Temperatur:** In Fällen, in denen Maschinen lediglich mit manuellen Wasserventilen ausgestattet sind, besteht das Potenzial des Überfüllens und der unnötigen Verschwendung von Wasser im Laufe von Füll- und Spülvorgängen. Durch übermäßiges Kochen bei den letzten Stufen des Färbeprozesses kann es zu Leckagen kommen. Moderne Maschinen sind mit Prozessregeleinrichtungen ausgerüstet, mit denen das Flottenniveau und die Dampfversorgung genau geregelt werden können.
- **Indirekte Heiz- und Kühlsysteme:** Indirektes Aufheizen und Kühlen sind heutzutage in modernen Ausziehfärbemaschinen zur Vermeidung von Verdünnung und Verschwendung von Wasser gängige Praxis.
- **Hauben und Türen:** Die Freisetzung von Dämpfen kann bei voll geschlossenen Maschinen beträchtlich reduziert werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die vorstehend beschriebene technologische Optimierung von Färbemaschinen führt zu einem verbesserten Umweltverhalten sowohl in Bezug auf den Ressourcenverbrauch (Wasser, Energie und Chemikalien) als auch hinsichtlich der Wasserverschmutzung. Diese Aspekte sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Aspekt	Ausgangslage	Technologische Verbesserung	Umweltnutzen
Dosierung von Farbstoffen und Chemikalien	Manuell	Automatisch, geregelt über Microprozes-soren	Weniger Verschütten, Umgang und Reste von/mit/an Chemikalien, die letztlich ins Abwasser gelangen
Regelung von Flottenniveau und Temperatur	Manuell	Automatisch, geregelt über Microprozessoren	Geringerer unkontrollierter Flottenverlust und geringere Verschwendung von Wasser
Aufheizen	Direkt mit Dampf, Kochen	Indirektes Aufheizen	Weniger Verdünnung und Vergeudung von Wasser
Hauben, Türen	Offen	Vollständig geschlossen	Verminderter Energieverlust und geringere Emission von Dämpfen
Flottenverhältnis	Höher	Niedriger	Verminderter Einsatz von: - Wasser zum Färben - Energie zur Erhitzung des Färbebads - Chemikalien zum Färben
Konstantes Flotten-verhältnis bei schwankenden Belademengen	Die Maschine muss unabhängig von der Partiegröße mit der gleichen Menge befüllt werden	Die Maschine kann bis zu einer Beladung von nur 60% der Auslegungskapazität ein konstantes FV aufrecht erhalten	Es sind die gleichen Vorteile erreichbar, wie sie beim Flottenverhältnis aufgeführt sind, außer, dass diese auch für geringere Beladungen gelten
Abfolge der Partien und der Spülvorgänge	Mischung der einzelnen Flotten	Getrennte Ströme (maximale Trennung zwischen den einzelnen Flotten)	Vermeidet die Verschmutzung des Spülwassers; Vermeidet die Verschmutzung und Abkühlung des Färbebades; Möglichkeit der Wiederverwendung des Färbebades (1); Verbesserte Behandlung der konzentrierten Ströme
Spülen	Durch Überlauf oder durch Ablass- und Fülltechniken	Hoch-effiziente Spültechniken (z.B. durch mechanische Extraktion)	Verminderter Wasser- und Energieverbrauch beim Spülen; Geringere zu behandelnde Abwassermenge

Quelle: [171, GuT, 2001]
Anmerkungen:
(1) Beim Färben unter pH-Wert-geregelten Bedingungen ist die vollständige Trennung des ausgezogenen heißen Färbebades vom Spülwasser besonders vorteilhaft. In diesem Fall kann das ausgezogene heiße Färbebad direkt zur Zubereitung des Färbebades für die nächste Partie wiederverwendet werden, da das Färben bei hoher Temperatur beginnt.

Tabelle 4.27: Umweltnutzen im Zusammenhang mit der Optimierung von Auszieh-Färbemaschinen

Betriebsdaten

Unterschiedlich entsprechend der Art der betrachteten Maschinentechnik (weitere Informationen können den in den Abschnitten 4.6.20 bis 4.6.21.3 vorgestellten Beispielen entnommen werden).

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Prinzipien sind für alle Arten von Ausziehfärbemaschinen anwendbar. In der Tat hängt das Ausmaß, mit dem das Flottenverhältnis reduziert werden kann, von der Art des verarbeiteten Substrates ab. Trotzdem können heute die Maschinenhersteller für jedes Substrat Maschinen mit zunehmend reduzierten Flottenverhältnissen im Vergleich zu herkömmlichen Maschinen anbieten, während für die Endprodukte die gleichen Qualitätsstandards beibehalten werden.

Beispiele für Ausziehfärbemaschinen, bei denen die beschriebenen Prinzipien umgesetzt sind, werden in den Abschnitten 4.6.20 bis 4.6.21.3 dargestellt.

Wirtschaftliche Aspekte

Unterschiedlich entsprechend der Art der betrachteten Maschinentechnik (weitere Informationen können den Beispielen entnommen werden, auf die in den vorstehenden Abschnitten verwiesen wird).

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Hohe Produktivität und Reproduzierbarkeit sind immer noch die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik, gefolgt von Einsparungen beim Wasser-, Chemikalien- und Energieverbrauch.

Literatur

[176, VITO, 2001], [171, GuT, 2001], [177, Comm., 2001], [179, UBA, 2001], [116, MCS, 2001], [120, Brazzoli, 2001], [127, Loris Bellini, 2001].

4.6.20 Optimierung der maschinellen Ausstattung von Färbekufen

Beschreibung

Färbekufen sind in Abschnitt 10.3.1.1 im Detail beschrieben. In vielen Bereichen in der Textilindustrie wurden Färbekufen durch andere Aggregate (z.B. Jets) abgelöst. Für die Stückfärberei von voluminöser Ware wie zum Beispiel Teppiche, Möbelbezugsstoffe, Frottestoffen und Schlauchware bleibt die Kufenfärberei jedoch nach wie vor wichtig. Bei den genannten Textilien wird der Weichgriff über die Bauschigkeit, die sich beim Färben entwickelt, bestimmt. Die Färbekufe hat den Vorteil, dass sie sehr spannungsarm arbeitet, aber dennoch eine starke Waren-/Flottenbewegung aufrechterhält.

Eine Vielzahl von technischen Verbesserungen konnten bei diesem Färbeverfahren erzielt werden [171, GuT, 2001]:

- Aufheizen: In den ersten Kufen wurde die Flotte durch Direktdampf, der über ein perforiertes Rohr zugeführt wurde, aufgeheizt. Dadurch wurden ein schnelles Aufheizen und eine starke Flottenbewegung im Trog erreicht. Allerdings muss der Verdünnungseffekt beachtet werden. Die indirekte Beheizung/Kühlung ist mittlerweile gebräuchlicher. Dadurch werden Verdünnungseffekte und ein Überlaufen vermieden.
- Flotten/Ware-Kontakt: In moderneren Färbekufen werden die Flotte und die Ware bewegt; dadurch wird der Stoffaustausch zwischen der Flotte und der Ware verbessert. Die Teppichware wird im Kreislauf durch die Flotte bewegt, diese wiederum wird kontinuierlich durch ein Siebfilter gepumpt, um Schmutzbestandteile zu entfernen. Dieses Zirkulationssystem ermöglicht eine schnelle Vergleichmäßigung des Bades und eine egale Verteilung des Farbstoffes auf der Teppichware.
- Flottenverhältnis: Die neuesten Kufen arbeiten im Vergleich zu herkömmlichen Aggregaten mit erheblich vermindertem Flottenverhältnis. Darüber hinaus ist es eine herausragende Eigenschaft dieser Kufen, dass Kleinpartien mit demselben Flottenverhältnis gefärbt werden können wie bei der Maximalbeladung.
- Spülen: Moderne Kufen sind so konstruiert, dass die Teppichware aus der Kufe entnommen werden kann, ohne das Färbebad ablassen und ohne eine vorherige Abkühlung oder Verdünnung mit Spülwasser vornehmen zu müssen. Mit Hilfe einer “Heißausfahr-Einrichtung” wird die Teppichware automatisch aus dem Trog entnommen und durchläuft einen Vakuumsaugbalken, an dem das nicht gebundene Wasser entfernt wird. Das zurückgewonnene Wasser wird wieder dem Färbebad zugeführt. Die Teppichware wird dann besprüht und durchläuft einen weiteren Saugbalken, bei dem das Spülwasser aufgefangen wird.

Zudem sind die modernen Kufen mit Hauben abgedeckt. Dadurch kann die Temperatur konstant gehalten und Verluste minimiert werden. Des Weiteren sind sie mit automatischen Dosiersystemen und einer Prozesssteuerung ausgestattet, sodass das Temperaturprofil und die Chemikalienzugabe während des Färbeprozesses vollständig geregelt werden kann.

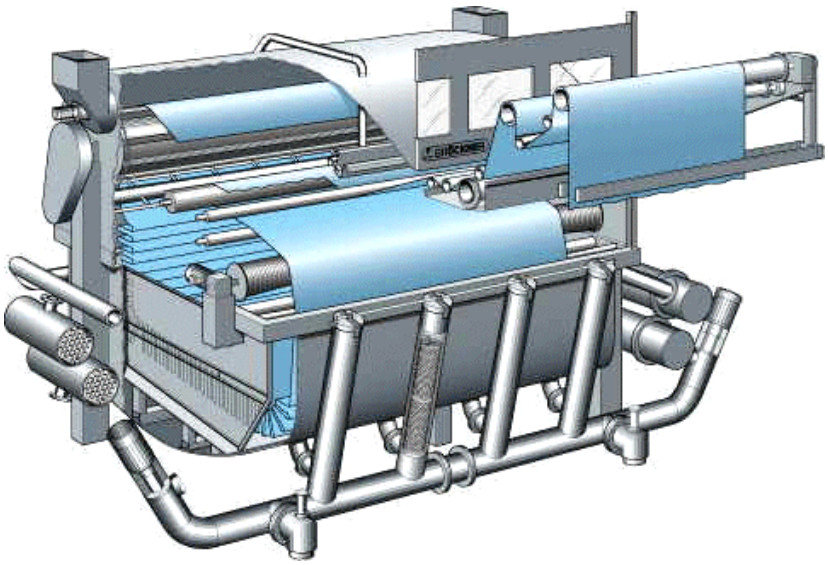


Abbildung 4.23: Supraflor Färbekufe für Teppiche
[171, GuT, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die oben beschriebenen Eigenschaften ermöglichen beachtliche Einsparungen hinsichtlich des Wasser-, Chemikalien- und Energieverbrauchs. Einsparungen von 40 bis 50 % beim Frischwasserverbrauch für den gesamten Färbeprozess (bis zu 94 % Einsparungen beim Spülwasser) und 30 % beim Energieverbrauch werden von den Maschinenherstellern angegeben [171, GuT, 2001].

Beim hochentwickelten Konzept für diese Art von Färbekufen erfolgt der Spülprozess nicht mehr im Trog, sondern vielmehr kontinuierlich in einem getrennten Bereich des Aggregates ohne den Kontakt zwischen dem Bad und dem Substrat. Dadurch kommt es zu keiner Durchmischung des Spülwasserstroms mit dem heißen ausgezogenen Färbebad, sodass beide Teilströme und die Energie zurückgewonnen werden kann.

Betriebsdaten

Für die Teppichfärberei sind Flottenverhältnisse von 1:30 und höher typisch. Die neueren Breitfärbekufen arbeiten, je nach Substrattyp, Beladung und Konstruktion der Ware, mit einem Flottenverhältnis von 1:15 - 1:20. Eine neuentwickelte Färbekufe für Breitware, die erfolgreich in mehreren Betrieben eingesetzt wird, arbeitet mit Flottenverhältnissen im Bereich von 1:9,5 bis 1:19.

Beim Färben von Textilgut sind bei herkömmlichen Haspelkufen Flottenverhältnisse im Bereich von 1:15 - 1:25 typisch. Moderne Haspelkufen weisen nominale Flottenverhältnisse von 1:5 - 1:8 auf (abhängig von der Art des Substrates) [171, GuT, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Bestehende Maschinen können in allen Anwendungsfällen, bei denen auf Färbekufen nicht verzichtet werden kann (bauschige Waren, wie zum Beispiel Teppiche, Möbelbezugsstoffe oder Frotteware) durch die neue Generation von Färbekufen ersetzt werden.

Die grundlegende Ausstattung der neuen Aggregate kann bei bestehenden Maschinen nicht nachgerüstet werden, es ist ein Ersatz notwendig. Einige ältere Maschinen können jedoch mit der Heißausfahr-Einrichtung nachgerüstet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es standen keine Daten zur Verfügung.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Eine hohe Produktivität und Reproduzierbarkeit sind neben Einsparungen im Wasser-, Chemikalien- und Energieverbrauch immer noch die Hauptgründe.

Referenzbetriebe

Diese Technik ist weltweit in vielen Textilveredlungsbetrieben in Betrieb.

Beispiele sind die Supraflor- und Novacarp-Haspelkufen.

Literatur

[171, GuT, 2001]

4.6.21 Maschinentechnische Optimierung von Jet-Färbemaschinen

Bei Jet-Färbemaschinen sind neue Konzepte umgesetzt worden, mit denen nicht nur die Produktivität, sondern auch die Umweltfreundlichkeit des Färbeprozesses von in Strangform gefärbten Textilien entscheidend verbessert wurden. Im Folgenden werden einige Beispiele verfügbarer Techniken vorgestellt.

4.6.21.1 Airflow-Jet-Färbemaschinen

Beschreibung

Die Jet-Färberei ist heutzutage eine ausgereifte Technologie. Es gibt jedoch eine grundlegende Innovation, die den Einsatz von Luft als treibende Kraft zur Bewegung des Textilstranges vorsieht, entweder zusätzlich oder anstelle von Wasser (Air-Jet).

Bei den neuesten Entwicklungen wird die Textilware mittels befeuchteter Luft oder mit einer Mischung aus Dampf und Luft bei völliger Abwesenheit von Wasser bewegt. Die Farbstoffe, Chemikalien und Hilfsmittel werden in den Gasstrom eingedüst. Für Polyester-Textilien können Flottenverhältnisse von 1:2 erreicht werden, während mit solchen Air-Jet-Färbemaschinen für Baumwoll-Webware der niedrigste erreichbare Wert 1:4,5 beträgt.

Die folgende Abbildung veranschaulicht, dass das Flottenniveau stets unter dem Niveau der zu veredelnden Textilware liegt. Die Textilware steht nicht länger in Kontakt mit der Flotte (das Bad befindet sich unterhalb des Färberaumes und die Textilware wird zirkuliert). Dies bedeutet, dass die Badbedingungen ohne Wechsel des Prozesszustandes des Substrates geändert werden können (zum Beispiel Kühlung des Bades, während das Substrat noch bei hoher Temperatur für die Fixierung verweilt wird, Chemikalienzugabe, Austausch des Bades mit einem anderen Bad).

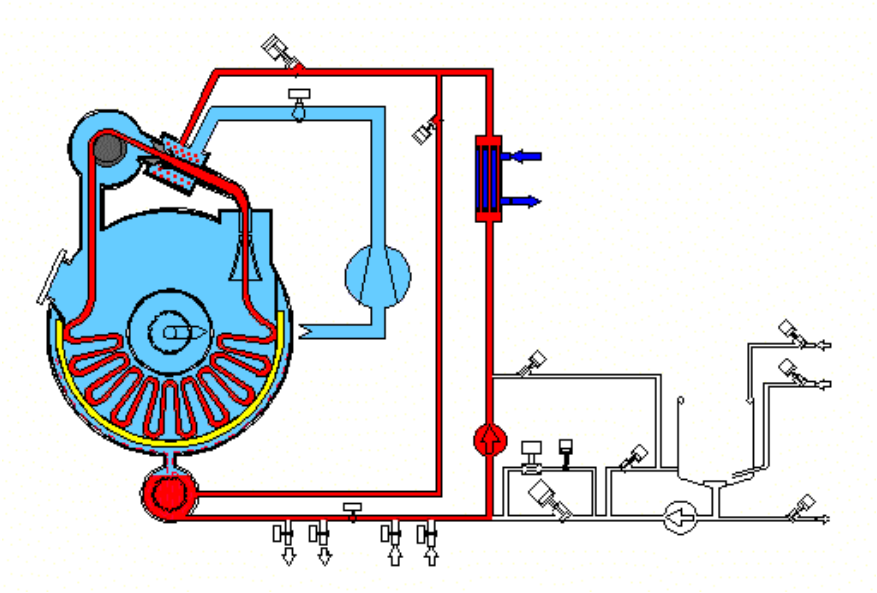


Abbildung 4.24: Schema einer Airflow-Färbemaschine mit Darstellung der Luftzirkulation und der Eindüsung der Flotte
[280, Germany, 2002]

Der badlose Färbevorgang ist eine der Haupteigenschaften dieser Maschine. Eine weitere ist der separate Kreislauf von Flottenzirkulation ohne Kontakt mit der Textilware. Im Gegensatz zu herkömmlichen Maschinen ist das Bodenventil während des gesamten Spülvorganges offen (siehe Abbildung 4.25), und das Spülwasser, das zunächst über die Düse auf die Textilware gelangt, wird unmittelbar ohne zusätzlichen Kontakt mit der Textilware abgelassen. Auf diese Weise ist das Spülen nicht mehr ein diskontinuierlicher Vorgang, sondern bietet all die potenziellen Vorteile eines kontinuierlichen Prozesses (Zeiteinsparung, Möglichkeit des Badablasses nach Hoch-Temperatur-Färben bei 130°C für optimale Wärmerückgewinnung, maximale Trennung von heißen Färbeflotten und Spülwasser etc.).

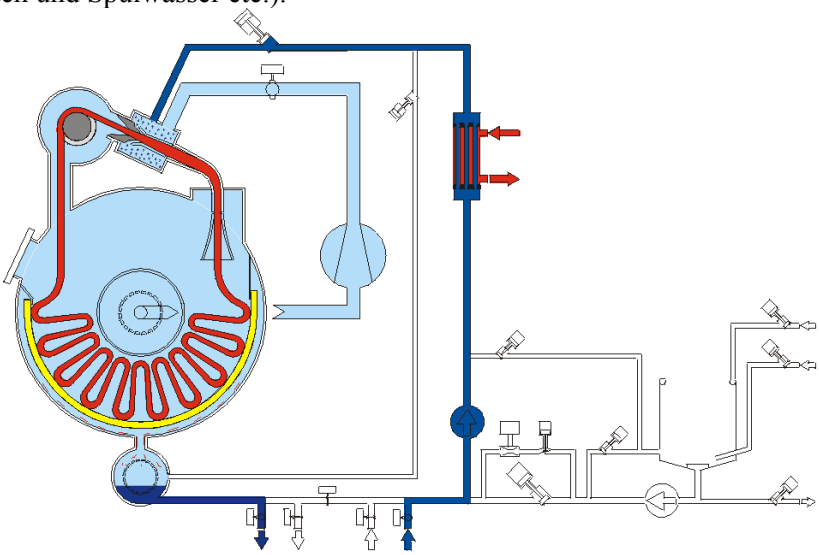


Abbildung 4.25: Darstellung des Spülprozesses in einer Airflow-Färbemaschine mit offenem Ventil für das kontinuierliche Spülen
[280, Germany, 2002]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Das extrem niedrige Flottenverhältnis und das kontinuierliche Spülsystem führen zu einem praktisch ununterbrochenen Prozess:

- Aufgrund der schnelleren Aufheizung/Abkühlung und einer optimalen Wärmerück-gewinnung aus den heißen ausgezogenen Färbebädern wird weniger Energie verbraucht
- Geringerer Verbrauch von denjenigen Chemikalien (Z.B. Salz), für die die Dosierung auf der Färbebadmenge basiert (ca. 40% [179, UBA, 2001])
- Geringerer Wasserbedarf (im Vergleich zu herkömmlichen, bei Flottenverhältnissen von 1:8 – 1:12 betriebenen Maschinen werden Wassereinsparungen bis zu 50% erreicht) [179, UBA, 2001].

Weiterhin bereitet der Ablass des ausgezogenen Färbebades bei Prozesstemperatur ohne Verdünnung durch Spülwasser den Weg für einen sehr effizienten und kostengünstigen Abbau der übrig bleibenden Farbstoffe und anderer schwierig zu behandelnder Hilfsmittel für den Einsatz eines fortschrittlichen Behandlungsverfahrens mit Radikalen (fortschrittliche thermische Fentons Reaktion, ETF & fortschrittliche Photo-Fentons Reaktion, EPF).

Betriebsdaten

Tabelle 4.28 zeigt die spezifischen Bereiche für Stoffeinsatzfaktoren für das Ausziehfärben von Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen in einem herkömmlichen Jet, der bei einem Flottenverhältnis von 1:8 – 1:12 betrieben wird, und in einer vorstehend beschriebenen Airflow-Färbemaschine. Die Angaben stammen von Messungen aus Produktionsbetrieben.

Es ist erwähnenswert, dass das in diesem Abschnitt beschriebene “Airflow”-Modell auch dafür ausgelegt ist, die niedrigen Flottenverhältnisse auch mit unterbeladener Maschine aufrecht zu erhalten.

Input	Einheit	Herkömmliches Ausziehfärben im Jet bei FV 1:8 bis zu 1:12	Ausziehfärben in einem Airflow-System mit FV 1:2 - 1:3 (PES) - 1:4,5 (CO)
Wasser (1)	[l/kg]	100 - 150 (3)	20 - 80 (3)
Hilfsmittel	[g/kg]	12 - 72	4 - 24
Salz	[g/kg]	80 - 960	20 - 320
Farbstoffe	[g/kg]	5 - 80	5 - 80
Dampf	[kg/kg]	3,6 - 4,8	1,8 - 2,4
Strom	[kWh/kg]	0,24 - 0,35	0,36 - 0,42
Zeit (2)	[min]		

Quelle: [179, UBA, 2001]
Anmerkungen:
(1) einschließlich spülen
(2) einschließlich be- und entladen
(3) Die Schwankungsbreite des Wasserverbrauchs ist so zu verstehen, dass der Wert 20 l/kg für PES- und der Wert 80 l/kg für Cellulosefasern gilt. Mit dem Airflow-System beträgt der spezifische Wasserverbrauch für die Peroxid-Bleiche nur 16 l/kg im Vergleich zu 32,5 l/kg für herkömmliche Jets und für das Ausziehfärben mit Reaktivfarbstoffen einschließlich Auswaschen nur 26.6 l/kg im Vergleich zu 43 l/kg für herkömmliche Jets [176, VITO, 2001]

Tabelle 4.28: Vergleich der spezifischen Input-Faktoren für das Auszieh-Färben von Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen in einem herkömmlichen Jet (FV: 1:8 – 1:12) und im vorbeschriebenen Airflow-System

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Diese Maschine kann sowohl für Maschenware als auch für Webware und für nahezu alle Arten von Textilsubstraten genutzt werden. Textilsubstrate mit Elasthanfasern, die wegen ihrer Dimensionsinstabilität immer schwierig zu färben sind, können mit dem Airflow-System erfolgreich gefärbt werden. Beschränkungen beim Einsatz dieser Maschine bestehen wegen Verfilzungsproblemen bei Gewebe oder Maschenware aus Wolle oder Wollmischungen mit einem Wollanteil von mehr als 50%. Diese Technik kann wegen Ablagerungen von Flusen in der Maschine nicht für das Färben von Leinen empfohlen werden. Für Seide gilt die Anwendung des Systems als erfolgreich; allerdings wird es dafür noch selten eingesetzt.

Für das Färben mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen ist ein Verfahren zur Minimierung der Oxidation dieser Farbstoffe durch den Sauerstoff in der zugeführten Luft entwickelt worden.

Wirtschaftliche Aspekte

Der Einsatz dieser Technik erfordert die Investition in neue Maschinen. Bestehende Maschinen können nicht nachgerüstet werden Die Investitionskosten für diese Art von Maschine liegen im Vergleich zu herkömmlichen Färbejets rund ein Drittel höher. Allerdings können durch die hohen Einsparungen kurze Amortisationszeiten erzielt werden [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die hohe Produktivität und die Reproduzierbarkeit sind immer noch die wichtigsten Gründe für die Anwendung dieser Technik, gefolgt von Einsparungen beim Wasser-, Chemikalien- und Energieverbrauch.

Referenzanlagen

Weltweit sind Airflow-Färbemaschinen in vielen Textilveredlungsbetrieben im Einsatz. Badlose Airflow-Maschinen, so wie eine davon in diesem Abschnitt beschrieben ist und bei denen die Textilware mittels Luft bewegt wird, werden von der THEN GmbH, D-74523 Schwäbisch Hall hergestellt. Die Fa. ATYC SA Terrassa Barcelona stellt einen ULLR-Airflow (AIRTINT EVO H.T.-Maschine) her, in denen die Textilware mit Luft bewegt und Wasser über getrennte Düsen zugeführt wird. Weitere Hersteller von Maschinen, bei denen die Textilware durch Luft und Wasser bei vermindertem und wechselndem Bad bewegt wird, sind die Thies GmbH, 48653 Coesfeld; MCS, I-24059 Urgnano – Bergamo und die Scholl AG, CH-5745 Safenwil.

Literatur

[179, UBA, 2001], [176, VITO, 2001].

4.6.21.2 Soft-Flow-Färbemaschinen, in denen kein Kontakt zwischen Bad und Textilware stattfindet

Beschreibung

Bei dieser Art von Färbejet wird die Webware mit Wasser zirkuliert. Der Ansatz, mit dem sich diese Maschine von herkömmlichen, mit einem hydraulischen System betriebenen Jets unterscheidet, ist, dass der Textilstrang während des gesamten Prozesszyklus (vom Beladen bis zum Entladen) ohne Unterbrechung der Flotten- oder Textilwarenzirkulation für die normalen Ablass- und Füllvorgänge im Kreislauf gehalten wird.

Das Prinzip dieser Technik besteht darin, dass das Frischwasser den Färberaum über einen Wärmetauscher in eine spezielle Austauschzone gelangt, während zur gleichen Zeit die kontaminierte Flotte zum Ablass geführt wird, ohne mit der Textilware oder mit dem neuen Bad in Kontakt zu kommen.

Das Spülen wird in einer kontinuierlichen Art und Weise durchgeführt, wie es vorstehend für die Airflow-Färbemaschine beschrieben ist. Die Spüleffizienz wird dank des Einsatzes eines speziellen Gegenstromsystems verbessert.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Eigenschaften dieser Maschine führen im Vergleich zu anderen Soft-Flow-Färbemaschinen gleicher Art zu beträchtlichen Einsparungen bei der Prozessdauer (17 – 40 %), beim Wasserverbrauch (ca. 50 %) und beim Dampfverbrauch (11 – 37 %). Angaben zum Betrieb sind unter “Betriebsdaten” dargelegt.

Die wirksame Trennung der unterschiedlichen Ströme bietet weitere Vorteile, wie die Optimierung der Wärmerückgewinnung und die Möglichkeit der Wiederverwendung oder die gezielte Behandlung.

Betriebsdaten

Tabelle 4.29 gibt die Ergebnisse eines Vergleichs wieder, die bei Durchführung der gleichen Färbung auf einer herkömmlichen Maschine und in einer Maschine der "neuen Generation" (die durch Vorlagetanks, Ablass- und Füllvorgänge über Pumpen und kontinuierlichen Spülsystemen gekennzeichnet ist) sowie in einer Soft-Flow-Maschine, wie sie vorstehend beschrieben ist, ermittelt wurden.

Input	Einheit	Herkömmlicher Jet	Jet der "neuen Generation"	Beschriebene Soft-Flow-Färbemaschine
Wasser (1)	[l/kg]	82	87	42
Hilfsmittel	[g/kg]			
Farbstoffe	[g/kg]			
Dampf	[kg/kg]	3,95	4,84	3,07
Strom	[kWh/kg]			
Zeit (2)	[min]	472	341	284
Quelle: [176, VITO, 2001] Anmerkungen (1) einschließlich spülen (2) einschließlich be- und entladen				

Tabelle 4.29: Vergleich der Betriebsdaten für das Auszieh-Färben von Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen in einer herkömmlichen Maschine, in einer Maschine der „neuen Generation" (gekennzeichnet durch Flottenspeicher, Füll- und Ablassvorgänge über Pumpen und kontinuierliche Spülsysteme) und in der erwähnten Soft-Flow-Färbemaschine

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Übliche Anwendbarkeit von Soft-Flow-Färbemaschinen.

Wirtschaftliche Aspekte

Der Einsatz dieser Technik erfordert die Investition in neue Maschinen. Bestehende Maschinen können nicht nachgerüstet werden Angaben zu den Investitionskosten für diese Art von Maschinentechnik sind nicht zur Verfügung gestellt worden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Erhöhte Produktivität.

Referenzanlagen

Die in diesem Abschnitt beschriebene Maschine wird von der Fa. Sclavos (VENUS™ mit Aquachron™-Prozess) hergestellt

Literatur

[176, VITO, 2001]

4.6.21.3 Einzelstrang-Färbemaschinen

Beschreibung

Die Anordnung dieser Jet-Färbemaschine ist aus Abbildung 4.26 ersichtlich Die Art des Umgangs mit der Textilware und des Färbezyklus ist im Vergleich zu herkömmlichen Strangfärbemaschinen sehr unterschiedlich. Zunächst gibt es nur einen Textilstrang, der durch alle Düsenbereiche und Abteile geführt wird, und nach einem vollen Durchgang zum ersten Abteil zurückgeführt wird.

Der Ansatz eines Einzelstranges stellt sowohl die optimale Gleichmäßigkeit des Systems als auch die Reproduzierbarkeit der Färbeergebnisse sicher.

Die hohe Gleichmäßigkeit wird dadurch erreicht, dass die Webware kontinuierlich all die unterschiedlichen Düsen und Tröge in einem Durchgang durchläuft. Während in Mehr-Strang-Färbemaschinen in jedem Abteil aus verschiedenen Gründen (z.B. unterschiedliche Geschwindigkeit der Stränge wegen unterschiedlichen Düseneinstellungen etc.) unterschiedliche Bedingungen erzeugt werden, stellt der Einzelstrangansatz homogene Betriebsbedingungen im ganzen System sicher. Dies bedeutet, dass bei wechselnden Betriebsbedingungen (z.B. Alkali-/Farbstoff-Eindüsung, Temperaturerhöhung/-erniedrigung) das Gleichgewicht schneller erreicht wird. Eine unmittelbare Folge davon ist, dass die Eindüsung von Chemikalien schneller erfolgen kann und die Temperaturgradienten ohne Faserschädigung beträchtlich erhöht werden können.

Die Einzelstrangtechnik führt ein neues Konzept zur Sicherstellung hoher Reproduzierbarkeit ein: Für die Kontrolle des Prozesses wird die Anzahl an Durchläufen anstelle der Haltezeit verwendet. Mit Ausnahme der Zeit für die Fixierung, die weiterhin ein zeitabhängiger Parameter darstellt, wird die Zugabe von Farbstoffen und Chemikalien in die Maschine, die Temperaturerhöhung/-erniedrigung etc. über die Anzahl von Durchläufen gesteuert und nicht bei vorgegebenen Zeitpunkten durchgeführt. Das Zählen der Durchläufe ist sehr einfach, wodurch sichergestellt wird, dass von Färbepartie zu Färbepartie der genau gleiche Prozess zur Anwendung kommt. Ein anderer Vorteil für die Anwendung dieses Durchlauf zählenden Ansatzes besteht darin, dass die Zykluszeit automatisch über die Geschwindigkeit des Stranges und der Beladung der Maschine eingestellt wird (je kürzer die Stranglänge, desto kürzer die Zykluszeit der Maschine).

Eine Menge der neuesten Einrichtungen zum Einsparen von Zeit ist auch berücksichtigt, wie das schnelle Füllen und Ablassen, ein Aufheiztank für das gesamte Volumen, fortschrittliche Spülprogramme etc..

Die Maschine kann ein konstantes Flottenverhältnis (üblicherweise 1:6) aufrechterhalten, auch wenn sie nur bis zu 60 % der Auslegungskapazität beladen ist.

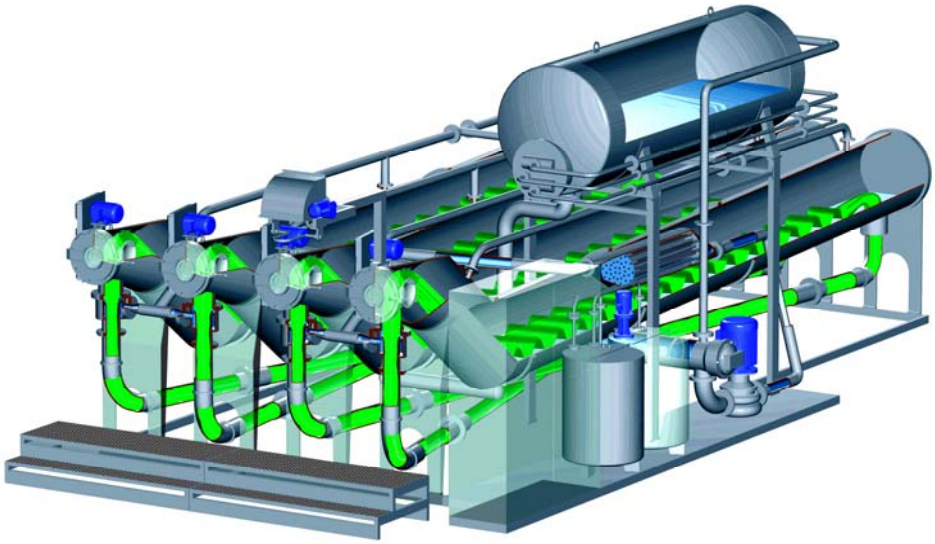


Abbildung 4.26: Darstellung einer Einzelstrang-Färbemaschine

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Sehr kurze Zyklen und andere bereits erwähnt Eigenschaften führen im Vergleich zu herkömmlichen Mehr-Strang-Färbemaschinen zu beträchtlichen Wasser- und Energie-einsparungen (bis zu 35 %).

Hohe Reproduzierbarkeit und Verlässlichkeit der Färbeergebnisse führen zu zusätzlichen Umweltvorteilen. Die Right-First-Time-Produktion ist eine der wirkungsvollsten Maßnahmen zur Vermeidung von Umweltverschmutzung, da damit ein zusätzlicher Verbrauch und damit Verschwendung von Chemikalien und Ressourcen für Korrekturmaßnahmen, wie Retouren, erneutes Färben, Farbtoneinstellungen etc. vermieden werden. Eine Reduktion der Retourenrate von 5 % auf 2 % ist in Betrieben festgestellt worden, die diese Technik einsetzen [177, Comm., 2001].

Zu guter Letzt reduziert der Einsatz der Einzelstrang-Färbemaschine das Nähen und Schneiden am Ende jedes Färbezyklus. Durchschnittlich gehen 1 – 1,5 Meter Textilware bei jedem Artikel verloren. Bei einer typischen Drei-Strang-Färbemaschine mit drei Färbezyklen pro Tag und 300 Tagen pro Jahr würden jährlich 2700 Meter mehr Textilware als Abfall anfallen, als beim gleichen Prozess, der in einer Einzelstrang-Färbemaschine durchgeführt wird. Für einen mittelgroßen Textilveredlungsbetrieb wären das ca. 3000 – 4500 kg/Jahr Textilware, die als Abfall anfällt [177, Comm., 2001].

Betriebsdaten

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse des gleichen Färbeprozesses in einer herkömmlichen Maschine (Flottenverhältnis. 1:10 – 1:12), in einer Maschine der "neuen Generation" (gekennzeichnet durch ein Flottenverhältnis von 1:8 ausgerüstet mit den neuesten Einrichtungen zur Zeiteinsparung) und in einer Einzelstrang-Maschine (Flottenverhältnis 1:6), wie sie vorstehend beschrieben ist. Die Angaben stammen aus Messungen von Produktionsbetrieben.

Input	Einheit	Herkömmlicher Jet	Jet der "neuen Generation"	Einzelstrang-Färbejet
Wasser (1)	[l/kg]	100 - 130	50 – 90	30 - 70
Hilfsmittel	[g/kg]	15 - 75	8 - 40	5 - 25
Farbstoffe	[g/kg]	10 - 80	10 - 80	10 - 80
Dampf	[kg/kg]	100 - 900	80 - 640	60 - 480
Strom	[kWh/kg]	4 - 5	2 - 3	1,5 - 2,5
Zeit (2)	[min]	0,34 - 0,42	0,26 - 0,32	0,18 - 0,22

Quelle: [177, Comm., 2001]

Anmerkungen
(1) einschließlich spülen
(2) einschließlich be- und entladen

Tabelle 4.30: Vergleich der Betriebsdaten für das Auszieh-Färben von Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen in einer herkömmlichen Maschine (FV: 1:10 – 1:12), in einer Maschine der „neuen Generation“ (FV: 1:8 und ausgerüstet mit den neuesten Einrichtungen zur Zeiteinsparung) und in der vorbeschriebenen Einzelstrang-Färbemaschine

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Einzelstrang-Färbemaschine wird erfolgreich sowohl zur Veredlung von Maschen- als auch von Webware von nahezu allen Faserarten eingesetzt. Wenn nicht die horizontale Ausführung dieser Maschine zum Einsatz kommt, sind Einschränkungen beim Färben von Wolle, Seide und Mischungen dieser beiden Faserarten festgestellt worden.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten für diese Art von Maschine sind im Vergleich zu neuen herkömmlichen Maschinentypen 20 – 30 % höher, aber aufgrund der Einsparungen und der höheren Produktivität kann die Amortisationszeit weniger als 10 Monate betragen.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Hohe Produktivität, Reproduzierbarkeit und Vielseitigkeit sind die Stärken dieser Maschine. Die Minimierung des Energieverbrauchs ist ein willkommener Nebeneffekt.

Referenzanlagen

Viele Anlagen sind weltweit in Textilveredlungsbetrieben in Betrieb.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Einzelstrang-Färbemaschine wird von MCS Urgnano (BG), Italien hergestellt.

Literatur

[177, Comm., 2001], [116, MCS, 2001], [176, VITO, 2001].

4.6.22 Wiederverwendung/Recycling von Wasser bei Auszieh-Färbeverfahren

Beschreibung

Die Möglichkeiten zur Minimierung des Wasserverbrauchs bei Färbeprozessen können in der Färbebadaufarbeitung oder seiner Wiederverwendung oder in der Wiederverwendung des Spülwassers für die nächste Färbung bestehen.

Die Wiederverwendung des Färbebades ist derjenige Prozess, bei dem die ausgezogenen heißen Färbebäder auf Restfarbstoff und Hilfsmittelkonzentration analysiert, aufgefrischt und für das Färben weiterer Partien wiederverwendet werden. Zwei Verfahrensweisen sind möglich. Bei der ersten Methode wird das Färbebad in einen Vorlagebehälter (oder zu einer zweiten identischen Maschine) gepumpt, während die Textilware in der gleichen Maschine gespült wird, in der sie gefärbt wurde. Das Färbebad wird anschließend zur Maschine für die nachfolgende Partie zurückgeführt. Bei der zweiten Methode wird die Textilware aus dem ausgezogenen Färbebad entnommen und einer anderen Maschine zum Spülen zugeführt. In diesem Fall ist kein Zwischenbehälter erforderlich, aber die Textilware muss zusätzlich bewegt werden. Die Färbebadanalyse kann mittels Spektrometer und/oder durch Erfahrungswerte auf der Grundlage vom Ausziehgrad, der Verdampfung und dem Farbflottenaustrag durchgeführt werden [11, US EPA, 1995].

Da das ausgezogene Färbebad normalerweise heiß ist, kommt natürlich die Einsparung an Zeit und Energie durch die Färbebadwiederverwendung gelegen. Allerdings ist es zur Sicherstellung einer egalen Färbung normalerweise erforderlich, den Färbeprozess bei 50°C zu beginnen. Deshalb wird das heiße ausgezogene Bad abgekühlt und anschließend wieder erhitzt. In einigen Fällen kann dies vermieden werden. Es sind neue Technologien entwickelt worden, die den Färbebeginn bei Prozesstemperaturen ermöglichen. Anstelle der Temperatursteuerung kann man das chemische Potenzial des Farbstoffes regeln (was zum Beispiel durch Zugabe von Natriumhydroxid zu Reaktivfarbstoffen erfolgt). Diese Techniken sind zum Färben von Wolle mit Säurefarbstoffen, zum Färben von Polyacrylnitril (dies würde die Zugabe von Egalisiermitteln vermeiden) und von Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen in Ausziehfärbeverfahren geeignet [204, L. Bettens, 2000].

Bei der zweiten hier vorgeschlagenen Technik sind Ähnlichkeiten gegeben; dabei wird das Spülbad für die Zubereitung des nächsten Färbebades wiederverwendet.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Es wird der Wasser- und Chemikalienverbrauch reduziert. Eine Energieeinsparung (Wiederverwendung des heißen Färbebades) ist auch möglich, in einigen Fällen (siehe oben), in denen die Farbstoffadsorption über den pH-Wert geregelt und das Bad nahezu vollständig ohne Abkühlung am Ende des Färbeprozesses ausgezogen wird.

Betriebsdaten

Das UBA gibt Betriebsdaten für eine Anlage zum Färben von Polyester und Flockmaterial aus Wolle an. Die Wolle wird mit Nachchromierungs- oder Metallkomplexfarbstoffen, während die Polyesterfaser mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt wird. Beide Farbstoffklassen sind durch hohe Ausziehraten gekennzeichnet, die eine Wiederverwendung des ausgezogenen Bades für die nächste Partie erlauben. Alle Färbemaschinen mit einer Kapazität im Bereich von 50 bis 100 kg (FV 1:8) sind mit Auffangbehälter, Temperatur- und pH-Wert-Regeleinrichtungen und mit automatischen Dosiersystemen für Ameisensäure ausgerüstet worden. Die meisten der Auffangbehälter werden permanent für die gleichen Farbstoffe und Farbtöne (z.B. für das Nachchromierungsbad für dunkle Färbungen etc.) eingesetzt. Als Ergebnis dieser Verbesserungen hat die Firma eine Verringerung des spezifischen Wasserverbrauchs von 60 auf 25 l/kg erreicht [179, UBA, 2001].

Andere Betriebserfahrungen für eine Fabrik zur Färbung von Flockmaterial aus Wolle werden von ENco berichtet. Die Firma betreibt konische pfannenartige Maschinen und belädt die Warenträger mit der trockenen Faser. Für den herkömmlichen Prozess betragen die mittleren Wasserverbräuche 9,5 l/kg für das Färben und 7,8 l/kg für den Spülzyklus (1,7 l/kg verbleiben auf der Faser nach dem Färben). Der gesamte Wasserverbrauch für den herkömmlichen gesamten Prozess würde 17,3 l/kg betragen.

Bei der Wiederverwendung der Spülflotte für den nächsten Färbevorgang ist eine Zugabe von Frischwasser von im Mittel 1,7 l/kg erforderlich, um den Wasserverlust durch die Entnahme der nassen Fasern vom vorherigen Färbeprozess auszugleichen. Die Erfahrung zeigt, dass durchschnittlich nur vier Färbezyklen für den gleichen Farbton mit Wiederverwendung der Flotte durchgeführt werden können. Der gesamte Wasserverbrauch für dieses Vier-Partien-Färbesystem ist im Vergleich zum herkömmlichen Färbezyklus um ungefähr 33 % niedriger [32, ENco, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Für die Wiederverwendung von Wasser zum Färbeprozess (beide Techniken) sind normalerweise Auffangbehälter für die Speicherung der ausgezogenen Bäder erforderlich. Einige Modelle von modernen Ausziehfärbemaschinen (z.B. Jiggers, Jets und Kufen) haben eingebaute Auffangbehälter, was die ununterbrochene automatische Trennung von Konzentraten und Spülwasser ermöglicht.

Bei Einsatz von oben zu beladenden Färbemaschinen (üblicherweise im Einsatz für Flockmaterial und in einigen Fällen für Garn) kann das Spülbad in der Maschine am Ende des Prozesses aufgefangen und für die nächste Färbepartie ohne Notwendigkeit von Auffangbehältern wieder eingesetzt werden.

Die Wiederverwendung von Färbebädern und Spülwässern schließt einige grundlegende Unterschiede im Vergleich zum Einsatz eines frischen Bades ein. Die einfachsten Systeme dafür sehen den Einsatz von Farbstoffklassen mit hoher Substrataffinität (Auszug) und solche Farbstoffe vor, die minimale Änderungen im Laufe des Färbeprozesses erfahren. Beispiele sind Säurefarbstoffe für Nylon und Wolle, basische Farbstoffe für Polyacrylnitril, Direktfarbstoffe für Baumwolle und Dispersionsfarbstoffe für synthetische Fasern. Die einfachste Variante für die Wiederverwendung des Färbebades liegt beim Färben des gleichen Farbtones mit den gleichen Farbstoffen und Maschinen und der gleichen Faser vor. Es ist aber auch eine Produktionsplanung erforderlich, die das Färben von hellen nach dunklen Farbtönen vorsieht (was etwas die Flexibilität der Ausziehfärbungen einschränkt).

Die Anzahl der Wiederverwendungszyklen ist durch die Anreicherung von Verunreinigungen aus verschiedenen Quellen begrenzt. Eine Quelle der Verunreinigungen ist die Textilware, was die natürlichen Verunreinigungen von Baumwolle und Wolle beinhaltet sowie Stricköle, Faserpräpärationsmittel etc.. Verunreinigungen können sich auch durch Bestandteile der Farbstoffformulierungen, Hilfsmittel (z.B. Egalisiermittel) und Elektrolyte anreichern; eine Salzanreicherung kann durch die Zugabe von Säuren und Basen zur pH-Wert-Regelung auftreten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Einschränkungen dann weniger schwerwiegend sind, wenn Maschinen für die interne Trennung des verunreinigten ausgezogenen Bades und des Spülwassers verfügbar sind, trichromatische Färbesysteme eingesetzt werden, die Farbstoffadsorption über die pH-Wert-Regelung (Einsparung des heißen Färbebades) erfolgt und das Bad nahezu vollständig ohne Kühlung am Ende des Färbeprozesses ausgezogen wird [204, L. Bettens, 2000].

Wirtschaftliche Aspekte

Die unmittelbaren Einsparungen stehen sowohl in Zusammenhang mit dem Prozesswasserbezugspreis als auch mit den Abwasserentsorgungskosten. Die Preise unterscheiden sich von Land zu Land. Das UBA berichtet zum Beispiel für die vorbeschriebene Anlage Einsparungen von 3,20 EUR/m^3 (0,6 EUR/m^3 für Frischwasser einschließlich Aufbereitung und 2,60 EUR/m^3 Abwassergebühr. ENco gibt für Großbritannien Kosten in der Größenordnung von 1,09 EUR/m^3 für Stadtwasser und durchschnittliche Kosten für die Abwasserentsorgung von ca. 1,62 EUR/m^3 an (berechnet nach der Standard-Modgen-Formel) [32, ENco, 2001].

In dem vom UBA dargelegten Beispiel werden die Investitionskosten für Tanks, Verrohrung und Regeleinrichtungen auf 0,8 Millionen EUR beziffert [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa.

Literatur

[204, L. Bettens, 2000], [179, UBA, 2001], [11, US EPA, 1995], [51, OSPAR, 1994] (P087, P088), [32, ENco, 2001].

4.7 Drucken

4.7.1 Substitution und/oder Reduzierung der Einsatzmenge von Harnstoff beim Reaktivdruck

Beschreibung
Harnstoff wird in Reaktivdruckpasten in einer Konzentration bis zu 150 g/kg Paste eingesetzt. Harnstoff ist auch in Küpendruckpasten, aber in einer deutlich niedrigeren Konzentration (ca. 25 g/kg Paste) enthalten. Die wichtigsten Funktionen von Harnstoff sind:

- Erhöhung der Löslichkeit von Farbstoffen mit niedriger Wasserlöslichkeit
- Erhöhung der Kondensatbildung, die für die Migration der Farbstoffe aus der Paste zu den Textilfasern erforderlich ist.
- Bildung von Kondensaten mit erhöhtem Siedepunkt (115°C); wodurch die Anforderungen an die Konstanz der Betriebsbedingungen geringer sind (wenn kein Harnstoffeinsatz erfolgt, können sich nicht konstante Betriebsbedingungen nachteilig auf die Reproduzierbarkeit auswirken).

Harnstoff kann durch die geregelte Zugabe von Feuchtigkeit (10 Gewichts-% im Falle von Baumwollgewebe, 20 Gewichts-% im Falle von Viskosegewebe und 15 Gewichts-% im Falle von Baumwoll-Mischungen) ersetzt werden. Die Feuchtigkeit kann entweder als Schaum oder durch definiertes Aufsprühen von Wassertröpfchen aufgebracht werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

In Textilveredlungsbetrieben mit einer Druckereiabteilung stellt der Harnstoff und seine Zerfallsprodukte (NH_3/NH_4^+) die Haupt-Stickstoffquelle dar. Im Zuge der Abwasserbehandlung benötigt die Nitrifikation des Ammoniums hohe Energiemengen. Die Ableitung von Harnstoff, Ammonium und Nitrat trägt zur Eutrophierung und aquatischen Toxizität bei. Die Substitution bzw. Minimierung von Harnstoff an der Quelle führt zu einer beträchtlichen Reduzierung dieser nachteiligen Effekte.

Im Falle von Reaktivdruckpasten kann der Harnstoffgehalt durch den Feuchtigkeitsauftrag von 150 g/kg Paste auf Null gebracht werden. Im Falle von Phthalocyaninkomplex-Reaktivfarbstoffen ist nur eine Verminderung bis auf 40 g/kg Paste möglich, da diese großen Farbstoffmoleküle schlechte Migrationseigenschaften aufweisen [179, UBA, 2001].

Betriebsdaten

Durch die Vermeidung der Harnstoffverwendung konnte im Mischabwasser eines Textilveredlungsbetriebes mit bedeutender Druckereiabteilung die Ammoniumkonzentration von 90-120 mg NH_4-N/l auf 20 mg NH_4-N/l gesenkt werden.
[179, UBA, 2001].

Ohne Einsatz der beschriebenen Technik kann die Harnstoffmenge auf ca. 50 g/kg Druckpaste für Seide und auf 80 g/kg für Viskose unter Aufrechterhaltung des Qualitätsstandards reduziert werden.

Verlagerungseffekte

Der Feuchtigkeitsauftrag benötigt Energie. Allerdings ist der Verbrauch dafür deutlich kleiner als derjenige für die Herstellung von Harnstoff [179, UBA, 2001].

Anwendbarkeit

Die Schaum- und Sprühsysteme sind sowohl für bestehende als auch für neue Betriebe, die Reaktivdruck durchführen, möglich [179, UBA, 2001].

Für Seide- und Viskoseartikel kann der Harnstoffeinsatz durch das Sprühsystem nicht vollständig vermieden werden. Die Technik ist nicht verlässlich genug, eine gleichmäßige Dosierung von niedrigen Feuchtezugaben, wie sie für diese Fasern erforderlich ist, zu gewährleisten und besonders für feine Artikel sind Fälle berichtet worden, in denen die Sprühsysteme nicht die Qualitätsstandards erfüllen.

Im Gegensatz dazu hat sich für Viskose das Schaumsystem über mehrere Jahre für den vollständigen Harnstoffverzicht als erfolgreich erwiesen [179, UBA, 2001]. Diese Technik sollte grundsätzlich auch für Seide verlässlich einsetzbar sein, obwohl dies noch nicht bewiesen worden ist. Seide ist als weniger problematisch als Viskose bekannt, aber sie wird üblicherweise in kleineren Partien veredelt.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten für das Sprühsystem einschließlich der On-line-Messung der Feuchtigkeit betragen ca. 30000 EUR, während das Schaumsystem beträchtlich teurer ist. Ungefähr 200000 EUR sind für eine Schaummaschine erforderlich, die eine Produktionskapazität von bis zu 80000 Laufmetern pro Tag abdeckt. Die Schaumtechnik wird unter wirtschaftlichen Bedingungen in Anlagen mit einer Kapazität von ca. 30000, 50000 und 140000 Laufmetern pro Tag betrieben.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Im Hinblick auf die Eutrophierung und die aquatische Toxizität in Oberflächengewässern haben strenge Grenzwerte der zuständigen Behörden für Ammonium im Abwasser die Einführung dieser Technik vorangetrieben.

Der Einsatz dieser Technik ist für solche Fabriken sehr attraktiv, die ihr Abwasser in eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage einleiten. Wegen des hohen Energieverbrauchs für die biologische Nitrifikation verlangen viele Kommunen von Indirekteinleitern heutzutage Gebühren für Stickstoffemissionen

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa. Beispiele von Anlagen, in denen diese Technik derzeit eingesetzt wird, sind: Ulmia, D-Ravensburg-Weissenau; KBC, D-Lörrach; Textilveredlung Wehr, D-Wehr [179, UBA, 2001]

Literatur

[179, UBA, 2001].

4.7.2 Zwei-Phasen-Reaktivdruck

Beschreibung

Wie bereits in Abschnitt 4.7.1 beschrieben, wird beim herkömmlichen einstufigen Drucken von Reaktivfarbstoffen Harnstoff zur Erhöhung der Farbstofflöslichkeit und zur Verbesserung der Farbstoffmigration aus der Druckpaste in die Textilfaser eingesetzt.

Die Minimierung oder sogar die Substitution von Harnstoff ist beim einstufigen Verfahren durch geregelte Feuchtezugabe möglich.

Eine andere Möglichkeit bietet der Zwei-Phasen-Reaktivdruck, der folgende Schritte beinhaltet:
- Bedrucken mit der Druckpaste
- Zwischentrocknen
- Klotzen mit alkalischer Fixierflotte (meist Wasserglas)
- Fixierung mittels überhitztem Dampf
- Drucknachwäsche (zur Entfernung der Verdicker und zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften)

Das Verfahren wird ohne Einsatz von Harnstoff durchgeführt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die wesentlichen ökologischen Vorteile des Zweiphasendrucks sind die Verminderung der Ammoniumbelastung des Abwassers und des Ammoniakgehaltes im Abgas. Zudem weisen die Druckpasten beim Zweiphasendruck eine verbesserte Lagerstabilität auf, was bei der Wiederverwendung der Restdruckpasten von Vorteil ist [179, UBA, 2001].

Betriebsdaten

Ein typisches Rezept für die Druckpaste ist nachfolgend wiedergegeben [179, UBA, 2001].

Verdickerstammansatz:	
Verdicker auf Alginatbasis:	700 g
Oxidationsmittel:	50 g
Komplexbildner:	3 g
Konservierungsmittel:	0,5 - 1 g
Wasser:	x g
Gesamt:	1000 g

Druckpaste:	
Verdickerstammansatz:	800 g
Reaktivfarbstoff:	x g
Wasser:	y g
Gesamt:	1000 g

Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs (90 s bei 125 °C).

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Der Reaktiv-Zweiphasendruck kann auf Baumwoll- und Viskosesubstraten durchgeführt werden. Zur Applikation der Fixierflotte wird eine Kombination aus Imprägniervorrichtung und Dämpfer benötigt. Überhitzter Dampf ist erforderlich. Reaktivfarbstoffe auf Basis von Monochlortriazin und Vinylsulfonen können eingesetzt werden [179, UBA, 2001].

Es ist anzumerken, dass diese Technik komplizierter und langsamer als der einphasige Prozess ist.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Informationen zur Verfügung gestellt.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Umwelt- und Qualitätsaspekte sind die Gründe für die Einführung der zweiphasigen Druckmethode.
Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa und weltweit.

Literatur

[179, UBA, 2001] mit Verweis auf:
“DyStar, 2000”
DyStar, D-Frankfurt/Main
Product information (2000)

4.7.3 Pigmentdruckpasten mit optimierten Umwelteigenschaften

Beschreibung

Als letzter Verarbeitungsschritt beim Pigmentdruck wird die Ware mit Heißluft getrocknet und fixiert. Bei beiden Arbeitsschritten können erhebliche Abgasemissionen an flüchtigen organischen Komponenten entstehen (siehe auch Abschnitte 2.8.3 und 8.7.2).

In der Vergangenheit waren Emulsionsverdicker auf der Basis von Schwerbenzin die hauptsächliche Quelle für flüchtige organische Verbindungen. Reine Wasser-in-Öl-Emulsionsverdicker scheinen in Europa nicht mehr im Einsatz zu sein, während Druckpasten auf Basis von Öl-in-Wasser-Halbemulsionen noch gelegentlich Anwendung finden. Kohlenwasserstoffe (in der Hauptsache auf aliphatischer Basis) werden immer noch im Abgas detektiert. Die Quelle stellen mineralölhaltige synthetische Verdicker dar. Ihr Emissionspotenzial kann bis zu 10 g org.-C/kg Textil betragen.

Die neue Generation von Verdickern enthält minimale Anteile an flüchtigen organischen Lösemitteln. Sie basieren auf Polyacrylsäure oder Polyglykolether-Verbindungen anstelle von Mineralölen. Daneben wurden Produkte entwickelt, die keinerlei flüchtige Lösemittel enthalten. Sie werden als nichtstaubende Pulver oder Granulate bereitgestellt.

Ein weiteres Potenzial für Abgasemissionen stellen die Fixierungsmittel dar. Die Vernetzer, die in diesen Hilfsmitteln enthalten sind, basieren zum Großteil auf Methylol-Verbindungen (Melamin-Verbindungen oder Formaldehyd-Vorkondensate) über die Formaldehyd- und Alkohol (meist Methanol) ins Abgas eingetragen werden kann. Neue formaldehydarme Produkte sind mittlerweile verfügbar.

Darüber hinaus sind optimierte Druckpasten dadurch gekennzeichnet, dass sie APEO-frei sind (Pigmentdruckpasten können über Reinigungsvorgänge etc. in das Abwasser gelangen) und einen reduzierten Ammoniakgehalt aufweisen. Ammoniak wird in Bindern eingesetzt und ist ebenfalls eine Quelle für die Luftverschmutzung.

Wichtigster ereichter Umweltnutzen

Tabelle 4.31 gibt einen Überblick über die Emissionsniveaus von drei typischen Verdickern beim Trocknen und Fixieren.

Prozess	Pigmentdruck Rezept I [g org.-C/kg Textil]	Pigmentdruck Rezept II [g org.-C/kg Textil]	Pigmentdruck Rezept III1 [g org.-C/kg Textil]
Trocknen	2,33	0,46	0,30
Fixieren	0,04	0,73	0,06
Summe	2,37	1,19	0,36
Quelle: [179, UBA, 2001],			

Table 4.31: Emissionen an flüchtigem organischen Kohlenstoff beim Pigmentdruck

In Rezept I wurde ein bereits optimierter Verdicker, der aber immer noch Kohlenwasserstoffe enthält, eingesetzt. Im optimierten Rezept II ist Mineralöl gegen ein Polyethylenglykol ausgetauscht, wohingegen Rezept III mit einem pulverförmigen Verdicker arbeitet. Mit Rezept III können die Formaldehydemissionen unter 0,4 g CH_2O/kg Textil eingestellt werden (unter der Annahme eines Luft/Waren-Verhältnisses von 20 m³ Luft/kg Textil). Die Verschleppung von flüchtigen Substanzen in Ausrüstungsprozesse kann in dieser Rezeptur auf weniger als 0,4 g org.-C/kg Textil begrenzt werden.

Wenn optimierte Druckpasten verwendet werden, können auch die Ammoniakemissionen auf Werte unter 0,6 g NH_3/kg Textil gesenkt werden (unter der Annahme eines Luft/Waren-Verhältnisses von 20 m³ Luft/kg Textil).

Betriebsdaten

Es gab keinen Hinweis auf Unterschiede bei der Prozessführung, Produktqualität oder Prozesskontrolle [180, Spain, 2001].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann bei bestehenden und neuen Anlagen angewandt werden [179, UBA, 2001], [180, Spain, 2001].

Pulverförmige Verdicker können Staub erzeugen oder die Druckschablonen zusetzen [179, UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Die höheren Kosten für die Druckpasten werden durch geringere Abgasreinigungskosten (geringere Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen) ausgeglichen [180, Spain, 2001], [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Umweltgesetzgebung (insbesondere Grenzwerte für die Emissionen an flüchtigem organischen Kohlenstoff, Formaldehyd und Ammoniak) ist der Hauptgrund für den Einsatz optimierter Druckpasten [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Europa- und weltweit viele Betriebe.

Literatur

[180, Spain, 2001], [51, OSPAR, 1994] (P096, P106), [61, L. Bettens, 1999], [179, UBA, 2001]

4.7.4 Minimierung des Volumens der Zuführungssysteme beim Rotationsfilmdruck

Beschreibung

Ein typisches Druckpastenzuführungssystem für eine Rotationsfilmdruckmaschine ist in Abbildung 2.22. Sein Volumen hängt vom Durchmesser und der Länge der Leitungen und des Rakelrohrs sowie von der Pumpenkonstruktion ab

Die Druckpastenzuführungssysteme, von denen eine Druckmaschine bis zu 20 haben kann, müssen nach jedem Farb- oder Musterwechsel gereinigt werden, wodurch eine beträchtliche Druckpastenmenge ins Abwasser gelangt. Für modische Drucke beträgt die Anzahl an unterschiedlichen Farben je Muster 7 bis 10. Typische Systemvolumen für herkömmliche und optimierte Druckpastenzuführungssysteme für den Textildruck sind in Tabelle 4.32 zusammengestellt. Es ist anzumerken, dass die in diesem Abschnitt angegebenen Zahlen nicht für den Teppichrotationsfilmdruck gelten (die Schablonen für den Teppichrotationsfilmdruck sind viel größer – mit einer Breite von 5 - 6 Metern – und somit sind die Volumen für die Zuführung der Druckpasten viel höher im Vergleich zu den meisten Textildruckapplikationen).

Druckbreite [cm]	Herkömmliches System (1) [l]	Optimiertes System (1) [l])
164	5,1	2,1
184	5,2	2,2
220	5,5	2,3
250	5,8	2,4
300	6,2	2,6
320	6,5	2,7
Quelle: [179, UBA, 2001] Anmerkungen: (1) einschließlich Leitungen, Pumpe und Rakelgerät		

Tabelle 4.32: Volumen von herkömmlichen und optimierten Druckpastenzuführungssystemen bei Rotationsfilmdruckmaschinen zum Bedrucken von Textilien

Zusätzlich zu diesem Volumen müssen auch die Druckpastenreste in den Rundschablonen berücksichtigt werden, die 1-2 kg betragen. Auf diese Weise beträgt bei herkömmlichen Anlagen der Verlust bis zu 8 kg je Zuführungssystem

Wenn man diese Menge mit der auf die Textilware aufgedruckte Druckpastenmenge vergleicht (siehe nachfolgende Tabelle), wird offensichtlich, dass das Volumen des Zuführungssystems sehr relevant ist und sogar die Menge der auf die Textilware gedruckten Druckpastenmenge übersteigt. (Partielangen für Muster oder Kleinmetragen von ca. 120 m). In Europa ist die mittlere Partielänge in den vergangenen Jahren deutlich auf 400-800 m zurückgegangen.

Musterungs-/Partielänge [m]	Warengewicht [kg] (1)	Erforderliche Druckpastenmenge in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad [kg]		
		25 %	60 %	90 %
120	21,6	5,4	13,0	19,5
500	90,0	22,5	54,0	81,0
1000	180,0	45,0	108,0	162,0
1500	270,0	67,5	162,0	243,0

Quelle: [7, UBA, 1994]

Anmerkungen:
(1) mit einem zugrundegelegten Laufmetergewicht von 180 g

Tabelle 4.33: Druckpasten-Bedarfsmengen für den Druck unterschiedlicher Partielängen bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden

Die Minimierung der Systeminhalte stellt eine zentrale Maßnahme zur Reduzierung der Druckpastenverluste mit dem Abwasser dar.
Die Durchmesser der Zuführungsschläuche und der Rakelrohre sind auf 20-25 mm reduziert worden, wodurch deutliche Reduktionen erreicht werden.

Zusammen mit den volumenminimierten Zuführungssystemen können die Druckpastenreste durch Verbesserung der Pastenrückgewinnung aus dem Zuführungssystem selbst minimiert werden. Neue Pumpen können in beide Richtungen betrieben werden. Auf diese Weise kann am Ende jeder Partie ein Teil der Druckpaste in den Ansatzbehälter zurückgepumpt werden. Das Problem, dass Luft durch die Löcher des Rakelgerätes gezogen wird, kann durch Einsatz der in Abschnitt 4.7.5 beschriebenen Technik gelöst werden.

Zusätzliche Maßnahmen sind:
- Einsatz von Rakelgeräten mit einer gleichmäßigen Pastenverteilung über die gesamte Länge (Minimierung der Restdruckpastenmenge in den Schablonen)
- Manuelle Unterbrechung der Druckpastenzuführung kurz vor Beendigung einer Partie, um die Restdruckpastenmenge in den Rundschablonen zu minimieren.

Besonders für kleine Partiegrößen können die folgenden Maßnahmen in Betracht gezogen werden:
- Verzicht auf die Benutzung des Zuführungssystems durch manuelles Einspritzen kleiner Mengen an Druckpaste (1-3 kg) direkt in die Rundschablone oder manuelles Einführen von kleinen Kipptrögen (mit einer Geometrie von 3x3 cm oder 5x5 cm).
- Minimierung der Leitungslängen durch Zuführung der Druckpasten über direkt oberhalb der Pumpen angeordneten Trichtern.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Systeminhalte und die dadurch bedingten Druckpastenverluste können in Abhängigkeit vom Alter der Druckmaschinen beträchtlich reduziert werden (nach den Praxiserfahrungen ist eine Reduktion um ein Drittel möglich) [179, UBA, 2001].

Betriebsdaten

Maßnahmen, wie das manuelle Einspritzen oder Einführen von Druckpasten und das manuelle Stoppen der Druckpastenzuführung kurz vor Ende einer Partie erfordern gut ausgebildetes und motiviertes Personal. Mittlerweile praktizieren einige Betriebe das manuelle Einspritzen oder Einbringen, andere berichten aber, dass sogar für Kleinpartien (bis zu 120 m) diese Technik zu schwierig in der Anwendung sei. Die Reproduzierbarkeit kann negativ beeinflusst werden, weil die Menge an einzubringender Druckpaste mit den verschiedenen Dessins variiert, was für das Personal schwierig zu handhaben sei. Weiterhin kann ein konstantes Niveau an Druckpaste in den Schablonen nicht aufrechterhalten werden, was eine konstante Druckqualität nachteilig beeinflussen kann.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die beschriebenen Maßnahmen sind sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen durchführbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Installation von 12 Zuführungssystemen mit Volumen-minimierten Zuführungsschläuchen und Rakelrohren erfordert eine Investition um 25000 EURO.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Das Erfordernis der Kostenreduzierung durch Minimierung der Druckpastenverluste sowie Abwasserprobleme waren die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik.

Referenzanlagen

In Europa und weltweit sind zahlreiche Anlagen mit Volumen-minimierten Druckpasten-zuführungssystemen nachgerüstet worden und sind erfolgreich in Betrieb.

Literatur

[179, UBA, 2001], [51, OSPAR, 1994] (P100).

4.7.5 Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Zuführungssystem bei Rotationsfilmdruckmaschinen

Beschreibung

Diese Technik ermöglicht die Rückgewinnung der nach jeder Partie im Zuführungssystem von Rotationsfilmdruckmaschinen verbleibenden Druckpaste. Bevor das System gefüllt wird, wird ein Ball in das Rakelrohr eingeführt, der dann mit der eingepumpten Paste bis zum Ende des Rakelrohres befördert wird. Nach Beendigung einer Partie wird der Ball mittels kontrollierter Druckluft zurückbefördert. Zur gleichen Zeit ist die Pumpenrichtung geändert worden und die Druckpaste im Zuführungssystem wird in den Ansatzbehälter zurückgepumpt. Der Ansatzbehälter enthält dann nach wie vor eine sortenreine Druckpaste, die leicht wiederverwendet werden kann. Verfügbare Systeme für die Wiederverwendung der Restdruckpasten sind in Abschnitt 4.7.6 beschrieben.

Diese Technik ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt, die den Ball beim Zurückpumpen der Druckpaste in den Ansatzbehälter zeigt.

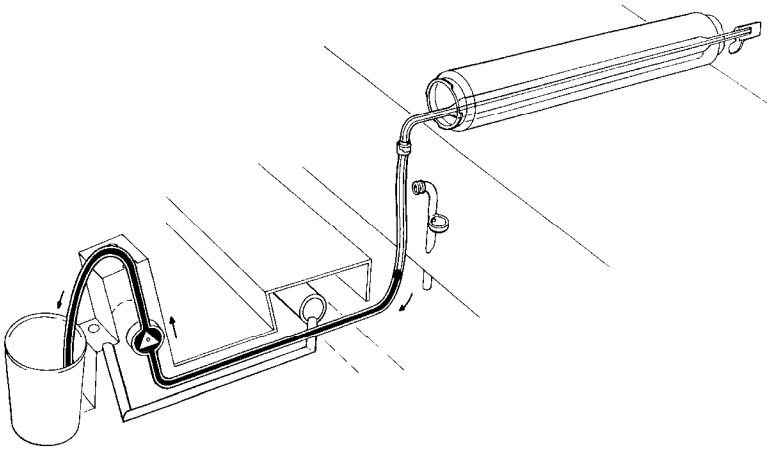


Abbildung 4.27: Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Druckpastenzuführungssystem durch Zurückpumpen eines eingebrachten Molchballes
[179, UBA, 2001] mit Verweis auf "Stork, 2001"

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Verlust an Druckpaste wird drastisch reduziert. Beim Bedrucken von Textilien zum Beispiel, bei einer Druckbreite von 1620 mm wird der Verlust von 4,3 kg (im Falle eines nichtoptimierten Druckpastenzuführungssystems) auf 0,6 kg reduziert.

Rotationsfilmdruckmaschinen weisen bis zu 20 Zuführungssysteme auf. Gleichwohl sind in der Praxis für modische Drucke 7 bis 10 verschiedene Druckpasten üblich. Deshalb ist die Einsparung je Zuführungssystem in Höhe von 3,7 kg mit der Farbenanzahl zu multiplizieren. Auf diese Weise kann die Abwasserbelastung beträchtlich minimiert werden.

Um den größten Nutzen aus dieser Maßnahme zu ziehen, sollten moderne Druckmaschinen mit volumenminimierten Zuführungssystemen eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.7.4).

Betriebsdaten

Die beschriebene Technik wird in Textilveredlungsbetrieben erfolgreich eingesetzt, besonders in Kombination mit dem Recycling der zurückgewonnenen Druckpaste.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist für neue Maschinen (neue Rotationsfilmdruckmaschinen) anwendbar. Bestimmte bestehende Maschinen können nachgerüstet werden. Es gibt nur einen Hersteller dieser Technik (Stork Brabant B.V., NL-5830 AA Boxmeer). Alle Maschinen dieses Herstellers, die neuer als die so genannte RD-III sind (das bedeutet RD-IV und alle Nachfolgemodelle) können mit der beschriebenen Technik nachgerüstet werden.

Wie bereits früher erwähnt, ist die Technik in Textilveredlungsbetrieben (für Flachtextilien) anwendbar. Im Grundsatz kann dieses System auch für Teppiche funktionieren, aber es wird aus verschiedenen Gründen nicht eingesetzt. Möglicherweise steht der Hauptgrund in Zusammenhang mit der Art der Verdicker, die am häufigsten in Teppichdruckpasten eingesetzt werden. Diese basieren auf Guarkernmehl, das ziemlich billig ist, aber eine begrenzte Halbwertszeit besitzt und deshalb nicht für lange Zeit vor der Wiederverwendung gelagert werden kann (es ist biologisch abbaubar und das Wachstum von Bakterien und anderen Organismen, wie Hefen, zerstören schnell die Viskosität).

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten für die Nachrüstung einer Rotationsfilmdruckmaschine mit dieser Technik mit 12 neuen Rakelrohren und Schläuchen (für eine Druckbreite von 1850 mm) beträgt ca. 42.000 EURO. Die folgende Tabelle gibt die Einsparungen wieder, wie sie in einer Druckerei erreicht werden.

Anzahl der Druckpastenwechsel pro Tag	8
Arbeitstage pro Jahr	250 d
Durchschnittliche Anzahl an Druckpasten je Muster	7
Einsparung an Druckpaste je Zuführungssystem	3,7 kg
Druckpastenpreis	0,6 EUR/kg
Einsparungen pro Jahr	**31.080 EUR/a**
Quelle: [179, UBA, 2001]	

Tabelle 4.34: Berechnung der Einsparungen durch die Installation der Technik zur Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Zuführungssystem (die Anzahl der Druckpastenwechsel können in der Praxis auch höher sein wie auch die durchschnittliche Anzahl an Druckpasten je Dessin)

Bei diesem Beispiel sind die Kosten für neue Pumpen nicht enthalten, weshalb ein bestimmter Viskositätsbereich der Druckpasten eingehalten werden muss. Soll der Viskositätsbereich unbegrenzt sein, müssen auch die Pumpen durch neue ersetzt werden. Dann liegen die Investitionskosten im Bereich von 90.000 – 112.000 EUR.

Damit kann eine Amortisationszeit von ungefähr zwei Jahren als realistisch betrachtet werden, jedoch nur, wenn die gesamte Menge an rückgewonnener Druckpaste wiederverwendet werden kann. In der Praxis findet dies nicht statt, besonders in Fabriken, in denen mehrere unterschiedliche Druckpastensorten zum Einsatz kommen. Für solche Fabriken werden wegen logistischer Probleme (begrenzte Lager- und Umgangskapazitäten) Rückgewinnungsraten von nur 50 – 75% berichtet, was die Amortisationszeit beträchtlich verlängert [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Große Abwasserprobleme und die Erfordernis zur Reduzierung der Druckpastenverluste aus ökonomischen und Umweltaspekten waren die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik.

Referenzanlagen

Weltweit, aber besonders in Europa, sind zahlreiche Rotationsfilmdruckmaschinen in Betrieb, die mit der beschriebenen Technik ausgerüstet sind.

Literatur

[179, UBA, 2001], [180, Spain, 2001].

4.7.6 Recycling von Restdruckpasten

Beschreibung

Druckpasten sind hoch konzentrierte Formulierungen, die entsprechend der verschiedenen Druckpastenarten (z.B. Pigment-, Reaktiv-, Küpen- und Dispersionsdruckpasten) aus Farbstoffen, Verdickungsmitteln und verschiedenen weiteren Chemikalien bestehen. Der Anteil von Restdruckpasten kann bei nicht optimierten Systemen bis zu 40 – 60% betragen. Ein großer Teil dieser Reste wird immer noch ins Abwasser eingetragen, was zu beträchtlichen Abwasserproblemen führt (siehe Abschnitt 2.8.3).

Lange Zeit wurden die Druckpasten manuell zubereitet. Dies ermöglicht die Wiederverwendung von Restdruckpasten, die aber stark von den zuständigen Mitarbeitern und der aktuellen Produktion abhängt.

Heutzutage bieten computer-gestützte Systeme mehr Möglichkeiten für das Recycling von Druckpasten. In den meisten Betrieben werden die Druckpasten mit automatischen Systemen zubereitet (jede Druckpaste hat sein spezifisches Rezept, das elektronisch gespeichert wird). Am Ende jeder Partie wird jede Restdruckpaste gewogen und einem bestimmten Platz in einer Speichereinheit zugeführt. Die Zusammensetzung der Druckpaste ist elektronisch gespeichert und mit entsprechender Software können neue Druckpasten berechnet werden, wobei die Menge, Zusammensetzung und Haltbarkeit (was normalerweise kein Problem darstellt) der wiederverwendeten Reste berücksichtigt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, alle Kübel mit Restdruckpasten zu entleeren und nach ihrer chemischen Charakteristik (das ist die Art des Farbstoffs und des Verdickungsmittels) zu sortieren. Zur Minimierung der Druckpastenverluste werden die Behälter zunächst mit einem Schaber gereinigt, anschließend gewaschen und für die Herstellung neuer Druckpasten verwendet

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Menge an abgeleiteten oder entsorgten Druckpasten wird deutlich reduziert. Die Menge an Restdruckpasten wird zumindest zu 50% vermindert, in vielen Fällen bis zu 75% [179, UBA, 2001], [192, Danish EPA, 2001].

Betriebsdaten

Von Textilveredlungsbetrieben, die solche Anlagen betreiben, wird berichtet, dass für die Einführung dieser Technik in die tägliche Routine eine gewisse Anlaufzeit erforderlich ist. Nach Anfangsschwierigkeiten arbeiten die verfügbaren Systeme aber zufriedenstellend. Die hier beschriebenen Systeme sind besonders in solchen Betrieben effizient, in denen nur eine oder zwei Arten von Druckpasten (z.B. Pigment- und Reaktivdruckpasten) zum Einsatz kommen. Sofern die Betriebe mehrere Druckpastenarten applizieren, kann das Management einer großen Zahl unterschiedlicher Mischungen Schwierigkeiten bereiten (logistische Probleme, begrenzte Kapazität der Lagerfläche usw.). In diesen Fällen liegen die erreichbaren Recyclingraten zwischen 50 und 75% [179, UBA, 2001].

Der Betrieb moderner Druckmaschinen mit einem eingebauten System zur mechanischen Druckpastenrückgewinnung aus Leitungen und Pumpen des Zuführungssystems wird zu einer Erhöhung der Druckpastenmenge führen, die gesammelt und wiederverwendet werden kann (siehe Abschnitt 4.7.5).

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Technik des Druckpastenrecyclings ist in der Textilveredlungsindustrie sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen anwendbar. Allerdings erfordert der Einsatz von vollautomatischen Systemen eine Mindestgröße der Druckerei, die mit drei Rotationsfilmdruckmaschinen bzw. Flachfilmdruckmaschinen angesetzt wird [179, UBA, 2001].

Ausgebildetes und motiviertes Personal sind für die manuellen Betriebsvorgänge, wie das Auskratzen der Eimer mit dem Ziel einer erhöhten Druckpastenrückgewinnungsrate, erforderlich. Die Drucker führen ins Feld, dass spezialisiertes Personal zum Auskratzen der Eimer nicht bereit ist, besonders für eine großen täglichen Anzahl von Eimern, wie zum Beispiel für eine Druckmaschine mit 12 Druckpositionen, die im Mittel alle 600 - 800 m gewechselt werden müssen.

Diese Technik ist in der Teppichindustrie aus den gleichen Gründen, wie sie in Abschnitt 4.7.5 erklärt sind, nicht anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten belaufen sich auf 0,5 -1 Million EURO und hängen im Wesentlichen von der Anlagengröße und der Anzahl verschiedener, zu recyclierender Druckpasten ab. Als Amortisationszeiten werden zwei bis fünf Jahre berichtet, die von den individuellen Verhältnissen abhängen [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Wirtschaftliche Überlegungen und Probleme mit der Entsorgung von Restdruckpasten waren die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik [179, UBA, 2001].

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa und weltweit.

Wichtige Lieferanten sind:
- Stork Brabant B.V., NL-5830 AA Boxmeers
- GSE Klieverik Dispensing, NL-6971 GV Brummen
- I.A.S. Industrial Automation Systems S.R.L., I-22077 Oligate Comasco

Literatur

[179, UBA, 2001], [192, Danish EPA, 2001].

4.7.7 Reduktion des Wasserverbrauchs für Waschprozesse

Beschreibung

Die peripher zur Druckmaschine eingesetzten Anlagenteile (z.B. Schablonen, Eimer und das Druckpastenzuführungssystem) müssen vor ihrem Einsatz für neue Farben sorgfältig gereinigt werden. In Verbindung mit den Reinigungsoperationen sind verschiedene Wege zur Reduzierung des Wasserverbrauchs verfügbar.

A. An-/Aus-Regelung für die Druckdeckenwäsche
B. Mechanische Entfernung der Druckpaste
C. Wiederverwendung des saubersten Anteils des Waschwassers aus der Reinigung von Rakelgeräten, Schablonen und Eimern.
D. Wiederverwendung des Wassers aus der Druckdeckenwäsche

A. An-/Aus-Regelung für die Druckdeckenwäsche

In vielen Fällen geht die Wasserzuführung für die Druckdeckenwäsche weiter, wenn die Zuführung der Textilware und deshalb des Druckdeckenantriebs unterbrochen wird. Die An-/Aus-Regelung der Wasserzuführung kann automatisch mit der An-/Aus-Regelung der Druckdecke verknüpft werden.

B. Mechanische Entfernung der Druckpaste

Innerhalb der Druckerei werden große Wassermengen zur Reinigung von Rakelgeräten, Schablonen und Eimern eingesetzt. Eine verbesserte Druckpastenentfernung vor der Reinigung dieser Anlagenteile vermindert die benötigte Waschwassermenge. Mechanische Einrichtungen zur Entfernung der Druckpaste sind verfügbar (z.B. Schaber). Moderne Druckmaschinen haben eingebaute Systeme zur mechanischen Entfernung der Restdruckpasten aus den Leitungen.

C. Wiederverwendung des saubersten Anteil des Waschwassers aus der Reinigung von Rakelgeräten, Schablonen und Eimern

Üblicherweise ist die erste Hälfte des Abwassers aus den Wascheinrichtungen stark mit Druckpaste belastet und muss als Abwasser abgeleitet werden. Das Wasser für diese erste Reinigungsstufe muss jedoch keine hohe Qualität aufweisen, was bedeutet, dass recycliertes Wasser eingesetzt werden kann. Für die zweite Hälfte des Waschprozesses muss sauberes Wasser eingesetzt werden, aber das Abwasser kann für die Wiederverwendung, potenziell als erstes Waschwasser für den nächsten Zyklus, gesammelt werden.

D. Wiederverwendung des Wassers aus der Druckdeckenwäsche

Das Waschwasser aus der Druckdeckenwäsche ist nur leicht gefärbt und enthält kleine Mengen an Fasern (in Abhängigkeit von der Textilware) und nur sehr kleine Mengen an Druckdeckenkleber. Das Waschwasser kann mechanisch filtriert, in einem Überlaufbehälter gesammelt und für den selben Zweck wieder verwendet werden, wenn untergeordnete Frischwassermengen zum Recyclingsystem zugegeben werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Umweltnutzen liegt in der Reduktion des Wasserverbrauchs. In einer dänischen Pigmentdruckerei hat die Einführung aller vorgenannten Möglichkeiten zu einer Reduktion des jährlichen Wasserverbrauchs um ungefähr 25000 m^3 (55 % Reduktion). Allein für die Option A werden die Einsparungen auf ungefähr 2 m^3 für jede Stunde geschätzt, die die Druckmaschine nicht läuft und die Wasserzuführung für die Druckdeckenwäsche, für welchen Grund auch immer, in Betrieb ist. Für Option C können 50 % des Wassers wieder verwendet werden. Bei Option D können ungefähr 70 % des Wassers zurückgeführt werden. [192, Danish EPA, 2001].

Betriebsdaten

Es sind keine Informationen zur Verfügung gestellt worden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Die Optionen A – D können bei allen Arten von Textilfirmen mit Druckereiabteilung eingeführt werden: Neue oder bestehende, große oder kleine Anlagen. Der Platzbedarf ist ein untergeordneter Faktor: Die Firma benötigt nur den Platz für die Sammeltanks (Option C und D). Allerdings können ältere Druckmaschinen möglicherweise nicht mit einer Einrichtung zur mechanischen Entfernung der Restdruckpasten aus den Leitungen der Druckmaschine, wie in Option B vorgeschlagen, ausgerüstet werden [192, Danish EPA, 2001] (siehe Abschnitt 4.7.5).

Wirtschaftliche Aspekte

Im vorbeschriebenen dänischen Fall werden die gesamten Investitionskosten (Tanks, mechanische Filter, Pumpen und Rohrleitungen) für alle Optionen mit ungefähr 100000 DKK (13500 EUR) geschätzt. Die Optionen C und D betragen zusammen ungefähr 95000 DKK (12825 EUR). Option A kostet ungefähr 5000 DKK (675 EUR) und die Kosten für Option B sind vernachlässigbar. Änderungen bei den Betriebskosten (vor und nach der Einführung) sind für alle Optionen vernachlässigbar. Die Kosten für Frischwasser und Abwasser betragen 9 bzw. 18 DKK/m^3 (1,2 bzw. 2,43 EUR/m^3). Folglich betragen die jährlichen Einsparungen ungefähr 675000 DKK (90000 EUR). Für diese hier betrachtete Fallstudie wird die Amortisationszeit für alle Optionen zusammen auf ca. zwei Monate geschätzt [192, Danish EPA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die hohen Kosten für die Abwassereinleitung und, in einigen Ländern, für das Frischwasser sind die Hauptgründe für die Einführung der beschriebenen Maßnahmen.

Referenzanlagen

Viele Anlagen in Europa. Ein Beispiel ist in [192, Danish EPA, 2001] erwähnt: Danish Colour Design Textile Print A/S

Literatur

[192, Danish EPA, 2001]

4.7.8 Digitaler Jet-Druck bei Teppichen und schwerer Ware

Beschreibung

Das Prinzip des Jet-Drucks und die neuesten Entwicklungen zu diesem Verfahren sind im Abschnitt 2.8.2 beschrieben.

Der Jet-Druck stellt heutzutage ein von der Dessin-Entwicklung bis zur industriellen Produktion vollständig digitalisiertes Verfahren dar. Der Dessinateur entwickelt das Muster auf dem Computer und mit Hilfe dieser digital vorliegenden Information kann das Muster exakt im Produktionsmaßstab ohne weitere korrigierende Maßnahmen reproduziert werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Beim digitalen Jet-Druck wird die benötigte Menge an ausgewählten trichromen Farbstoffen berechnet und on-line zudosiert. Der Farbstoffabruf erfolgt nach Bedarf. Dadurch werden Farbstoff- oder Druckpastenverluste am Ende des Druckvorgangs vermieden, was einem revolutionären Systemwechsel im Vergleich zu herkömmlichen Druckverfahren (Flachfilm- und Rotationsfilmdruck) gleichkommt.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Tatsache, dass in Abhängigkeit des Substrates die Druckpastenmenge reduziert werden kann, da der Farbstoff direkt in das Wareninnere injiziert wird.

Weitere ökologische Vorteile sind [171, GuT, 2001]:
- geringerer Wasserverbrauch (nur 20 % im Vergleich zum herkömmlichen Druck)
- die empirische Vorgehensweise bei der Bemusterung ist nicht mehr in dem Ausmaß wie bei herkömmlichen Druckverfahren notwendig (eine der wichtigsten Quellen für den Schadstoffeintrag, der oft bei Bewertungen vergessen wird)
- der Druckprozess kann als letzter Schritt der Herstellungskette durchgeführt werden (Verringerung von Materialverlusten insbesondere bei gefärbter Ware).

Betriebsdaten

Informationen waren nicht verfügbar.

Verlagerungseffekte

Im Vergleich zu analogen Druckverfahren entstehen keine negativen Verlagerungseffekte. Es muss jedoch erwähnt werden, dass auf das Fixieren und Nachwaschen des Substrats nicht verzichtet werden kann. Aus diesem Grund können Abwasseremissionen nicht vollständig vermieden werden.

Anwendbarkeit

Der digitale Jet-Druck kann bei Teppichen und schwerer Ware angewandt werden. Auch Läufer, Matten und Teppichfliesen können bedruckt werden. Das Verfahren wird dabei sehr zweckmäßig am Ende des Prozesses auf dem fertig gestellten Produkt, das nicht mehr nachgewaschen werden muss, angewandt.

Die Investitionskosten sind immer noch erheblich, sodass das Verfahren nur in großen Betrieben eingesetzt wird.

Es gibt derzeit immer noch Verbesserungspotenzial [171, GuT, 2001]:

- Steigerung der Produktivität
- Breitere Anwendbarkeit (bei unregelmäßiger Poldichte und –höhe, Fasermischungen, lockeren Strukturen)
- Verringerung der Investitionskosten
- Ausweitung der Farbstoffpalette, um zusätzliche oder sogar alle Farbtöne und –tiefen zu ermöglichen

Wirtschaftliche Aspekte

Durch die relativ hohen Investitionskosten (präzise Angaben waren nicht erhältlich) der technisch aufwändigen Anlage ist das Verfahren für Druckereien mit großem Warendurchsatz besser geeignet. Nichtsdestotrotz bieten der Digitaldruck und das digitale Verfahren einige wirtschaftliche Vorteile. An erster Stelle ist die Flexibilität des Verfahrens zu nennen, die es erlaubt die Anforderungen der Kunden und Händler nach einer "just in time"-Lieferung zu erfüllen (die Aufträge der Kunden können rasch bearbeitet werden, Änderungen sind einfach auszuführen). Ebenso wird die Lagerhaltung von Fertigware hinfällig, da die Ware auf Abruf produziert wird. Da die Dessins in EDV-Form gespeichert werden, kann auf Lagereinrichtungen für die Druckschablonen verzichtet werden [171, GuT, 2001].

Referenzanlagen

Viele Betriebe verwenden bereits Jet-Druckmaschinen.

Wie schon in Abschnitt 2.8.2 beschrieben, werden die neuesten Entwicklungen des Verfahrens bereits in kommerziell erhältlichen Maschinen wie zum Beispiel in der Chromojet-Anlage von Zimmer und der neuesten Millitron Maschine von Milliken berücksichtigt.

Literatur

[171, GuT, 2001].

4.7.9 Digitaler Ink-Jet-Druck für flache Gewebe und Maschenware

Beschreibung

Das Verfahren des Jet-Drucks (siehe Abschnitte 2.8.2 und 4.7.8), bei dem der Farbstoff tief in das Innere des Flächengebildes injiziert wird, eignet sich für Teppichware und Schwergewebe. Für Flächengebilde mit geringeren Flächengewichten, wie sie üblicherweise in Textilveredlungsbetrieben bedruckt werden, ist das Verfahren nicht geeignet. Der Ink-Jet-Druck (siehe auch Abschnitt 2.8.2) scheint in diesem Fall die bestgeeignetste Methode zu sein, da hierbei der Farbstoff – ähnlich zum Papierdruck - auf die Oberfläche aufgebracht wird.

Obwohl große Fortschritte beim Ink-Jet-Druck gemacht wurden, verhindert die geringe Produktionsgeschwindigkeit, dass die herkömmlichen analogen Druckverfahren durch dieses Verfahren bereits ersetzt wurden. Dennoch können bei Kleinpartien (typischerweise weniger als 100 m), bei denen die Systemverluste beim Analogdruck der Menge der aufgedruckten Druckpaste gleichkommen oder diese sogar überschreiten, bereits bedeutende Vorteile entstehen.

Harnstoff (zum Lösen von hochkonzentrierten Farbstoffen) und ein Verdickungsmittel sind notwendig. Diese Hilfsmittel können aufgrund von Viskositätsproblemen und der geringen Durchmesser der Kanülen nicht injiziert werden. Aus diesem Grund muss in einem ersten Verfahrensschritt das Substrat (Gewebe oder Maschenware) mit Harnstoff und dem Verdickungsmittel behandelt werden.

Nach dem Bedrucken muss das Flächengebilde vor dem Fixieren im Allgemeinen zuerst getrocknet werden. Das Flächengebilde wird anschließend gewaschen und ausgerüstet.

Eine geeignete Farbstoffpalette mit ausreichender Affinität der Farbstoffe zur Faser wird benötigt. Unternehmen wie zum Beispiel Ciba, Dystar und Brookline haben Säure-, Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffe für den Ink-Jet-Druck entwickelt. Pigmentzubereitungen sind neuerdings auch erhältlich.

Wichtigster ereichter Umweltnutzen

Farbstoffverluste werden minimiert. Wenn das "colour-on-demand"-Prinzip angewendet wird, fällt der Verarbeitungsschritt zur Herstellung der Druckpaste weg. Aus diesem Grund fallen bei Prozessende keine Restfarbstoffe an, die Reinigung von Ansetzbehältern für die Druckpasten ist nicht notwendig. Insbesondere bei Kleinpartien, bei denen in herkömmlichen analogen Druckverfahren die Druckpastenverluste sehr hoch sind, zeigen sich die ökologischen Vorteile.

Das digitale Verfahren ist beim Pigmentdruck besonders vorteilhaft, da keine Nachwäsche notwendig ist. Es fallen keine Rückstände und Abwasser an, die Produktivität des Prozesses ist erhöht. Der Pigmentdruck nimmt einen großen Anteil bei der Herstellung bedruckter Ware ein. Da auf die Drucknachwäsche verzichtet werden kann, ist anzunehmen, dass dieses Verfahren rasch gegenüber den herkömmlichen Druckverfahren konkurrenzfähig wird.

Betriebsdaten

Das Verfahren wird kontinuierlich verbessert. Allerdings können zurzeit beim kommerziellen Ink-Jet-Druck nur Produktionsgeschwindigkeiten von 20 bis 40 m^2 pro Stunde erreicht werden.

Es sollte betont werden, dass Digitaldruckmaschinen 24 h/d arbeiten können und im Gegensatz zum Analogdruck keine Rüstzeiten (Reinigungsarbeiten, Artikelwechsel) anfallen.

Die Wartung der Injektionseinheit ist nach wie vor äußerst wichtig.

Verlagerungseffekte

Der Ink-Jet-Druck wird als umweltfreundliches Verfahren angesehen. Wenn überschüssige Druckfarbe anfällt (kontinuierlicher Ink-Jet-Druck) oder die Düsen mit Lösemittel ausgewaschen werden, damit sie bei Maschinenstillstand nicht verstopfen, ist dies nicht der Fall.

Anwendbarkeit

Der Ink-Jet-Druck eignet sich für flache Gewebe und Maschenware.

Häufig wird der Ink-Jet-Druck nur für die Herstellung von Musterware als geeignet angesehen. Werden der Digitaldruck zur Bemusterung und der Analogdruck (Filmdruck) für die Produktion eingesetzt, muss jedoch vorausgesetzt werden, dass das Druckbild des digital bedruckten Musters dem Druckbild der Produktionsware entspricht. Dies ist gegenwärtig aus mehreren Gründen sehr schwierig. Das zukünftige Ziel ist daher der Ink-Jet-Druck im Produktionsmaßstab. Das gegenwärtige Problem stellt die Produktionsgeschwindigkeit dar, sodass das Verfahren nur bei Kleinpartien unter 100 m Lauflänge wirtschaftlich günstig ist. Als Ergebnis sollte der Ink-Jet-Druck als BAT für die Herstellung von Kleinpartien und weniger als BAT zur Bemusterung angesehen werden (mit dem Ziel der kundenindividuellen Massenfertigung, bei der die Musterungsmaschine als Produktionsmaschine eingesetzt wird) [281, Belgium, 2002].

Wirtschaftliche Aspekte

Auskünfte zu den Investitionskosten waren nicht verfügbar. Es wird berichtet, dass die größere Flexibilität und die schnellere Belieferung der Kunden und des Handels die Maschinenkosten kompensieren [180, Spain, 2001].

Referenzanlagen

Viele Betriebe.

Literatur

[180, Spain, 2001], [204, L. Bettens, 2000].

4.8 Ausrüstung

4.8.1 Minimierung des Energieverbrauchs an Spannrahmen

Beschreibung

Spannrahmen werden in der Textilveredlung hauptsächlich für das Thermofixieren, Trocknen, für Thermosolierprozesse und die Ausrüstung eingesetzt. Grob geschätzt wird in Textilveredlungsbetrieben jedes Textilsubstrat ca. 2,5 Mal an einem Spannrahmen behandelt.

Energieeinsparungen an Spannrahmen können durch die folgenden Verfahren erzielt werden:

A) Optimierung der Luftführung im Spannrahmen

Das Erhitzen der Luft und die Verdampfung von Wasser erfordern den größten Wärmebedarf an einem Spannrahmen. Es ist daher entscheidend, dass der Feuchtegehalt des Textils vor dem Spannrahmenprozess minimiert und der Volumenstrom der Spannrahmenabgas verringert wird.

Der Wassergehalt kann durch mechanische Entwässerung wie zum Beispiel Vakuumextraktion (Saugbalken) oder verbesserte Quetschwalzen minimiert werden. Die letztgenannte Methode ist weniger effizient aber kostengünstiger. Je nach textilem Substrat können durch die Verringerung der Wareneingangsfeuchte von 60 % auf 50 % an Spannrahmen Energieeinsparungen von bis zu 15 % erzielt werden.

Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Optimierung des Abgasvolumenstroms. Viele Spannrahmen sind immer noch schlecht geregelt. Es wird auf die manuelle Regelung des Abgasvolumenstroms und Erfahrungswerte bei der Einschätzung der Restfeuchte vertraut. Um eine optimale Leistung zu garantieren, sollte die Abgasfeuchte zwischen 0,1 und 0,15 kg Wasser/kg $Luft_{trocken}$ eingestellt werden. Spannrahmen mit einer Abgasfeuchte von 0,05 kg Wasser/kg $Luft_{trocken}$, sind nicht selten anzutreffen; in diesen Fällen ist das Abgasvolumen zu groß, es wird übermäßig viel Energie zur Lufterhitzung eingesetzt [146, Energy Efficiency Office UK, 1997]. Wenn der Abgasvolumenstrom nicht überwacht wird, kann der Energieverbrauch zur Lufterhitzung bis zu 60 % des gesamten Energieverbrauchs betragen [185, Comm., 2001].

Einrichtungen (frequenzgesteuerte Lüfter), die den Abgasvolumenstrom automatisch an die Abgasfeuchte oder die Restfeuchte oder Temperatur der Ware anpassen, sind verfügbar. Dadurch kann eine Verringerung des Frischluftbedarfs von 10 kg Frischluft/kg Textil auf 5 kg Frischluft/kg Textil erreicht werden, was einer Energieeinsparung von 57 % entspricht. [179, UBA, 2001].

B) Wärmerückgewinnung

Die Wärmerückgewinnung aus dem Abgas kann mit Luft/Wasser-Wärmetauschern erfolgen. Energieeinsparungen von bis zu 70 % sind möglich. Das anfallende Warmwasser kann in der Färberei eingesetzt werden. Zur Abgasreinigung besteht die Möglichkeit einen Elektrofilter nachzuschalten. Das Nachrüsten ist möglich.

Wenn Warmwasser nicht benötigt wird, kann ein Luft/Luft-Wärmetauscher eingesetzt werden. Der Wirkungsgrad liegt im Allgemeinen bei 50 bis 60 % ([146, Energy Efficiency Office UK, 1997]). Nach [179, UBA, 2001] können ca. 30 % der Energie zurückgewonnen werden. Zur Abgasreinigung kann ein wässriger Wäscher oder eine Kombination aus Wäscher und Elektrofilter nachgeschaltet werden.

C) Wärmeisolation

Eine geeignete Wärmeisolierung des Spannrahmengehäuses führt zu deutlich geringeren Abstrahlverlusten. Durch eine Verstärkung der Isolierung mit demselben Isoliermaterial von 120 auf 150 mm können Energieeinsparungen in Höhe von 20 % erzielt werden.

D) Beheizung

Die Gas-Direktbeheizung gilt als kostengünstige und saubere Technologie. Als das Verfahren eingeführt wurde, gab es Bedenken, dass Stickoxide, die durch die Verbrennung der Luft in der Brennkammer entstehen, eine Vergilbung der Ware, oder ein teilweises Ausbleichen verursachen. Diese Bedenken waren jedoch nicht gerechtfertigt [146, Energy Efficiency Office UK, 1997].

In anderen Quellen sind die Vorteile von neuen, erst kürzlich entwickelten, Verfahren der indirekten Gasbeheizung beschrieben. Mit Hilfe eines Brenngas/Luft-Wärmetauschers wird die durch die Brennerflamme erzeugte Wärme direkt an die Spannrahmen-Umluft übertragen ("Monforts, Textilveredlung 11/12, 2001, Seite 38"). Der Wirkungsgrad dieses Systems ist größer als bei herkömmlichen Indirektbeheizungen auf der Grundlage von Wärmeträgerölen. Reaktionen von Abgasinhaltsstoffen mit Emissionen aus der textilen Ware und den Hilfsmitteln (insbesondere die Formaldehydbildung) werden vermieden.

E) Brennertechnologie

Methanemissionen aus direkt gasbeheizten Spannrahmen können mit Hilfe optimierter Brenner und ausreichender Wartung der Brenner reduziert werden. Mit optimierten Brennern sind 10-15 g Methan (als org.-C)/h zu erreichen Es muss jedoch beachtet werden, dass Methanemissionen aus Brennern stark von der jeweiligen Brennerauslastung abhängen.

Spannrahmen sollten regelmäßig durch Spezialfirmen generalüberholt werden. Routinemäßig sollte zudem die Brenner-Frischluftzufuhr von Ölen und Staub gereinigt werden, Ablagerungen in den Abgasleitungen entfernt und durch Spezialfirmen die Brenner neu eingestellt werden.

F) Sonstige Verfahren

Der Energieverbrauch kann mit optimierten Düsen- und Luftführungssystemen gesenkt werden. Besonders von Vorteil sind Luftdüsensysteme, die sich an die Warenbreite anpassen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Einsparungen beim Energieverbrauch und damit die Verminderung, der mit dem Energieverbrauch verbundenen Emissionen, sind die hauptsächlichen ökologischen Vorteile.

Angaben zu den erreichbaren Energieeinsparungen sind für einige der erwähnten Verfahren bereits obenstehend erfolgt. Es ist offensichtlich, dass bei bestehenden Anlagen das Einsparpotenzial von dem bestehenden Maschinenpark und Energiemanagement des Betriebes abhängt.

Betriebsdaten

Um den Energieverbrauch an Spannrahmen zu minimieren, muss insbesondere dann, wenn Wärmerückgewinnungssysteme installiert sind, ein angemessener Wartungsdienst erfolgen (Reinigung der Wärmetauscher, Überprüfen von Kontroll-/Anzeigegeräten, Brennerjustierung etc.).

Voraussetzung für Energiesparmaßnahmen ist eine geeignete Disponierung der Veredlungsaufträge. Damit werden Maschinenstillstände und Heiz-/Kühlzyklen verringert.

Wärmerückgewinnungssysteme werden oft mit wässrigen Wäschern oder Elektrofiltern oder mit beiden von diesen Verfahren kombiniert.

Die bei der Wärmerückgewinnung kondensierten Substanzen (in der Hauptsache Präparationsmittel) müssen getrennt entsorgt werden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Alle beschriebenen Verfahren können bei Neuanlagen angewandt werden. Dem Umbau bestehender Anlagen sind Grenzen gesetzt. Zum Beispiel ist die Verbesserung der Spannrahmenisolation nicht immer durchführbar (siehe Option C), und kann bei älteren Aggregaten auch zu teuer sein. Bestehende Spannrahmen können nicht mit Luft/Luft-Wärmetauschern nachgerüstet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Für Trocknungs- und Fixierprozesse sind in Tabelle 4.35 die Amortisationszeiten für Wärmerückgewinnungssysteme (Luft/Wasser- und Luft/Luft-Systeme) zusammengestellt. Der Berechnung liegen die folgenden Ausgangsdaten zu Grunde [179, UBA, 2001]:

- Wärmerückgewinnungssystem: Rohrbündel-Wärmetauscher
- Trocknungstemperatur: 130°C
- Fixiertemperatur: 190°C
- Abgasvolumenstrom: 15000 m³/h
- Abgasfeuchtegehalt (Trocknen): 70 g/m³
- Abgasfeuchtegehalt (Fixieren): 40 g/m³
- Temp. Frischwasser (vor Wärmetauscher): 15°C
- Effizienz: 70 %
- Heizwert des Gases : 9,3 kWh/m³
- Gaskosten: 0,25 EUR/m³
- Wartungskosten: 1000 EUR/Jahr
- Zinsen: 6 %

		Einschicht		Zweischicht		Dreischicht	
	Prozess	Ein-sparungen [EUR]	Amor-tisationszeit [a]	Ein-sparungen [EUR]	Amor-tisationszeit [a]	Ein-sparungen [EUR]	Amor-tisationszeit [a]
Luft/Wasser	Trocknen	32050	5,7	64150	2,6	96150	1,7
Frischwasser T: 15 °C	Fixieren	34450	5,4	68900	2,4	103350	1,5
Luft/Wasser	Trocknen	18050	12,6	36100	5,9	54150	3,3
Frischwasser T: 40 °C	Fixieren	23350	8,6	46700	3,7	70050	2,4
Luft/Luft	Trocknen	8000	> 20	16000	15,6	24000	8,5
Frischluft-temp.: 20 °C	Fixieren	11000	> 20	22000	9,6	33000	6,6
Quelle: [179, UBA, 2001]							

Tabelle 4.35: Amortisationszeit für verschiedene Prozesse (Trocknung und Thermofixieren), Wärmerückgewinnungssysteme (Luft/Wasser und Luft/Luft) bei Ein, Zwei- und Dreischichtbetrieb

Die oben aufgeführten Angaben berücksichtigen andere Maßnahmen wie zum Beispiel die Mess-/Regeltechnik zur Warenfeuchte und Abgasfeuchte nicht. Wenn diese Systeme vorhanden sind, arbeiten, nach Angaben in anderen Quellen, Wärmerückgewinnungssysteme unter Umständen nicht kostendeckend [146, Energy Efficiency Office UK, 1997].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Minimierung des Energieverbrauchs (und damit der Kosten) ist der Hauptgrund Spannrahmen mit der optimierten Technik nachzurüsten.

Referenzanlagen

Die beschriebenen Maßnahmen werden europa- und weltweit in vielen Textilveredlungsbetrieben angewandt. Das System zur Indirektbeheizung über Brenngas/Luft-Wärmetauscher wird zurzeit in mehreren Veredlungsbetrieben installiert.

Literatur

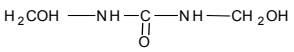
[146, Energy Efficiency Office UK, 1997], [179, UBA, 2001], [185, Comm., 2001].

4.8.2 Formaldehydfreie oder formaldehydarme Hilfsmittel zur Knitterfreiausrüstung

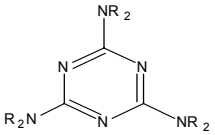
Beschreibung

Die Knitterfreiausrüstung wird hauptsächlich für cellulosische Fasern und deren Mischungen zur Verbesserung des Knitterverhaltens und/oder Erhöhung der Formstabilität der Waren eingesetzt (siehe Abschnitte 2.9.2.1 und 8.8.1).

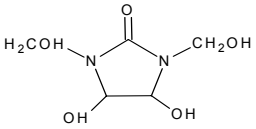
Hilfsmittel zur Knitterfreiausrüstung sind in der Mehrzahl Verbindungen, die aus Harnstoff, Melamin, cyclischen Harnstoffderivaten und Formaldehyd synthetisiert werden. Die vernetzenden (reaktiven) Gruppen sind aus freien oder veretherten N-Methylol-Gruppen aufgebaut.



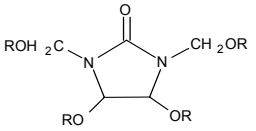
Dimethylolharnstoff and Dimethylolharnstoff-Derivate



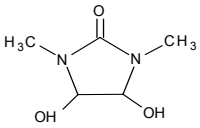
Melamin Derivate (R = H, CH_2OH, CH_2OCH_3



1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff



1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff-Derivate (R= H, CH_3)



1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxyethylenharnstoff (DMeDHEU)
(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2; DMDHI)

Abbildung 4.28: Chemische Strukturen von Vernetzern
[179, UBA, 2001]

Vernetzer auf Formaldehydbasis können Formaldehyd emittieren. Für Formaldehyd wird eine krebserregende Wirkung angenommen, von der Substanz geht eine Gefährdung am Arbeitsplatz aus (Formaldehyd kann zum Beispiel auch beim Zuschneiden freigesetzt werden). Zudem stellt freies oder abspaltbares Formaldehyd ein Verbraucherschutzrisiko dar. Das europäische Öko-Label setzt einen Grenzwert von 30 ppm für Erzeugnisse mit direktem Hautkontakt.

Formaldehydarme oder formaldehydfreie Produkte stellen eine Alternative dar.

Art des Vernetzers	Potenzial zur Formaldehydabspaltung
Dimethylol-Harnstoff	Hoch
Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte	Hoch
Dimethyloldihydroxyethylen-Harnstoff (DMDHEU)	Hoch
Dimethyloldihydroxyethylen-Harnstoff-Derivate (DMDHEU) (hauptsächlich eingesetzt)	Gering
Modifizierter Dimethyldihydroxyethylen-Harnstoff	Formaldehydfrei
Quelle: [179, UBA, 2001]	

Tabelle 4.36: Überblick über das Potenzial zur Formaldehydabspaltung der wichtigsten Vernetzer

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Durch den Einsatz formaldehydarmer oder -freier Produkte kann eine Reduzierung der Formaldehydemission in der Veredlung erreicht werden. Formaldehyd-Restgehalte auf dem Textil können minimiert werden (<75 mg/kg Textil und Kundenansprüche von weniger als 30 ppm können erfüllt werden). Mittels optimierter Katalysatorsysteme kann die Kondensationstemperatur und somit der Energieverbrauch reduziert werden.

Auch schlecht gewartete direktbeheizte Spannrahmen können Formaldehyd emittieren.

Betriebsdaten

Ein typisches Rezept für die formaldehydarme Ausrüstung von Baumwolle (Gewebe) sieht folgendermaßen aus:
- 40 - 60 g/l Vernetzer
- 12 - 20 g/l Katalysator
- Flottenaufnahme: 70 %
- Trocknung und Kondensation (150 °C, 3 min).

Ein typisches Rezept für eine formaldehydfreie Ausrüstung von Baumwolle gestaltet sich wie folgt:
- 80 - 120 g/l Vernetzer (integrierter Katalysator)
- Flottenaufnahme: 80 %
- Ansäuern mit Essigsäure
- Trocknung und Kondensation (130 °C, 1 min).

Vernetzer werden oft in Kombination mit Netzmitteln, Weichmachern sowie Produkten, die die Reißfestigkeit erhöhen, appliziert.

Verlagerungseffekte

Wie die herkömmlichen Vernetzer sind auch die oben genannten formaldehydfreien Alternativen nur schwer biologisch abbaubar. Grundsätzlich sollte durch volumenminimierte Foulardtröge das Volumen der Klotzflotten so gering wie möglich gehalten werden und Restflotten getrennt entsorgt werden, sodass sie nicht in das Abwasser gelangen.

Nicht optimierte, formaldehydfreie Produkte können geruchsintensiv sein.

Anwendbarkeit

Im Bereich der Teppichveredlung können Formaldehydemissionen in allen Fällen durch den Einsatz formaldehydfreier Hilfsmittel zur Pflegeleichtausrüstung vermieden werden. Im Bereich der Textilveredlung ist der Einsatz von formaldehydarmen Produkten unvermeidlich [281, Belgium, 2002].

Die Produkte können wie die herkömmlichen Produkte appliziert werden. Die Art und Menge des Katalysators sowie die Fixierzeit und -temperatur müssen angepasst werden.
Die Einsatzmenge ist im Vergleich zu herkömmlichen Produkten bei formaldehydfreien Produkten etwa doppelt so hoch.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für formaldehydfreie Produkte sind im Vergleich zu Produkten mit niedrigem Formaldehydgehalt erheblich höher.

Referenzanlagen

Hilfsmittel für die formaldehydfreie und formaldehydarme Knitterfreiausrüstung sind von mehreren Herstellern verfügbar und werden weltweit angewandt.

Gründe für die Anwendung der Technik

Gesetzliche Vorschriften bezüglich Formaldehyd im Abgas und die Einhaltung verschiedener Verbraucherschutz-Vorschriften (z.B. das europäische Öko-Label etc.) sind die Hauptgründe formaldehydfreie oder -arme Produkte einzusetzen.

Literatur

[179, UBA, 2001], [51, OSPAR, 1994] (P016)

4.8.3 Vermeidung von Weichmacher-Avivagen in Ausziehprozessen

Beschreibung

Nach dem Färbeprozess werden bei diskontinuierlichen Verfahren häufig direkt in der Färbemaschine (z.B. in Jet- oder Overflowmaschinen) Weichmacher im Ausziehverfahren eingesetzt.

Leider ist die Auswahl an Weichmachungsmittel auf die umweltschädlichen kationischen Hilfsmittel beschränkt und die heiße Behandlungsflotte mit einem Restgehalt von 10 – 20 % an Weichmachungsmittel fällt als Restflotte an [78, Danish EPA, 1999].

In alternativen Verfahren werden die Weichmacher über Foulards, Sprühverfahren oder Schaumauftragsverfahren appliziert (siehe Abschnitte 2.9.1 und 2.9.3).

Als Vorteile dieser Verfahren sind zu nennen, dass auf kationische Weichmachungsmittel verzichtet und der Chemikalienverlust auf wenige Prozente reduziert werden kann. [78, Danish EPA, 1999].

Zudem kann die Restflottenmenge im Vergleich zu der Abwassermenge, die beim Ausziehverfahren anfällt, vermindert werden. Vor diesem Hintergrund erbringen Applikationsverfahren wie die Sprühtechnik und der Schaumauftrag, die nur geringste Systemverluste bedingen (Restflotte im Chassis und in den Leitungen sowie überschüssige Flotten in den Ansatzbehältern) das beste Leistungsverhalten. Allerdings ist die Wirkstoff-Konzentration sehr viel höher, sodass diese Flotten nicht für eine biologische Abwasserreinigung geeignet sind.

Wenn die Weichmacher in einem gesonderten Aggregat aufgebracht werden, resultiert ein weiterer Vorteil für die Ausziehfärberei: das Färbebad oder die Spülbäder können wiederverwendet werden, was bei der Anwesenheit von kationischen Weichmachern nicht möglich ist, da diese die Adsorption der Farbstoffe im nachfolgenden Färbeprozess behindern würden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Einsparungen beim Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch. Einführung von weniger umweltschädlichen Weichmachungsmitteln.

Betriebsdaten

Es waren keine Informationen verfügbar.

Verlagerungseffekte

Wenn der Weichmachungs-Prozess in einem gesonderten Schritt erfolgt, wird das Restflottenvolumen bis auf die Systemverluste verringert. Allerdings ist die Konzentration des Wirkstoffes höher. Unter der Voraussetzung,

dass die Konzentrate nicht mit anderen Teilströmen vermischt werden und nicht der biologischen Abwasserbehandlung zugeführt werden, sind keine Verlagerungseffekte zu beachten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann ohne Einschränkung im Bereich der Textil- und Teppichveredlung angewendet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Durch die Einsparungen beim Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch entstehen wirtschaftliche Vorteile.

Referenzanlagen

Viele Betriebe.

Literatur

[78, Danish EPA, 1999].

4.8.4 Minimierung von Emissionen bei der Anwendung von Mottenschutzmitteln in der Teppichindustrie

In den nachfolgenden drei Abbildungen (Abbildung 4.29, Abbildung 4.30 und Abbildung 4.31) sind die grundlegenden Prozessabläufe, zur Applikation von Insektenschutzmitteln dargestellt. Die wässrigen Verfahrensschritte, bei denen die Insektenschutzmittel angewandt werden, und die Stellen, an denen das Potenzial besteht, dass Aktivsubstanzen in den Wasserpfad gelangen, werden aufgezeigt. Die Applikationsmethode, die vom jeweiligen Hersteller angewandt wird, hängt vom Verfahren der Garnherstellung und den entsprechenden Prozesssequenzen ab. Es ist durchaus möglich, dass ein Hersteller die Mottenschutzmittel mit mehreren unterschiedlichen Methoden aufbringt.

Es gibt mehrere grundlegende Vorgehensweisen zur Minimierung der Emissionen an Insektenschutzmitteln:

- Allgemeine Maßnahmen, die sich zum Beispiel mit dem Umgang und der Lagerung der Zubereitungen und der optimalen Auftragsmenge befassen
- Prozessmodifikationen wie zum Beispiel die Änderung des chemischen Verfahrensprinzips oder die Substitution von störenden Chemikalien
- Alternativen bei der Prozessführung (zum Beispiel können für Insektenschutzmittel maßgeschneiderte Auftragseinheiten zum Einsatz kommen). Unter diesem Punkt ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass die Insektenschutzmittel auch in weiteren Prozessschritten in der Teppichherstellung aufgebracht werden.
- Betriebsinterne Vorbehandlung der betroffenen Abwasser-Teilströme; Abbau der Aktivsubstanzen durch alkalische Hydrolyse.

Die Ausführungen in diesem Abschnitt beschreiben zunächst allgemeine Maßnahmen und gehen dann auf prozessspezifische Verfahrensänderungen für die drei bei der Garnherstellung zu unterscheidenden Verfahren ein:

- Verfahren, bei dem die Fasern in der Flocke gefärbt werden und danach keine weiteren wässrige Prozessschritte in der Aufmachung als Flocke oder Garn erfolgen
- Verfahren, bei dem die Fasern in der Flocke gefärbt und im Garn vorbehandelt werden
- Verfahren, bei dem die Fasern als Garn vorbehandelt und gefärbt werden

4.8.4.1 Allgemeine Verfahren zur Minimierung der Emissionen von Aktivsubstanzen aus Insektenschutzmitteln

Bei den allgemeinen Verfahren zur Minimierung der Emissionen von Aktivsubstanzen in Mottenschutzmitteln gilt es zwei Punkte zu berücksichtigen: Den geeigneten Umgang mit den Zubereitungen und die Auswahl von geeigneten Färbereihilfsmitteln.

Umgang mit den Einsatzstoffen

Beim Umgang und der Verwendung von Einsatzstoffen mit hoher Umwelttoxizität, wie sie Zubereitungen von Mottenschutzmitteln aufweisen, sind geeignete innerbetriebliche Verfahren zur Minimierung von Verlusten während des Transportes und beim Abfüllen notwendig. Die meisten der auf dem Markt erhältlichen Formulierungen sind selbstemulgierende Konzentrate, die im Folgenden als Konzentrat bezeichnet werden.

Beim Umgang mit den Konzentraten und deren Überführung in die Färbemaschinen sollten folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Behälter sollten nach Erhalt in einem auslaufsicheren Lagerraum untergebracht werden.
- Ein stoffspezifischer Notfallplan für die Feuerwehr und das Personal der Abwasserbehandlungsanlage sollte im Betrieb bereit liegen.
- Das Konzentrat sollte nur im Färbereilager von den Originalbehältern entnommen werden
- Automatische Dosierstationen, die das Verschütten der Chemikalien vermeiden und die Genauigkeit beim Dosieren erhöhen, sollten in Betracht gezogen werden.
- Das Konzentrat sollte in der Farbküche nicht vorverdünnt werden.
- Der Transport vom Färbereilager zum Ort der Anwendung sollte nur in dichtschließenden bruchfesten Behältnissen erfolgen.
- Das Konzentrat sollte nur bei laufender Färbung zudosiert werden; um Verluste durch ein Überlaufen der Flotte zu verhindern, sollte der Füllstand in der Färbemaschine bereits ausgeglichen sein.

Für den Umgang und die Verwendung der Konzentrate in semi-kontinuierlichen Prozessen sollten folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Die Konzentrate sollten in den Originalbehältern an einem auslaufsicheren Platz stoßgesichert gelagert werden.
- Das Konzentrat sollte direkt in das Behandlungsbad zudosiert werden – Stammansätze sollten nicht hergestellt werden.
- Das Dosieren sollte nicht manuell, sondern mit Pumpen erfolgen.

Auswahl von Färbereihilfsmitteln

Von einigen Färbereihilfsmitteln ist bekannt, dass sie die Aufnahme (bzw. den Ausziehgrad) der Insektenschutzmittel bei allen Färbeprozessen beeinflussen. So kann zum Beispiel die geeignete Auswahl von Egalisiermitteln und Reservierungsmitteln für Polyamid die Restkonzentrationen im Färbebad und in den Spülbädern in erheblicher Weise beeinflussen. Es ist bekannt, dass diese Effekte sowohl vom pH-Wert des Färbebades als auch von der Hilfsmittelkonzentration abhängen. Aus diesem Grund sollten die Färbereihilfsmittel hinsichtlich ihrer Retardereigenschaften überprüft werden. Wenn möglich, sollten Produkte, die das Aufziehen der Insektenschutzmittel stark behindern, ersetzt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Um die Emission an Insektenschutzmitteln durch ein Überlaufen des zu Beginn des Färbeprozesses noch konzentrierten Behandlungsbades zu minimieren, ist es wichtig, dass die Zugabe der Konzentrate zum richtigen Zeitpunkt erfolgt.
Durch die gezielte Auswahl von Färbereihilfsmitteln kann die Konzentration an Mottenschutzmitteln in den ausgezogenen Färbeflotten verringert werden.

Betriebsdaten

Es ist nur sehr schwer möglich, den Einfluss der oben beschriebenen Maßnahmen hinsichtlich eines geeigneten Umgangs mit den Einsatzstoffen auf die gesamte Abwassersituation zu beurteilen. Messungen an einzelnen Färbemaschinen zeigten jedoch, dass 10 bis 20 % der gesamten Emissionen durch Verschütten/Überlaufen verursacht werden.

Verlagerungseffekte

Was die vorgeschlagenen Maßnahmen zum Umgang und zur Verwendung der Einsatzstoffe anbelangt, sind Verlagerungseffekte aller Voraussicht nach nicht zu erwarten. Die Auswahl von alternativen Hilfsmitteln sollte vor dem Hintergrund einer gesamtökologischen Sichtweise erfolgen.

Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Verfahren können bei allen Anlagen zur Anwendung kommen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Ersatzprodukte für die Hilfsmittel mit gleichwertigem technischen Leistungsprofil nicht immer verfügbar sind.

Wirtschaftliche Aspekte

Einige der oben beschriebenen Maßnahmen verursachen nur geringe oder keine Kosten. Die Kosten für Dosiersysteme, die in der Färbeküche oder bei kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden können, werden auf 8000 –16000 EUR abgeschätzt.

Literatur

[32, ENco, 2001], [51, OSPAR, 1994], [50, OSPAR, 1997].

4.8.4.2 Prozessspezifische Modifikationen zur Minimierung der Emissionen von Aktivsubstanzen aus Insektenschutzmitteln, die bei der Garnherstellung auf Fasern appliziert werden, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn außer beim Flockefärben keinen Nassprozess durchlaufen

Abbildung 4.29 veranschaulicht das grundlegende Verfahren zur Anwendung von Mottenschutzmitteln, die bei Garnherstellung auf Fasern appliziert werden, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn nur beim Flockefärben einen Nassprozess durchlaufen. Beim herkömmlichen Verfahren werden das Färbebad und das Spülbad, die beide nicht ausgezogenes Mottenschutzmittel enthalten können, abgeleitet. Das Entwässern der Fasern erfolgt mit Zentrifugen oder an Quetschwalzen. Auch bei diesem Teilschritt ist ein Potenzial für Reste an Insektenschutzmitteln vorhanden.

Als mögliche Maßnahmen zur Verringerung der Emissionen von Mottenschutzmitteln durch Modifikation der Verfahren kommen in Frage:

- Saure Nachbehandlung und Wiederverwendung des Spülbades
- Teilbehandlung von Faseranteilen mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmitteln.

4.8.4.2.1 Saure Nachbehandlung und Wiederverwendung des Spülbades

Beschreibung

Das in Abbildung 4.29 beschriebene Verfahren setzt sich aus den folgenden Teilschritten zusammen:

1. Saure Nachbehandlung: Das Färbeverfahren wird durch eine saure Nachbehandlung, die nach dem Färbeprozess erfolgt, modifiziert. Die Herabsetzung des pH-Wertes im Färbebad (<4,0) erhöht die Aufnahme der Aktivsubstanzen des Mottenschutzmittels; damit verringern sich die in das Abwasser eingeleiteten Restmengen.
2. Wiederverwendung des Spülbades: Durch die Wiederverwendung des Spülbades kann verhindert werden, dass Restgehalte aus den Spülbädern eingeleitet werden. Diese Vorgehensweise ist allerdings nur zu verwirklichen, wenn die Maschine entladen werden kann ohne vorher das Behandlungsbad ablassen zu müssen. Auch mit Hilfe eines externen Vorratsbehälters, der die Spülflotte zwischen dem Ent- und Beladungsschritt aufnimmt, kann das Spülwasserrecyling realisiert werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Verringerung der Rückstände aus Färbeprozessen. Die Emissionen von Insektenschutzmitteln werden im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren um ca. 90 % verringert.

Das in der untenstehenden Tabelle aufgeführte Beispiel demonstriert die Effektivität des Verfahrens.

Herkunft des Abwasser	Geschätze Abwasser-menge [l/kg]	Rest-Permethringehalt [mg/kgFaser]		Erreichte Verringerung
		Herkömmlicher Prozess	Modifizierter Prozess (saure Nachbe-handlung mit Ameisensäure)	
Färbebad	10	1,5	0,17	
Spülbad	9	0,38	0,02	
Mechanische Wasser-entfernung	0,5	0,6	0,04	
Gesamter Prozess		2,48	0,23	90,7 %
Quelle: [32, ENco, 2001] Anmerkungen: Beispiel eines Färbeprozesses mit Metallkomplexfarbstoffen Verwendete Permethrinmenge: 60mg/kg				

Tabelle 4.37: Beispiel für die Emissionen bei der Applikation von Mottenschutzmittel auf Fasern, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn außer beim Flockefärben keinen weiteren Nassprozess durchlaufen

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das oben beschriebene Verfahren kann in allen Anlagen zur Anwendung kommen.

Es wird berichtet, dass dieses Verfahren die Qualität des gefärbten Produktes negativ beeinflussen kann [281, Belgium, 2002].

Wirtschaftliche Aspekte

Durch die Nachbehandlung verlängert sich der Färbeprozess um ca. 30 Minuten. Dadurch sinkt die Produktivität. Da das Färbebad für einen längeren Zeitraum auf Temperatur gehalten werden muss, steigt zudem der Gesamtenergieverbrauch.

Referenzanlagen

Es wird beschrieben, dass die saure Nachbehandlung in britischen Betrieben weit verbreitet ist. Einige Betriebe wenden das Verfahren in Kombination mit einem Spülwasser-Recycling an.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.8.4.2.2 Teilbehandlung von Faseranteilen mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmitteln

Beschreibung

Bei diesem Verfahren wird die Tatsache ausgenutzt, dass Mischungen von behandelten und unbehandelnden Fasern gegenüber Insektenfraß resistent sind, wenn der Gesamtgehalt an Insektenschutzmitteln in der Fasermischung ausreichend hoch ist. In der Praxis geht man so vor, dass nur ein bestimmter Faseranteil behandelt wird. Dazu wird in einem oder mehreren Färbebädern Mottenschutzmittel in erhöhter Menge zugegeben. Der andere Faseranteil erhält keine Behandlung. Das Mischen der Fasern erfolgt auf mechanischem Weg.

Das Verfahren kann bei der Herstellung von unifarbigen Garnen und Melange-Garnen zur Anwendung kommen. Das Verhältnis von unbehandelten zu behandelten Faseranteilen ist variabel. In der Regel erhalten jedoch zwischen 5 und 20 % der Fasern (bezogen auf das Gesamtfasergewicht) eine Behandlung.

Mit dieser Methode verringert sich die Anzahl der Färbungen, die in Gegenwart von Mottenschutzmitteln ausgeführt werden. Die höheren Anwendungskonzentrationen können jedoch ohne weitere Maßnahmen im Vergleich zur Behandlung mit normalen Anwendungskonzentrationen zu höheren Emissionen führen. Aus der industriellen Praxis heraus wurde erkannt, dass Betriebe, die dieses Verfahren in größerem Ausmaß anwenden, nicht ohne gezielte Methoden zum Färbebadrecycling auskommen. Nur so können entsprechende Abwasserkonzentration eingehalten werden.

Darüber hinaus ist es notwendig, das Färbebad und das Spülbad wiederzuverwenden. Dies hat zur Folge, dass entsprechende Umbauten an den Maschinen notwendig werden. Unter anderem müssen die Abläufe an den Maschinen umgebaut werden und Vorratsbehälter aufgestellt werden. Um den Eintrag von Farbstoffen zu minimieren, kann eine Überprüfung des Färbeverfahrens und der Farbstoff-/Hilfsmittel-Palette notwendig werden.

Wichtigster ereichter Umweltnutzen

Wenn die entsprechenden Anlagen im Einsatz sind und nur ein Anteil von 5 % der gesamten Fasermischungen mit Insektenschutzmittel behandelt wird, kann ein großer Umweltnutzen erreicht werden. Es kann abgeschätzt werden, dass bei dieser Verfahrensführung die Abwasseremissionen auf Werte von weniger als 0,2 mg Aktivsubstanz/kg Faser gesenkt werden können, was bei einem Anteil von 5 % an behandelten Fasern in der Fasermischung einem spezifischen Wert von 0,01 mg Aktivsubstanz/kg Spinngarn entspricht.

Verlagerungseffekte

Vergleicht man das modifizierte Verfahren mit dem herkömmlichen Prozess sind Verlagerungseffekte voraussichtlich nicht zu erwarten.
Wie oben bereits beschrieben, führt das Verfahren ohne weitere Maßnahmen, was die Färbemaschinen und das Abwasserrecycling betrifft, zu keiner Emissionsverminderung von Insektenschutzmitteln.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann, wenn es in größerem Ausmaß angewandt werden soll, nur mit speziell dafür gebauten Anlagen betrieben werden und ist damit für die Mehrzahl der Färbereien nicht geeignet.

Wirtschaftliche Aspekte

Man kann davon ausgehen, dass wenn die entsprechenden Anlagenteile vom Betrieb selbst hergestellt werden, Kosten in Höhe von über 130000 EUR entstehen.

Referenzanlagen

Es ist eine Anlage in Großbritannien bekannt. Angaben zur Auslegung und Betriebsweise der Anlage waren nicht verfügbar.

Literatur

[32, ENco, 2001]

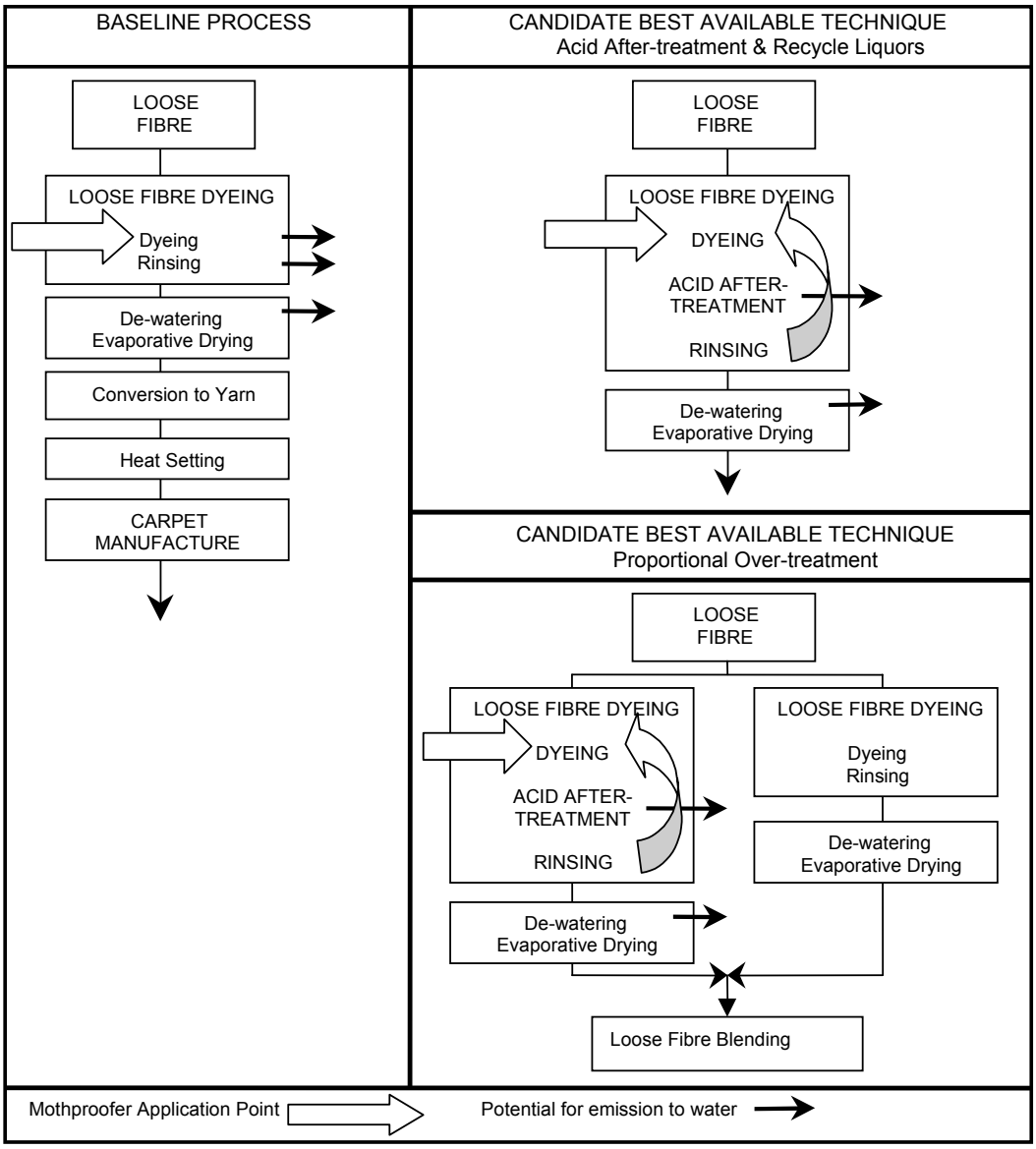


Abbildung 4.29: Verfahrensschema zur Applikation von Mottenschutzmitteln bei der Herstellung von Garnen, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn nur beim Flockefärben einen Nassprozess durchlaufen
[32, ENco, 2001]
acid aftertreatment = saure Nachbehandlung; baseline process = herkömmliches Verfahren; candidate best available technique = Verfahren, das als bestverfügbare Technik in Frage kommt; carpet manufacture = Teppichherstellung; conversion to yarn = Spinnprozess; de-watering = mechanisches Entwässern; dyeing = Färben; evaporate drying = thermisches Trocknen; heat-setting = Thermofixieren; loose fibre = Faserflocke; loose fibre blending = Mischen der Fasern; loose fibre dyeing = Färbung in der Flocke; mothproofer application point = Ort der Anwendung des Mottenschutzmittels; potential for emission to water = Abwasseremissionen sind möglich; proportional over-treatment = Teilbehandlung von Faseranteilen mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmitteln; recycle liquors = Flottenrückgewinnung; rinsing = Spülen;

4.8.4.3 Prozessspezifische Modifikationen zur Minimierung der Emissionen von Aktivsubstanzen aus Insektenschutzmitteln bei der Anwendung auf Garnen, die in der Flocke gefärbt und im Garn vorbehandelt werden

Abbildung 4.30 veranschaulicht das herkömmliche Verfahren zur Anwendung von Mottenschutzmitteln auf Fasern, die bei der Garnherstellung in der Flocke gefärbt und in Garnform vorbehandelt werden. Beim herkömmlichen Verfahren werden die Mottenschutzmittel in der Flockefärberei appliziert. Die Fasern werden dann zum Garn versponnen und anschließend vorbehandelt (gewaschen), um Schmutz und Schmälzmittel zu entfernen.

Emissionen der Mottenschutzmittel entstehen beim Färben und Spülen der Fasern in der Flocke und in der Garnvorbehandlungsstufe, bei der die Mottenschutzmittel zum Teil von der Faser entfernt werden und sich in den Waschbädern aufkonzentrieren.

Abbildung 4.30 zeigt auf, dass zur Verringerung der Emissionen an Mottenschutzmitteln drei verschiedene Wege eingeschlagen werden können:

- Verfahren A: Das Mottenschutzmittel wird dem letzten Bad in der Garnvorbehandlung zugesetzt – die herkömmliche bereits vorhandene maschinelle Ausstattung kann verwendet werden, Emissionen beim Flockefärben werden vermieden.
- Verfahren B: Die Behandlung mit Mottenschutzmitteln erfolgt in speziellen Aggregaten, die mit sehr niedrigen Flottenvolumina arbeiten – Emissionen beim Flockefärben werden vermieden; Emissionen, die bei der herkömmlichen apparativen Ausstattung in der Vorbehandlung entstehen, werden vermindert.
- Verfahren C: Das Mottenschutzmittel wird über ein Schaumauftragsverfahren direkt auf den Teppichflor aufgebracht – die Apparatur ist in sich abgeschlossen und kann ohne Abwasseranfall betrieben werden.

4.8.4.3.1 Verfahren A: Das Mottenschutzmittel wird dem letzten Bad in der Garnvorbehandlung zugesetzt – die herkömmliche bereits vorhandene maschinelle Ausstattung kann verwendet werden; Emissionen beim Flockefärben werden vermieden

Beschreibung

Das Mottenschutzmittel wird dem letzten Bad in der Garnfärbung zugesetzt. Damit entfällt der Behandlungsschritt während der Flockefärbung.

Die Flottenmenge bei herkömmlichen Apparaten zur Garnvorbehandlung beträgt typischerweise zwischen 1200 und 2000 Liter. Das Mottenschutzmittel-Konzentrat wird der Waschflotte proportional zur entsprechenden Warenmenge zugesetzt. Um die Adsorption der Aktivsubstanz zu fördern, wird die Behandlungsflotte sauer gestellt. Auch die Säuremenge orientiert sich an der behandelten Garnmenge. Die Waschflotte wird abgeleitet, wenn sie für eine Wiederverwendung zu hoch belastet ist.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Es wird im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren, bei dem das Mottenschutzmittel bei der Flockefärbung aufgebracht wird, eine Verringerung des Eintrags der Aktivsubstanz in das Abwasser erreicht. Das Emissionsverminderungs-Potenzial hängt davon ab, wie viel Garn behandelt werden kann, bevor die Waschflotte aufgrund zu starker Belastung nicht mehr zu verwenden ist. 92 mg Aktivsubstanz/kg Garn werden von einem Betrieb, der dieses Verfahren anwendet, als typisch betrachtet (*Allanach und Madden, Proceedings of the 9th International Wool Textile Research Conference Vol. 1, 182 -190 (1995*).

Betriebsdaten

Das Verfahren war in Großbritannien bis zur Einführung der Umweltstandards für Oberflächengewässer zu Beginn der 90er Jahre weit verbreitet. Strenge Auflagen für die Ableitung von Abwässern, die Mottenschutzmittel enthalten, folgten. Die Betriebe wichen auf alternative Verfahren (zum Beispiel die unten aufgeführten Verfahren B oder C) aus. Unter diesem Gesichtspunkt kann das oben beschriebene Verfahren nicht mehr als bestverfügbare Technik zur Applikation von Wollschutzmitteln bei der Garnvorbehandlung angesehen werden.

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann mit allen bestehenden Apparaten zur Garnvorbehandlung erfolgen. Im Normalfall sind 4 Behandlungssequenzen notwendig, um die Vorwäsche, das Spülen und die Mottenschutzausrüstung erfolgreich durchführen zu können.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.8.4.3.2 Verfahren B: Behandlung mit Mottenschutzmitteln erfolgt in speziell entwickelten Aggregaten, die mit sehr niedrigen Flottenvolumina arbeiten; Flotten werden aufbereitet und wiederverwertet

Beschreibung

Um viele der Unzulänglichkeiten des Verfahrens A zu beheben, wurden spezielle Anlagen entwickelt. Dieses Verfahren kommt mit einer geringen spezifischen Wassermenge aus, was zur Folge hat, dass zum einen das Abwasser weniger belastet ist und zum anderen eine Wiederverwertung der Flotten nach deren Aufarbeitung ermöglicht wird. Über elektronische Komponenten wird die Emission an Mottenschutzmitteln sowie die Mottenschutzauflage und der pH-Wert gemessen und geregelt. Maschinen dieses Typs werden als “mini-bowl”, “low volume bowl” oder “EnviroProof” bezeichnet.

Mit Anlagen des oben beschriebenen Typs sind verschiedene Betriebsweisen möglich:

- Zwischenlagerung der Flotten zwischen zwei Partien – Ablassen der Flotten, wenn diese verunreinigt sind
- Zwischenlagerung der Flotten und adsorptive Reinigung der Flotten, um das Ablassen zu vermeiden

Bei einer Weiterentwicklung des Verfahrens wird das Abwasser, das bei der mechanischen Entwässerung anfällt, mit Alkali bei hoher Temperatur behandelt. Dieses Verfahren kann auf alle Insektenschutzmittel, die auf synthetischen Pyrethroiden aufgebaut sind und bei erhöhter Temperatur rasch hydrolysieren, übertragen werden. Die entstehenden Abbauprodukte wirken im Vergleich zu den Ausgangsprodukten um einige Größenordnungen weniger toxisch auf wirbellose Lebewesen *(Hill, I. R. Pesticide Science. 1989, 27,429-465*) und können damit sicher zusammen mit Abwasser aus anderen Teilströmen abgeleitet werden. Dieses Verfahren wurde auch auf die Behandlung von Waschflotten, die so stark verunreinigt sind, dass sie mit dem adsorptiven Verfahren nicht aufgearbeitet werden können, angepasst.

Bei einer weiteren Variante des Verfahrens wird das Abwasser aus der mechanischen Entwässerung von anderen Abwässern abgetrennt und den Färbebädern zugesetzt. In der Regel werden dunkle Färbungen für diesen Zweck herangezogen. So werden Farbtonverschiebungen, die in dem Teilstrom aus der mechanischen Entwässerung enthalten sind, vermieden. Bis zu max. 10 bis 20 % des Färbebades können mit diesem Teilstrom ersetzt werden. Die in dem Teilstrom aus der mechanischen Entwässerung vorhandenen Aktivsubstanzen verhalten sich ähnlich wie in der ursprünglichen Zubereitung und werden unter den heißen und sauren Bedingungen auf der Faser adsorbiert. Die bei diesem Verfahren entstehenden Restkonzentrationen sind in einer ähnlichen Größenordnung wie bei der Applikation des Insektenschutzmittels im Färbebad.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Durch die speziell für diesen Zweck konstruierten Aggregate können Emissionen bei der Flockefärbung vermieden und die Emissionen im Vergleich zum Verfahren A minimiert werden.

Allanach und Madden *Proceedings of the 9th International Wool Textile Research Conference Vol. 1, 182 -190 (1995*) quantifizierten die Permethrinverluste für eine Anlage, die 22 bzw. 92 Tonnen Teppichgarn produzieren. Beide der oben erwähnten Betriebsweisen wurden bewertet (1. Ableitung der verunreinigten Flotte; 2. Adsorptive Reinigung der Flotte, um das Ablassen zu vermeiden).

Der Permethrinverlust belief sich auf 0,97 mg/kg, wenn das einfache Verfahren ohne Flottenaufbereitung durchgeführt wurde bzw. 0,23 mg/kg für das Verfahren, beim dem die Flotte vollständig aufgearbeitet und wiederverwertet wird. In beiden Fällen stiegen die Emissionen erheblich an, wenn das behandelte Garn vor der thermischen Trocknung mechanisch entwässert wurde.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten

Anwendbarkeit

Alle kontinuierlich arbeitenden Garnvorbehandlungsmaschinen können nachgerüstet werden. Das Verfahren wurde auf Behandlung von Strangware und Endlosgarn abgestimmt.

Wirtschaftliche Aspekte

Sowohl Eigenbauten als auch auf dem Markt erhältliche Systeme sind bekannt. Bei der auf dem Markt erhältlichen Version (EnviroProof) wird eine bestehende Waschstraße im Normalfall mit allen Mess- und Regeleinrichtungen, die zum automatischen Dosieren und zum Flottenmanagement notwendig sind, nachgerüstet. Darüber hinaus wird die letzte Quetschwalze am bestehenden Aggregat modernisiert. Die Investitionskosten liegen in einer Größenordnung von 185000 Euro. Das System zur Chemikaliendosierung ist in der Lage die Auflagenmenge sehr genau einzustellen. Dadurch kann, ohne dass der Insektenschutzeffekt geschmälert wird, die Auflagenmenge im Normalfall reduziert werden. Die Höhe der Einsparungen variiert von Betrieb zu Betrieb; eine Einsparung von 50 % ist jedoch nicht unüblich. Dies entspricht einer Kosteneinsparung von ca. 7,0 Euro/Tonne behandeltem Garn.

Die Ausrüstung für die innerbetriebliche Alkali-Behandlung des Abwassers aus der mechanischen Entwässerung und von hochbelasteten Flotten wird meist im Eigenbau hergestellt. So können die räumlichen Verhältnisse des Betriebes am besten genutzt werden. In Abhängigkeit von der Komplexizität der Systeme ist mit Kosten von über 7000 Euro zu rechnen. Die Behandlungskosten liegen ohne Berücksichtigung der Energiekosten in einem Bereich von 1,4 Euro/m^3.

Referenzanlagen

Eine große Anzahl von britischen Betrieben arbeitet bei der Mottenschutzbehandlung von Endlosgarnen und Garnen in Strangform mit dem oben beschriebenen Verfahren und den damit verbundenen Maßnahmen für das Flotten-Management. Weitere Anlagen, die in ähnlicher Weise arbeiten, sind in Europa und Neuseeland in Betrieb.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.8.4.3.3 Verfahren C: Applikation von Insektenschutzmitteln auf den Teppichflor über ein Schaumauftragsverfahren

Beschreibung

Abbildung 4.30 zeigt, dass dieses Verfahren nicht bei der Garnherstellung erfolgt. In diesem Fall wird das Insektenschutzmittel im Zuge der Rückenbeschichtung oder Latexbeschichtung direkt auf die Polseite der Teppichware aufgebracht. Mit für diesen Zweck eigens entwickelten Apparaturen zur Erzeugung eines dichten Schaumes, dem das Insektenschutzmittel im Betrieb zugesetzt wird, erfolgt über Auftragseinheiten mit einer bestimmten Profilstruktur der Schaumauftrag auf die Teppichware. Das Verfahren arbeitet kontinuierlich und kann simultan zur Rückenbeschichtung/Latexbeschichtung erfolgen. Der Schaum wird auf Abruf in einem geschlossenen System erzeugt; Reinigungswasser wird aufgefangen und beim nächsten Ansatz wiederverwendet. Abwasseremissionen entstehen nicht. Damit die Behandlung effizient ist, müssen die Aktivsubstanzen in das Innere der Polstruktur eindringen. Die Poldichte, Dichte des Schaumes und die Schaumstruktur beeinflussen das Eindringverhalten. Technische Aspekte des Verfahrens beschreiben Allanach und Greenwood *(Proceedings of the 9th International wool Textile Research Conference Vol.3,325-332, 1995)*

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Wenn das zur Reinigung benötigte Wasser zurückgeführt wird, arbeitet das System abwasserfrei. Damit wird der Eintrag von Mottenschutzmitteln in den Wasserpfad vermieden.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das Verfahren beruht auf dem direkten Auftrag von Mottenschutzmitteln auf die Polseite der Teppichware und ist aus diesem Grund nur für Betriebe geeignet, die auch die Teppichherstellung ausführen. Lohnveredlungsbetriebe und Spinnereien von Verkaufsgarn können das Verfahren nicht anwenden. Die praktische empirische Erfahrung lehrt, dass bei dicht getufteter oder gewebter Ware der Schaum nur schwer in das Innere der Polstruktur eindringt. Der Schaumauftrag kann zudem bei einigen Polstrukturen zu unakzeptablen Veränderungen der Oberflächeneigenschaften führen. Um einen ausreichenden Schutz gegen Insektenfraß zu garantieren, muss eine im Vergleich zum Auftrag auf Garnen höhere Auflagenmenge appliziert werden. Über den Schaum wird Feuchtigkeit auf die Teppichware aufgetragen, was einen Trocknungsschritt nach sich zieht. Aus diesem Grund muss die Trocknerkapazität über die bestehende Kapazität zum Vulkanisieren/Kondensieren der Latex- oder Rückenbeschichtung hinaus erhöht werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Speziell für dieses Verfahren entwickelte Aggregate, die die benötigte Auflagemenge bei gleichzeitig niedrigem Feuchteeintrag sicherstellen, sind notwendig. Zum Zeitpunkt der Berichterstattung war nur ein Verfahren, das komplett für den Auftrag von Mottenschutzmitteln geeignet ist, auf dem Markt erhältlich. Die maschinelle Ausstattung kann in eine bestehende Linie zur Teppichveredlung eingebaut werden, wenn es die räumlichen Verhältnisse erlauben. Es entstehen dabei Kosten in Höhe von ca. 160000 Euro. In Abhängigkeit der Konstruktion des Teppichbodens kann es notwendig werden, dass zusätzliche Trocknerkapazität installiert werden muss. Alternativ kann auch die Teppichveredlung mit einer geringeren Warengeschwindigkeit betrieben werden. Da eine höhere Auftragsmenge notwendig ist, verdoppeln sich die Chemikalienkosten im Vergleich zur Mottenschutzausrüstung in Nassprozessen bei der Garnveredlung.

Referenzanlagen

Das Verfahren wird von einer Reihe von britischen Betrieben und auch europaweit angewandt.

Literatur

[32, ENco, 2001]

Übersetzung der Abbildung 4.30 auf Seite 390:
baseline process = herkömmliches Verfahren;
backcoating = Rückenbeschichtung;
bowl = Waschabteil;
candidate best available technique = Verfahren, das als bestverfügbare Technik in Frage kommt;
carpet finishing = Teppichveredlung;
carpet manufacture = Teppichherstellung;
conversion to yarn = Spinnprozess;
de-watering = mechanisches Entwässern;
curing = Vulkanisation;
dyeing = Färben;
evaporate drying = thermisches Trocknen;
foam application = Schaumauftragsverfahren;
heat-setting = Thermofixieren;
in-plant treatment = innerbetriebliche Behandlung;
latexing = Beschichten mit Latex;
loose fibre = Faserflocke;
loose fibre blending = Mischen der Fasern;
loose fibre dyeing = Färbung in der Flocke;
low volume application = Verfahren zur Verringerung der Flottenvolumina;
mothproofer application point = Ort der Anwendung des Mottenschutzmittels;
potential for emission to water = Abwasseremissionen sind möglich;
proportional over-treatment = Teilbehandlung von Faseranteilen mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmitteln;
recycle liquors = Flottenrückgewinnung;
rinsing = Spülen;
winding onto cone = Aufspulen auf Konusspulen;
yarn scouring = Garn-Vorbehandlung

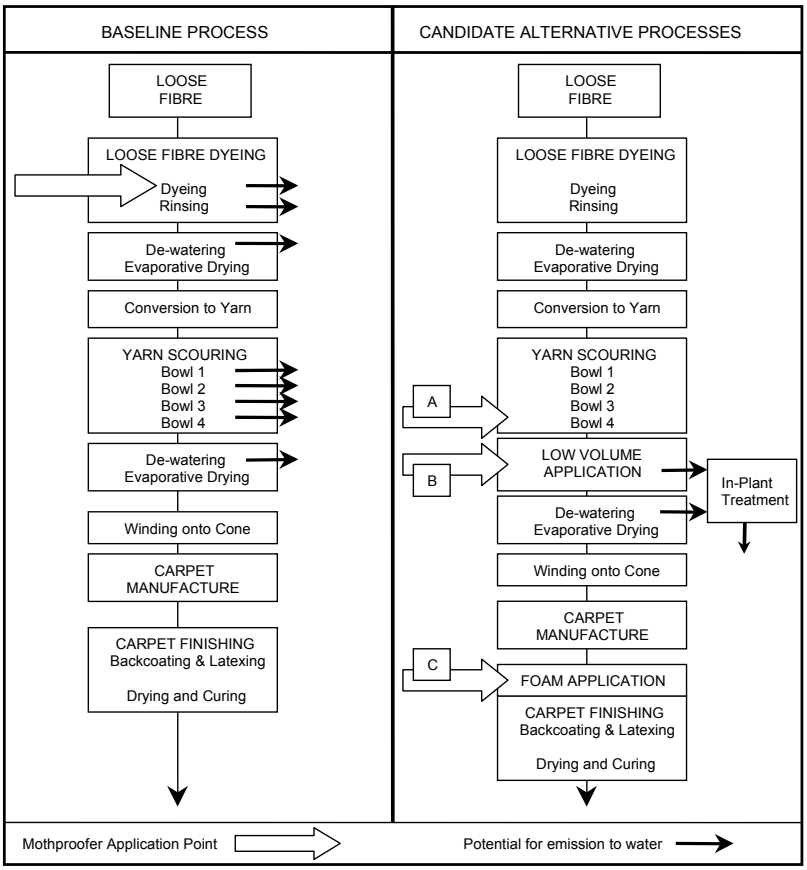


Abbildung 4.30: Verfahrensschema für die Applikation von Mottenschutzmitteln auf Fasern, die bei der Garnherstellung in der Flocke gefärbt und in Garnform vorbehandelt werden.
[32, ENco, 2001]

4.8.4.4 Prozessspezifische Modifikationen zur Minimierung der Emissionen von Aktivsubstanzen aus Insektenschutzmitteln bei der Anwendung auf Garnen, bei denen die Fasern als Garn vorbehandelt und gefärbt werden

Abbildung 4.31 veranschaulicht die herkömmliche Vorgehensweise zur Anwendung von Mottenschutzmitteln bei Fasern, die im Garn vorbehandelt und gefärbt werden. Bei diesem Verfahren erfolgt die Mottenschutzbehandlung während des Färbeprozesses. Die benötigte Hilfsmittelmenge wird vor Beginn des Färbeprozesses dem Färbebad zugesetzt.

Mit steigender Temperatur des Färbebades wird die Aktivsubstanz zunehmend an den Fasern adsorbiert. Im Adsorptionsgleichgewicht sind mehr als 98 % der Aktivsubstanz auf der Faser adsorbiert. Die Restkonzentration der Aktivsubstanz in der ausgezogenen Färbeflotte hängt von den Färbebedingungen ab. Saure Färbebedingungen (<pH 4) führen zu den geringsten Restkonzentrationen. Wird die Färbung unter eher neutralen Bedingungen durchgeführt, wie zum Beispiel im Falle von Metallkomplexfarbstoffen, so resultieren höhere Restkonzentrationen.

Dem Färbeprozess kann ein Spülprozess folgen, bei dem ebenfalls Restmengen von Aktivsubstanz entstehen. Beim herkömmlichen Verfahren werden diese beiden Flotten in das betriebliche Abwasser-Ausgleichsbecken abgeleitet. Auch die bei der mechanischen Entwässerung abgequetschte Flüssigkeit kann Spuren von Aktivsubstanz enthalten.

Die Emissionen beim herkömmlichen Verfahren hängen von einer Reihe von untereinander abhängigen Variablen ab, da sich nahezu jede einzelne Färbung unterschiedlich verhält. Für den praktischen Einsatz kann der pH-Wert als wichtigste Stellgröße betrachtet werden. In Abhängigkeit des pH-Wertes können für eine

Vielzahl an Färbungen die folgenden Emissionsniveaus erreicht werden*(Enco Environmental Network, unveröffentlicht)*:
Färbung bei einem pH <4 0,1 – 0,4 mg/kg Garn
Färbung bei einem pH pH >4 2,0 – 7,0 mg/kg Garn

Bei Betrachtung der Abbildung 4.31 wird deutlich, dass zur Minimierung der Emission an Mottenschutzmitteln vier verschiedene Alternativen zur herkömmlichen Methode in Frage kommen (Nummern 1 – 4). Zwei dieser Alternativen, das kontinuierliche Verfahren, das mit einer verringerten spezifischen Wassermenge auskommt (Verfahren 2), und das Schaumauftragsverfahren (Verfahren 4) wurden bereits im oben aufgeführten Abschnitt 4.8.4.3 beschrieben. Die zwei Alternativen, die nur bei Fasern angewendet werden können, die im Garn vorbehandelt und gefärbt werden (Verfahren 1 und Verfahren 3), sind weiter unten beschrieben.

4.8.4.4.1 Verfahren 1: Nachbehandlung unter sauren Prozessbedingungen

Beschreibung

Bei diesem Verfahren wird das Mottenschutzmittel in einem zusätzlichen Bad nach der Färbung im Sinne einer Nachbehandlung durchgeführt. Dem Behandlungsbad wird ein Spülbad nachgeschaltet. Um optimale Bedingungen für das Ausziehen des Mottenschutzmittels zu gewährleisten, wird das Nachbehandlungsbad sauer gestellt.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die Behandlung wird ohne Substanzen, die das Aufziehen behindern und bei einem für die Adsorption der Mottenschutzmittel optimierten pH-Wert durchgeführt. Die Restmengen an Aktivsubstanz liegen typischerweise zwischen 0,1 und 0,4 mg/kg.

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.
Anwendbarkeit

In vielen Färbereien wird das Färben von Wolle und Wollmischungen unter einer Vielzahl von Färbebedingungen ausgeführt. Die Bedingungen hängen von der Farbstoffauswahl, die sich an dem Anforderungsprofil für das Endprodukt ausrichtet, ab. Dieses Verfahren eignet sich für die Mottenschutzausrüstung von Garnen, die unter Bedingungen gefärbt werden, die hinsichtlich des Ausziehgrades der Mottenschutztmittel nicht optimiert sind. In der Praxis bedeutet dies, dass das Verfahren zur Mottenschutzausrüstung bei pH-Werten, die höher als 5 sind, zur Anwendung kommt.

Wirtschaftliche Aspekte

Das Verfahren erfordert ein zusätzliches Nachbehandlungsbad mit einer Flottenmenge, die dem Färbebad entspricht. In Abhängigkeit von der Konstruktion des Aggregates und der Beladung der Maschinen, liegt der Wasserverbrauch in einem Bereich zwischen 15 und 25 m^3/Tonne. Darüber hinaus wird zusätzliche Energie zum Aufheizen des Nachbehandlungsbades benötigt; die Prozesszeit wird verlängert.

Referenzanlagen

Das Verfahren wird in einem Betrieb in Großbritannien angewandt. Emissionen, die ohne das Verfahren unakzeptabel hoch angesiedelt wären, können minimiert werden.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.8.4.4.2 Verfahren 2: Semi-kontinuierliches Verfahren mit verringertem Flottenvolumen

Beschreibung

Das grundsätzliche Prinzip des Verfahrens ist in Abschnitt 4.8.4.3 beschrieben. Für die Ausrüstung von Garnen, die in Strangform gefärbt werden, kann dieselbe Ausrüstung wie beim Flockefärben zum Einsatz kommen. In diesem Fall ist ein Aggregat erforderlich, das aus der Auftragseinheit, die mit einem verringertem Flottenvolumen arbeitet, und einem Quetschwerk, besteht. Alternativ hierzu kann auch das Vorschubaggregat einer bestehenden Maschine so umgebaut werden, dass es sich für Garnstränge eignet. Dieses Aggregat wird dann zwischen dem Warenauslauf der Waschstraße und der Auftragseinheit für das Insektenschutzmittel installiert.

Bei diesem Verfahren kann die Behandlungsflotte durch Restfarbstoffe aus der vorhergehenden Färbepartie verunreinigt sein, was ein erhebliches Problem darstellt. Es müssen aus diesem Grund Farbstoffe mit einer guten Nassechtheit verwendet werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Siehe vorhergehender Abschnitt (Verfahren B).

Anwendbarkeit

Das Verfahren kann angewandt werden, wenn in der Garnfärberei Farbstoffe mit guten Nassechtheiten eingesetzt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe vorhergender Abschnitt (Verfahren B).

Referenzanlagen

Es ist ein Betrieb bekannt, der die Mottenschutzausrüstung nach diesem Verfahren durchführt. Weitere Angaben waren nicht verfügbar.

Literatur

[32, ENco, 2001]

4.8.4.4.3 Verfahren 3: Applikation von Mottenschutzmittel in einer umgebauten Zentrifuge

Beschreibung

Dieses Verfahren beruht auf einer umgebauten Zentrifuge. Die Zentrifugalkraft wird ausgenutzt, um die Flotte, die über einen zentrisch angebrachten Sprühkopf in die Zentrifuge eingebracht wird, auf das rotierende Garn zu verteilen. Die Flotte, die aus der Zentrifuge austritt, wird entweder aufgefangen und wiederverwertet oder getrennt von den anderen Abwasser-Teilströmen abgeleitet und behandelt, um die Aktivsubstanz abzubauen. Das Verfahren wird bei Allanach vollständig beschrieben *(Proceedings of the 8th International Wool Textile Research Conference, Vol.4, 568-576,1990)*.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Eintrag von Mottenschutzmittel-Rückständen in das Abwasser wird verringert.

Anwendbarkeit

Das Verfahren erfordert den Umbau einer Zentrifuge und des Ablaufs der Zentrifugen sowie eine Anlage zur Behandlung des Abwassers. Die Behandlung kann entweder über alkalische Hydrolyse oder physikalische Trennverfahren erfolgen. Beim ursprünglichen System war die Behandlung mit einer erhitzten Flotte vorgesehen. Auf diese Weise konnte das Aufnahmevermögen für das Mottenschutzmittel gesteigert werden. Zudem wurde die Behandlungsflotte wiederverwertet. Eine Anlage, die mit diesem Verfahrensprinzip arbeitet,

war jedoch nie in industriellem Maßstab in Betrieb. Varianten des Verfahrens wurden jedoch genutzt. Das Recycling der Flotte von Partie zu Partie ist schwierig zu verwirklichen, da Farbtonverschiebungen auftreten können. Das Verfahren ist daher nicht allgemein anwendbar und wurde aus diesem Grund von der Industrie nur in beschränktem Ausmaß übernommen.

Wirtschaftliche Aspekte

Auf dem Markt sind keine Anlagen verfügbar. Die Kosten für den Umbau in Eigenregie inklusive der notwendigen zusätzlichen Anlagenteile werden auf ca. 30000 Euro geschätzt.

Referenzanlagen

Es ist ein britischer Betrieb bekannt, der nach einer Variante des beschriebenen Verfahrens arbeitet. Weitere Angaben standen nicht zur Verfügung.

Literatur
[32, ENco, 2001]

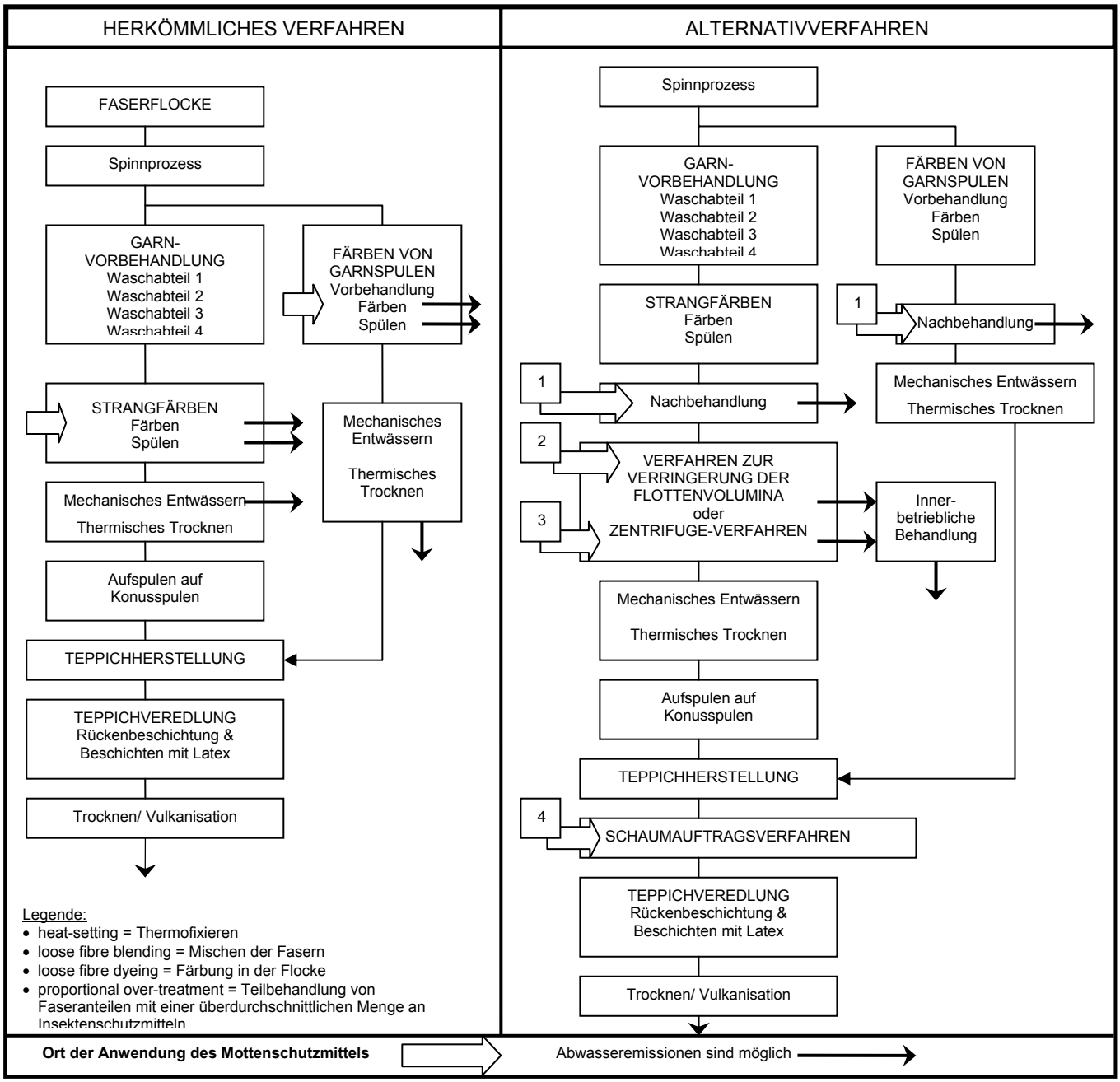


Abbildung 4.31: Verfahrensschema für die Applikation von Mottenschutzmitteln auf Fasern, die als Garn vorbehandelt und gefärbt werden [32, ENco, 2001]

4.9 Waschprozesse

4.9.1 Wasser- und Energieeinsparung beim Waschen und Spülen in Ausziehverfahren

Beschreibung

Wasch- und Spülprozesse sind zwei der häufigsten Arbeitsschritte in der Textilindustrie. Die Verbesserung der Wascheffizienz kann zu bedeutenden Einsparungen im Wasser- und Energieverbrauch führen.

Das Waschen und Spülen erfolgt bei Ausziehprozessen nach den folgenden Verfahren:
- Chargenweises Spülen
- Überlaufspülen

Beim Überlaufspülen wird der Maschine Frischwasser zugeführt und gleichzeitig Wasser über einen Überlauf, der im Bereich der normalen Füllhöhe angebracht ist, abgelassen. Das Verfahren eignet sich zur Entfernung von Schäumen, die auf eine schlechte Wasserqualität, oder Chemikalien aus einer mangelhaften Vorbehandlung zurückzuführen sind. Allerdings ist diese Methode, insbesondere bei Maschinen mit einem großen Flottenverhältnis, hinsichtlich des Wasserverbrauchs unwirtschaftlich.

Im Folgenden werden bessere Methoden vorgestellt:

A) Chargenweises Waschen/Spülen [205, M. Bradbury, 2000]

Hinsichtlich des Wasserverbrauchs ist das chargenweise Verfahren wirtschaftlicher. Das Auswaschen wird in diesem Fall durch sukzessives Befüllen, Waschen/Spülen und Ablassen erreicht. Unter den vielen Faktoren, die bei diesem Prozess eine Rolle spielen, ist vor allem der Einfluss des Flottenverhältnisses und der Spüldauer auf die Wascheffizienz, die nach der untenstehenden Gleichung errechnet werden kann, wichtig.

$C_n = C_v \times R/FV$

C_n = Konzentration des gelösten Stoffes im nachfolgenden Spülbad
C_v = Konzentration des gelösten Stoffes im vorhergehenden Spülbad
R = Rückhaltevermögen (Verschleppungspotenzial) des Substrates (l/kg)
FV = Flottenverhältnis (l/kg).

Über die Gleichung wird deutlich, dass um dieselbe Verdünnung zu erreichen, bei kleineren Flottenverhältnissen mehr Spülschritte notwendig sind, aber weniger Wasser benötigt wird. Das folgende Beispiel für eine Baumwoll-Reaktivfärbung zeigt dies deutlich auf. Betrachtet man ein ausgezogenes Färbebad, das 60 g/l Elektrolyt enthält, so erreicht man bei einem Rückhaltevermögen des Substrates von 3 l/kg (R) und einem Flottenverhältnis von 1:15 (FV), im nachfolgenden Spülbad nach einem Ablassen/Befüll-Zyklus eine Elektrolytkonzentration C_n von 12 g/l. Bei zwei Ablassen/Befüll-Zyklen werden 2,4 g/l erreicht. Auf der anderen Seite nimmt bei einem Flottenverhältnis von 1:7, C_n für einen Spülschritt bzw. zwei Spülvorgänge einen Wert von 26 g/l bzw. 11 g/l an.

Außerdem hält das Substrat in der Maschine einen großen Anteil des vorhergehenden Bades zurück, was durch den Parameter R (Rückhaltevermögen) ausgedrückt wird. Dies kann durch geeignetes Ablassen (erhöhte Ablasszeiten) oder, wie es bei einigen Färbemaschinen (Spulenfärbung, Flockefärbung) üblich ist, durch den Einsatz von Druckluft oder einer Vakuumabsaugung zwischen den Waschschritten erfolgen.

Die hauptsächlichen Nachteile des herkömmlichen chargenweisen Spülens sind:
- die längeren Produktionszeiten, die sich in einer geringeren Produktivität niederschlagen
- die thermische Schockbelastung, die das Substrat beim ersten Spülschritt erleidet
- die Schaumablagerungen auf dem Substrat zwischen den Spülschritten, wenn die Flotte abgelassen wird. Dadurch können sich die bereits entfernten Chemikalien oder Verunreinigungen wieder auf der Oberfläche des Textilmaterials ablagern, was verstärkt der Fall ist, wenn die Maschine mit Kaltwasser wiederbefüllt wird.

Bei modernen Maschinen konnten alle der genannten Nachteile behoben werden.

Um die Prozesszeit im Vergleich zum herkömmlichen Überlaufspülen zu verringern, werden die Maschinen mit besonderen zeitsparenden Einrichtungen (Schnellbefüllung und Schnellablass, kombiniertes Ablassen und Kühlen, beheizte Warmwasser-Vorratsbehälter mit einem Volumen, das dem Badvolumen der Färbemaschine entspricht, etc.) ausgestattet.

Die thermische Belastung beim ersten Spülschritt kann vermieden werden, wenn das *"kombinierte Kühlen- und Spülen*"-System zur Anwendung kommt. Dieses System ist wiederum für neue Maschinen typisch. Ein gleichzeitiges Abkühlen und Spülen der zu behandelnden Ware wird ermöglicht. Nachdem das Frischwasser durch einen in die Maschine integrierten oder externen hocheffizienten Plattenwärmetauscher vorgeheizt wurde, wird es durch die Jet-/Overflow-Düse zugeführt. Das verunreinigte Abwasser wird anschließend abgelassen.

Schaumablagerungen auf dem Substrat begrenzen die Einsatzmöglichkeiten des chargenweisen Spülens. Aus diesem Grund werden Ausziehfärbemaschinen so konstruiert, dass entweder "chargenweises Spülen" oder "intelligentes Spülen" möglich ist. Die letztgenannte untenstehend beschriebene Methode entspricht einem geregelten Überlaufspülen das als erster Spülschritt vor einem Wechsel zum chargenweisen Spülen erfolgen kann.

B) Systeme zum "intelligenten Spülen" [205, M. Bradbury, 2000]

Beim "intelligenten" Spülen müssen Kurzflottenmaschinen eingesetzt werden. Zum Spülen wird Frischwasser der Maschine zugesetzt, das Ablassen erfolgt durch einen Überlauf, der im unteren Bereich der Maschine angebracht ist. Zusätzlich wird der Volumenstrom des Frischwasserzulaufs in die Maschine so geregelt, dass er dem ablaufenden Volumenstrom über den auf niedrigem Niveau befindlichen Überlauf entspricht. Aufgrund des geringeren Volumens der in der Maschine zirkulierenden Flotte entsteht ein größerer Verdünnungseffekt im Vergleich zum herkömmlichen Überlaufspülen. Das Verfahren ist besonders effizient, wenn Heißwasser zum Spülen eingesetzt wird. Dies kann durch kombiniertes Kühlen und Spülen in effektiver Weise erfolgen; dabei wird, wie weiter oben beschrieben, die zu behandelnde Ware gleichzeitig abgekühlt und gespült.

Die Endkonzentration des gelösten Stoffes am Ende des Spülprozesses wird in diesem Fall nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$C_e = C_s \times \exp\text{-}(Q\ t/V_B)$

C_e = Endkonzentration des gelösten Stoffes
C_s = Startkonzentration des gelösten Stoffes
Q = Volumenstrom des Frischwasserzulaufs (l/min)
t = Spüldauer (min)
V_B = Volumen des Bades (l).

Das Flottenverhältnis ist ein bestimmender Faktor,: um denselben Verdünnungseffekt bei demselben Volumenstrom im Zulauf zu erreichen, ist eine umso längere Spüldauer (und deshalb auch ein größerer Wasserverbrauch) erforderlich je größer das Flottenvolumen ist. Auch der Volumenstrom Q beeinflusst die Wascheffizienz in bedeutendem Ausmaß. Wenn der Volumenstrom verringert wird, erreicht man denselben Endpunkt nur nach einer längeren Spüldauer; der Wasserverbrauch verbleibt in diesem Fall allerdings unverändert.

Durch Messsysteme kann das Erreichen des Endpunktes bestimmt werden. Es ist zum Beispiel (wenn Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden) über die on-line-Bestimmung der Leitfähigkeit und einer voreingestellten Salzkonzentration die den Endpunkt definiert, oder über Kolorimeter möglich, dass nur bis zu einem optimierten Zeitpunkt gespült wird.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Das chargenweise Spülen und das intelligente Spülen arbeiten beide hinsichtlich des Wasserverbrauchs gegenüber dem herkömmliche Überlaufspülen effizienter.

Was das chargenweise Verfahren anbelangt, kann durch den Ersatz des Überlaufspülens durch 2-4 "Ablass/Befüll"-Zyklen der Wasserverbrauch um 50 – 75 % gesenkt werden.

Mit dem verringerten Wasserverbrauch geht ein verringerter Energieverbrauch einher, da beim Spülen meist Heiß- und Warmwasser benötigt werden. Zusätzlich kann durch das kombinierte Kühlen und Spülen Energie eingespart werden.

Ein grundlegender Unterschied im Vergleich zum herkömmlichen Überlaufspülen ist die Tatsache, dass beim "intelligenten Spülen" und beim chargenweisen Spülen die konzentrierte ausgezogene Farbflotte von den Spülwässern getrennt gehalten werden kann. Diese können damit wiederverwertet oder zumindest getrennt behandelt werden; zudem kann die Energie zurückgewonnen werden.

Betriebsdaten

Wie bei allen Verbesserungen zur Produktivitätssteigerung sollte durch eine umfassende Überprüfung und evtl. eine Aufrüstung der vorhandenen Einrichtungen sichergestellt werden, dass die Vorteile der neuen Ausstattung vollständig ausgeschöpft werden [205, M. Bradbury, 2000].

Verlagerungseffekte

Es sind voraussichtlich keine zu erwarten.

Anwendbarkeit

Das chargenweise Spülen kann generell bei bestehenden Betrieben und Neuanlagen zur Anwendung kommen. Das Verfahren erreicht jedoch eine bessere Effizienz, wenn Kurzflottenmaschinen, die mit den neuesten Einrichtungen zur Verkürzung von Prozesszeiten (Schnellablass und Schnellbefüllung, kombiniertes Kühlen und Spülen, beheizte Warmwasser-Vorratsbehälter mit einem Volumen, das dem Badvolumen der Färbemaschine entspricht, etc.) ausgestattet sind.

Das Konzept des intelligenten Spülens wurde speziell für die Problemlösung beim Spülen von Flächengebilden entwickelt.

Sowohl das "intelligente Spülen" als auch das "Schnell-Ablass/Befüll"-System sind mittlerweile für fast alle neuen Jets und Overflow-Maschinen verfügbar [288, MCS, 2002].

Das gilt auch für Systeme zum "kombinierten Abkühlen und Spülen". Die meisten der neuen Färbemaschinen haben Systeme (z.B. Pufferbehälter mit integrierten Wärmetauschern, die eine ausreichende Größe haben um den Bedarf für das gesamte benötigte Flottenvolumen der Maschinen zur Verfügung zu stellen), sodass ein gleichzeitiges Abkühlen und Spülen erfolgen kann.

Wirtschaftliche Aspekte

"Intelligentes Spülen" und "Schnell-Ablass/Befüll"-Systeme bieten ein breites Verbesserungspotenzial und zwar nicht nur hinsichtlich des effizienten Wasser- und Energieeinsatzes sondern, auch in Bezug auf die Verkürzung der Produktionszyklen und damit einer Verringerung der Produktionskosten.

Die herkömmliche chargenweise Spülmethode ist zwar sehr einfach einzuführen (z.B. muss nicht in neue Maschinen investiert werden); kürzere Produktionszeiten und damit eine Produktivitätssteigerung können jedoch nicht erzielt werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Verkürzung der Produktionszyklen (Produktivitätssteigerung), die ohne zusätzliche Nacharbeiten erreicht wird, ist der Hauptgrund dieses Verfahren anzuwenden.

Referenzanlagen

Weltweit viele Betriebe.

Literatur

[205, M. Bradbury, 2000], [176, VITO, 2001], [288, MCS, 2002].

4.9.2 Wasser- und Energieeinsparung beim kontinuierlichen Waschen und Spülen

Beschreibung

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt wurde, sind die meisten Veredlungsschritte mit Wasch- und Spülschritten verbunden. Bei Kontinueverfahren, insbesondere beim Nachwaschen von gefärbter und bedruckter Ware, wird mehr Wasser verbraucht als bei den Färbe- und Druckprozessen selbst.

Durch die Steigerung der Wascheffizienz können Wasser- und Energieeinsparungen erreicht werden. Beträchtliche Verbesserungen können oftmals auch schon durch einfache nicht aufwändige Verfahren (verantwortungsvolle Betriebsführung) erreicht werden.

A) Durchflussmessung

In der Praxis wird in den Betrieben der Wasserverbrauch selten gemessen und kontrolliert. Jeder Textilbetrieb sollte Wasseruhren an den einzelnen Maschinen installieren, den Wasserverbrauch aufzeichnen und Verbesserungsmaßnahmen bewerten. Nach der Installation von einfachen, kostengünstigen Wasseruhren an Waschmaschinen konnte in der industriellen Praxis eine bedeutende Verringerung des Wasserverbrauchs erreicht werden [167, Comm., 2000]. Über eine systematische Vorgehensweise kann der optimale Durchfluss, der für die gewünschte Produktqualität notwendig ist, festgelegt werden.

Durch automatische Schließventile, bei denen der Wasserdurchfluss mit dem Hauptantrieb des Aggregates gekoppelt ist, können beträchtliche Wasser- und Energieeinsparungen erreicht werden, indem bei einem Maschinenstopp die Wasserzufuhr geschlossen wird. Wird der Zufluss manuell geregelt, kann es sein, dass der Wasserzulauf erst nach einem 30-minütigen Maschinenstopp geschlossen wird [146, Energy Efficiency Office UK, 1997].

B) Steigerung der Wascheffizienz

Die Wascheffizienz wird von vielen Faktoren beeinflusst (z.B. Temperatur, Verweilzeit, Austauschrate, Flotte/Substrat etc.). Die Verfahren, die in modernen Waschmaschinen zum Einsatz kommen, hängen von der Art der zu waschenden Flächengebilde ab, z.B. leichte oder schwere Gewebe, etc.. Zwei grundsätzliche Strategien/Prinzipien kommen in modernen Waschmaschinen zur Anwendung: Das Gegenstromprinzip und die Reduzierung von Verschleppungen von einem Waschabteil zum anderen.

Bei Waschmaschinen, die nach dem *Gegenstromprinzip* arbeiten, wird das am wenigsten belastete Wasser aus dem letzten Waschbad in dem diesem Waschabteil vorgeschalteten Waschabteil wieder verwendet. Dieses Prinzip wird bis zum ersten Waschabteil, dessen Waschflotte abgeleitet wird, fortgesetzt. Das Prinzip ist relativ einfach und kostengünstig und kann für Waschprozesse nach dem Entschlichten, Abkochen, Bleichen Färben oder bei der Drucknachwäsche eingesetzt werden. [11, US EPA, 1995].

Ein Waschsystem mit interner Gegenstromführung und Wasserrecycling ist bei der vertikalen Gegenstromwaschmaschine verwirklicht. Im Kreislauf geführtes Wasser wird auf die Ware gesprüht, die Ware wird mit Quetschwalzen abgequetscht, das verunreinigte Wasser gelangt in einen Pumpensumpf und wird nach einem Filtrationsschritt wieder eingesetzt. Diese Konstruktion ermöglicht hocheffiziente Wäschen bei gleichzeitig geringem Wasserverbrauch. Der Energieverbrauch sinkt, weil weniger Wasser erhitzt werden muss. [11, US EPA, 1995].

Die Verringerung von Verschleppungen von einem Abteil in das andere ist ein weiterer wichtiger Faktor. Wasser (das Verunreinigungen enthält), das nicht entfernt wird, wird in den nächsten Teilschritt verschleppt und trägt zu einer ungenügenden Wascheffizienz bei. Eine ausreichende Extraktion zwischen den Waschschritten ist unbedingt notwendig. Quetschwalzen oder effizientere Vakuum-Saugbalken sind bei Kontinuewaschmaschinen in Gebrauch, um Verschleppungen zu vermindern [11, US EPA, 1995].

Waschabteile mit integrierter Vakuumabsaugung und Wascheinrichtungen zur Drucknachwäsche, die es durch die Kombination von aufeinander folgenden Sprüheinrichtungen und Vakuum-Saugbalken ermöglichen, dass die Ware nicht durch ein Bad geführt werden muss, sind kommerziell erhältlich [11, US EPA, 1995].

C) Installation von Wärmetauschern

Die Installation von Wärmetauschern an Kontinuewaschmaschinen ist eine einfache aber effektive Methode. Da der Volumenstrom des Wasserzulaufs dem des Ablaufs entspricht, müssen keine Puffertanks errichtet werden. Das Abwasser von diesen Maschinen kann mit faserförmigem Material verunreinigt sein. Deshalb ist es wichtig Wärmetauscher zu installieren, die für diese Schmutzlasten geeignet sind (z.B. selbstreinigende Elemente) [146, Energy Efficiency Office UK, 1997].

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Alle beschriebenen Maßnahmen tragen zu einer Verringerung des Gesamtverbrauchs an Wasser und Energie bei. Um den vollen Nutzen aus der fortschrittlichen Waschmaschinentechnik ziehen zu können, ist es von wesentlicher Bedeutung, dass auch die mit geringerem Aufwand verbundenen Maßnahmen eingeführt werden.

Betriebsdaten

In der untenstehenden Tabelle sind die geringstmöglich erreichbaren Wasserverbräuche bei der Wäsche von Baumwolle und Viskose-Gewebe und deren Mischungen mit synthetischen Fasern aufgeführt. Die Werte für die verschiedenen Prozesse sind additiv zu verstehen, sie wurden von Maschinbauunternehmen mitgeteilt und durch einige Textilveredlungsbetriebe bestätigt.

Es muss betont werden, dass das erreichbare Leistungsprofil von dem Ausmaß abhängt, in dem die sich ergänzenden Maßnahmen eingeführt werden. Wenn der Wasserverbrauch auf niedrigem Niveau liegen soll, kann dies nur durch die Kombination von sich synergistisch ergänzenden Maßnahmen, die in der Vorbehandlung beginnen und sich durch die ganze Prozesskette durchziehen, erfolgen (z.B. Minimalauftragsverfahren beim Schlichtprozess, Auswahl von Farbstoffen mit guten Auswascheigenschaften, etc.).

	Wasserverbrauch [l/kg]	
	Gesamt	**davon Heißwasser**
Vorbehandlungsprozesse		
Waschen zur Entschlichtung	3 - 4	3 – 4
Waschen nach alkalischem Abkochen	4 - 5	4 – 5
Waschen nach dem Bleichen	4 - 5	4 – 5
Waschen nach Kaltbleiche	4 - 6	4 – 6
Waschen nach der Mercerisation - Auswaschen von NaOH - Neutralisation ohne Trocknen - Neutralisation und Trocknen	 4 - 5 (heiss) 1 - 2 (kalt) 1 - 2 (warm)	 4 - 5 keine Daten verfügbar <1
Waschen nach dem Färben		
Reaktivfarbstoffe	10 - 15	4 – 8
Küpenfarbstoffe	8 - 12	3 – 7
Schwefelfarbstoffe	18 - 20	8 – 10
Naphtolfarbstoffe	12 - 16	4 – 8
Drucknachwäsche		
Reaktivfarbstoffe	15 - 20	12 – 16
Küpenfarbstoffe	12 - 16	4 – 8
Naphtolfarbstoffe	14 - 18	6 – 10
Dispersionsfarbstoffe	12 - 16	4 – 8
Quelle: [179, UBA, 2001]		

Tabelle 4.38: Geringst mögliche spezifische Wasserverbräuche bei der Kontinuewäsche von Breitware (Gewebe) aus Baumwolle, Viskose und deren Mischungen mit Synthesefasern

Verlagerungseffekte

Intensive und effiziente Waschverfahren mit einem geringen Wasserverbrauch erfordern mechanische Wascheinrichtungen wie zum Beispiel Sprühen und Absaugen. Dadurch kann ein etwas höherer Energieverbrauch entstehen. Dies wird jedoch weitestgehend durch die Energieeinsparungen, die durch den Einbau von Wärmetauschern (siehe oben) erzielt werden können, kompensiert. [179, UBA, 2001].

Anwendbarkeit

Um das Leistungsprofil von hocheffizienten Waschmaschinen zu erreichen, muss in neue Aggregate investiert werden. Mit wenig aufwändigen Maßnahmen wie zum Beispiel Durchflussmessern, automatischen Ventile etc. können jedoch auch gewisse Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch erzielt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Detaillierte Angaben waren nicht erhältlich. Die Kosten für eine kontinuierliche Vorbehandlungslinie für Baumwollgewebe mit IVU-Kapazität, die durch eine Kombination verschiedener technischer Optimierungsmaßnahmen einen minimalen Wasserverbrauch erlaubt (9 l/kg Gesamtverbrauch, einschließlich Abgasbehandlung zur Geruchsbeseitigung und Flusenfiltration) liegen in einer Größenordnung von 2,5 Millionen EUR [247, Comm., 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Hauptgründe, die für die Einführung der genannten Verfahren sprechen, sind die steigenden Kosten für die Wasserversorgung und die Abwasserbehandlung und die Absicht die Produktivität zu steigern (im Falle von neuen hocheffizienten Waschmaschinen).

Referenzanlagen

Viele Betriebe.

Literatur

[167, Comm., 2000], [179, UBA, 2001], [11, US EPA, 1995], [146, Energy Efficiency Office UK, 1997]

4.9.3 Geschlossene Kreisläufe bei Anlagen zur chemischen Reinigung (Lösemittelreinigung) von Flächengebilden

Beschreibung

Kontinuierlich arbeitende chemische Reinigungsanlagen sind seit Ende 1960 bekannt. Aufgrund der Vorteile von organischen Lösemitteln gegenüber Wasser bei der Lösung technischer und qualitativer Probleme bezüglich der Reinigung von Flächengebilden werden Anlagen zur chemischen Reinigung in verschiedenen Produktionsbereichen der Textilveredlungsindustrie seit über 30 Jahren eingesetzt.

Die spezifische Wärmekapazität von PER (das bevorzugt verwendete Lösemittel) beträgt ungefähr 1/5 des Wertes für Wasser, die zur Verdampfung benötigte latente Wärme ist zehnmal geringer. Dadurch wird bei der Verwendung von PER der gesamte Wärmebedarf für die Verdampfung um ca. 90 % gesenkt. Dies ermöglicht eine sehr viel schnellere und kostengünstigere Verdampfung. Erhebliche Energieeinsparungen und eine deutliche Verkürzung der Prozesszeit beim Trocknen sind die Folge.

Die geringere Oberflächenspannung von PER führt zu einer schnelleren und tieferen Imprägnierung der Fasern. Dadurch verlaufen alle Reinigungs- und Veredlungsschritte vollständiger und gleichmäßiger.

Nichtsdestotrotz erfordert die Anwendung von PER außergewöhnliche Vorsichtsmaßnahmen und hochentwickelte Verfahren, um das Risiko einer Gefährdung der Umwelt und des Menschen zu minimieren.

Im Folgenden werden die Leistungsmerkmale der neuen Generation von Anlagen zur chemischen Reinigung mit herkömmlichen Anlagen verglichen.

Eine Anlage, die um 1970 gebaut wurde, besteht aus den folgenden Komponenten (siehe untenstehende Schemazeichnung):
S. Waschgruppe
D. Trocknergruppe
C. Kühlzone

Lösemittelrückgewinnungssystem:
LR Lösemittelrückgewinnung/Schlammentsorgung (1: Destillation, 2: Kondensation, 3: Wasserabtrennung, 4: Lösemitteltank)
GR Lösemittelrückgewinnung aus dem Abgas (5: Aktivkohlefilter im offenen Kreislauf)

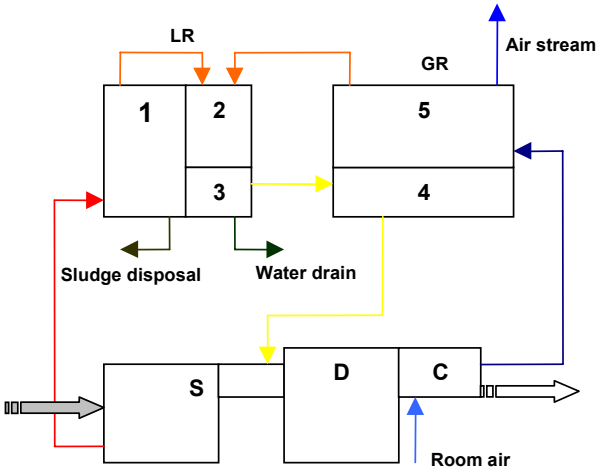


Abbildung 4.32: Grundsätzliche Auslegung von herkömmlichen Anlagen zur chemischen Reinigung [197, Comm., 2001]
air stream = Abgasstrom; room air = Raumluft; sludge disposal = Schlammentsorgung

Eine typische moderne Anlage, wie sie in der untenstehenden Abbildung dargestellt ist, besteht aus den folgenden Komponenten:

S. Waschgruppe
D. Trocknergruppe
C. Kühlzone

Lösemittelrückgewinnungssystem:
LR Lösemittelrückgewinnung/Schlammentsorgung (1: Hauptdestillation, 2: Schlammdestillation, 3: Kondensation, 4: Wasserabtrennung, 5: Lösemitteltank)
GR Lösemittelrückgewinnung aus dem Abgas (6: im geschlossenen Kreislauf gefahrene Aktivkohlefilter)
W. Wasserbehandlung:
WD Dekantereinheit
WS Luftstrippen
WA Aktivkohleadsorption

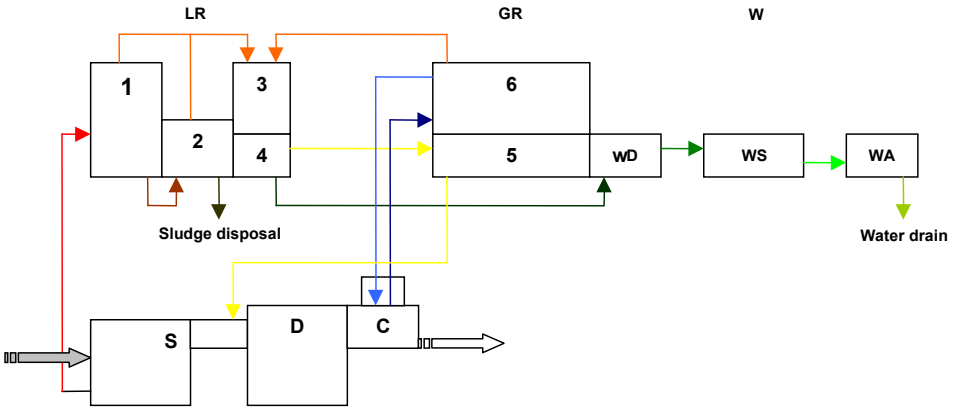


Abbildung 4.33: Grundsätzliche Auslegung einer modernen Anlage zur chemischen Reinigung [197, Comm., 2001]
sludge disposal = Schlammentsorgung; water drain = Wasserablass

Die nachfolgend beschriebenen Lösungswege zu den wichtigsten Emissions- und Schadstoffproblemen wurden im Rahmen der neuen Anlagenentwicklung entwickelt:

Abgasemissionen in die freie Atmosphäre

Problem
Bei Aktivkohlefiltern, die zur Abreinigung des Luftstromes im offenen Kreislauf gefahren werden, gelangen in Abhängigkeit der Anlagengröße bei einer Lösemittelkonzentration im Bereich von 500 - 600 mg/m^3 zwischen 500 und 1000 g PER/h ins Abgas.

Lösung
Bei neuen Anlagen arbeiten die Aktivkohlefilter in einem geschlossenen Kreislauf. Auf den Abgaskamin wird verzichtet, die gereinigte Luft wird nun zur Desodorierungs/Kühlzone der Anlage zurückgeführt. Dadurch wird verhindert, dass Abgas aus der Anlage austreten kann.

Darüber hinaus konnten mit den geschlossenen Kreislaufsystemen auch leistungsfähigere Abdichtungen im Bereich des Wareneintritts und –austritts entwickelt werden, was zu einer Verbesserung der Arbeitsplatzsituation führt.

Wasseremissionen

Problem
Das so genannte Trennwasser, das bei der Lösemittelrückgewinnung mit einem durchschnittlichen Volumenstrom von 0,5 m³/h und einer PER-Konzentration zwischen 150 und 250 g/m³ anfällt, verursacht eine PER-Emission im Bereich von 75 - 125 g/h. Dieses Abwasser wird direkt in den Abwasserkanal eingeleitet (worstcase-Fall) oder einer zentralen Abwasserbehandlung zugeführt. Da das Lösemittel nicht biologisch abbaubar ist, wenn es in den Wasserpfad gelangt, kommt es zur Akkumulation und einem Verbleib in der Umwelt.

Lösung
Es ist nunmehr ein Anlagenbauteil verfügbar, über das der Großteil des in PER gelösten Wassers über zwei Verfahrensschritte vorbehandelt, extrahiert und zurückgewonnen werden kann:
1. Strippen über ein Luftstripp-Verfahren
2. Adsorption über Aktivkohlefilter, die in bestimmten Zeitabständen ausgewechselt werden und wiederbefüllt werden können.

Dabei wird wiederum der geschlossene Aktivkohlekreislauf genutzt, um den mit Lösemittel beladenen Luftstrom aus der ersten Stufe abzureinigen und das Lösemittel zurückzugewinnen.

Mit dem System sind Rest-PER-Konzentrationen im abgeleiteten Abwasser von höchstens 1 mg/l zu erreichen (Massenstrom max. 0,5 g/h PER).

Zur innerbetrieblichen Abwasserreinigung bei den sehr geringen Abwasservolumenströmen von max. 0,5 m^3/h eignen sich AOP-Verfahren, (Fortschrittlicher Oxidationsprozess; z.B. die Fentons Reaktion) [281, Belgium, 2002].

Abgesehen von dem oben genannten Kontaktwasser entsteht bei alten und neuen Anlagen kein weiteres Abwasser.

Abfall

Problem
Der hohe Wassergehalt von über 5 Gewichtsprozent und die Restkonzentration an PER im Schlamm führt dazu, dass eine innerbetriebliche Abfallbehandlung kaum möglich ist und die meisten Entsorgungsbetriebe diesen Schlamm nicht annehmen. Wird der Schlamm deponiert, wird der Boden oder das Grundwasser kontaminiert; das PER kann zudem mit dem Deponiegas emittiert werden. Die Deponie-Richtlinie 99/31/EU der EG verhindert in der Zukunft, dass dieses Material deponiert werden kann.

Lösung
Durch die komplette Neuentwicklung der Haupt-Destillationsstufe (Anlagentyp mit “Zwangsumlauf”) und durch Neuentwicklungen bei der Schlammdestillations-Einheit (Dünnschichtverdampfer) kann ein Rest-PER-Gehalt im Schlamm von weit weniger als 10000 mg/kg (1 %) erreicht werden. Es wird ein trockener, fester Schlamm erzeugt. Dadurch vermindern sich die Probleme und Kosten bei der Entsorgung.

Arbeitsplatzumgebung

Problem
Das Lösemittel verbleibt durch Absorption auf den Fasern. Restkonzentrationen von 0,1 – 1,0 % sind üblich. Es ist schwierig, die Lösemittel-Emissionen in die Arbeitsplatzumgebung zu verhindern. Auch die Abgasqualität bei Trocknungs- und Fixierprozessen wird beeinflusst.

Lösung
Die Abdichtungen am Warenein- und Warenauslauf wurden neu konstruiert, sodass weniger PER in die Außenluft gelangt. Der Schutz der Umwelt und des Menschen konnte damit stark verbessert. Die typische Luftkonzentration am Arbeitsplatz (zeitliches Mittel) ist nunmehr nicht höher als 50 mg/m^3.

Insgesamt gesehen konnte der Gesamt-Lösemittelverbrauch von 3 – 5 % (bezogen auf das Textilgewicht) bei herkömmlichen Anlagen auf 0,8 – 1,5 % gesenkt werden. Von weiteren Verbesserungen in der nahen Zukunft ist auszugehen.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Umweltnutzen bei der chemischen Reinigung ist durch die folgenden Punkte gegeben:

- Verminderung des Wasser- und Energieverbrauchs (die Ware wird der Anlage trocken zugeführt und verlässt sie im trockenen Zustand; der Wärmebedarf zur Verdampfung des Lösemittels ist im Vergleich zu Wasser geringer)
- Verminderung des Hilfmittelverbrauchs (z.B. Tenside, die als Waschmittel, Emulgatoren etc. eingesetzt werden). Eine große Menge an Hilfsmitteln muss bei schwierig zu entfernenden Präparationsmitteln wie zum Beispiel Silikonölen, die sich auf Elasthanfasern befinden, eingesetzt werden. Die komplette Entfernung ist durch eine wässrige Wäsche nicht möglich. Dadurch werden die zurückbleibenden Präparationsmittel in den nachfolgenden thermischen Schritten freigesetzt und gelangen in das Abgas der Spannrahmen
- Verringerung der organischen Last, die zur Abwasserbehandlungsanlage abgeleitet wird (die Verunreinigungen werden in konzentrierter Form als Schlamm entsorgt).

Verlagerungseffekte

Halogenierte organische Lösemittel sind biologisch nicht abbaubare und persistente Substanzen. Nicht erkannte Verluste aufgrund von Leckagen oder über die Filter der Wascheinheit und die textile Ware etc. können zu diffusen Emissionen führen, die Ursache für Grundwasser- und Bodenverunreinigungen darstellen. In Großbritannien wurde die kommunale Wasserversorgung von Grundwasser, das auf diesem Grund kontaminiert war, eingestellt. Ausgleichszahlungen können die Wirtschaftlichkeit des Betriebes stark beinträchtigen.

Darüber hinaus besitzen Textilien, die mit Perchlorethylen behandelt wurden das Potenzial dieses in späteren thermischen Behandlungsschritten freizusetzen. In direkt beheizten Spannrahmen können polychlorierte Dibenzodioxine und -furane entstehen. In Deutschland ist es verboten an direkt beheizten Spannrahmen oder ähnlichen Aggregaten mit PER vorgereinigte Ware zu behandeln. Hohe Emissionen an PER im Abgas (0,1 – 0,8 g PER/kg Textil und Massenströme bis zu 0,3 kg PER/h) wurden bei einigen Anlagen beobachtet. Dies führt zu Grenzwertüberschreitungen [280, Germany, 2002].

Um das Problem der Lösemittelrückhaltung durch die textile Ware zu beheben, sind zur Zeit Studien und Versuche in Arbeit, die den Lösemittelgehalt durch eine abschließende Behandlung unter Hitze und Dampf verringern sollen. Es scheint wahrscheinlich, dass die Lösemittel zu über 90 % vom Textil entfernt werden können.

Anwendbarkeit

Die chemische Reinigung von Textilgut kann in allen Fällen angewandt werden, bei denen das Lösemittel (PER) im Vergleich zu Wasser eine erhöhtes Lösevermögen für hydrophobe Substanzen aufweist. Unter der Voraussetzung, dass keine hydrophilen (wasserlöslichen) Substanzen, wie zum Beispiel Schlichtemittel vorhanden sind, eignet sich das Verfahren als Vorbehandlungsschritt für stuhlrohe Ware.

In der Hauptsache wird die Lösemittelreinigung bei Maschenware aus synthetischen Fasern eingesetzt.

Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Vorbehandlung von elastischer Maschenware (Elasthanmischungen), da die Präparationsmittel der Elasthanfasern auf Basis von Silikonölen effizient entfernt werden und gleichzeitig ein optimales Schrumpfverhalten erreicht wird. Aufgrund dieser Eigenschaften wird die Lösemittelreinigung oft auch auf Baumwolle/Elasthan-Mischungen ausgeweitet.

Vorausgesetzt, dass Schlichtemittel nicht vorhanden sind, können auch stuhlrohe Wollgewebe (rohweiß oder garngefärbt; Kamm- oder Streichgarn) chemisch gereinigt werden.

Die in jüngster Zeit vermehrt verarbeiteten Materialien aus Wolle/Elasthan-Fasermischungen (Elasthan/Wolle-Mischungen und Wolle/Polyester-Mischungen) benötigen nach dem Färbeschritt eine Nachbehandlung über eine chemische Reinigung. Damit können die geforderten Farbechtheiten gewährleistet werden.

Insbesondere bei Wolltuchen kann die chemische Reinigung mit dem in wässriger Phase erfolgenden Karbonisieren in einem Einstufen-Verfahren kombiniert werden (siehe Abschnitt 2.6.2.1).

Wirtschaftliche Aspekte

In den folgenden Tabellen wird versucht die wirtschaftlichen Gesichtspunkte der chemischen Reinigung abzuschätzen. Das Verfahren zur chemischen Reinigung wird mit einem entsprechenden wässrigen Verfahren, das bei gleicher Produktionsgeschwindigkeit eine vergleichbare Produktqualität erzeugt, verglichen.

Zwei Flächengebilde mit derselben Faserzusammensetzung aber unterschiedlicher Konstruktion (Gewebe und Maschenware) wurden ausgewählt. Es wurde ein mittleres Laufmetergewicht von (240 g/m) gewählt, was bei beiden Systemen einer stündlichen Produktionsmenge von ca. 0,8 Tonnen bei einer Warengeschwindigkeit von 55 Meter/Minute gleichkommt.

Da beide Maschinen eine nominelle Produktionskapazität von max. 1 Tonne/Stunde aufweisen, basiert der Vergleich auf einer Auslastung von 80 % an beiden Anlagen.

Beide Systeme arbeiten mit einer Wasch- und Trocknungsstufe, allerdings:

- wird beim wässrigen Prozess der Trocknungsschritt auch zum Fixieren genutzt
- wird beim Verfahren zur chemischen Reinigung das mit einer integrierten Trocknungsstufe ausgestattet ist, das Thermofixieren in einem gesonderten Teilschritt ausgeführt

Die Verbrauchsdaten wurden den technischen Spezifikationen der Anlagenhersteller entnommen (die Angaben zur chemischen Reinigung stammen von Sperotto Rimar Spa; die Daten zur Waschmaschine und zum Spannrahmen entsprechen Angaben der Santex AG).

Verbrauch/h		Wässriges System			Lösemittelsystem		
Betriebsmittel	Einheit	Wasch-maschine	Spann-rahmen	Gesamt	Lösemittel-reinigung	Spann-rahmen	Gesamt
Arbeitszeit	h	1	1	2	1	1	2
Elektrizität	KW/h	94	158	252	81	158	239
Dampf	MJ/h	2160	6669	8860	2282	4867	7149
Wasserversorgung	kg/h	950	2940	3890	1000	2130	3130
Abwasser	m^3/h	8		8	23 (1)		23(1)
Waschmittel	m^3/h	8		8			
PER	kg/h	16		16			
Schlamm	kg/h				8		8
Gesamt	kg/h				16		16
Quelle: [197, Comm., 2001] (1) Kühlwasser kann vollkommen zurückgewonnen werden (40 – 45 ºC)							

Tabelle 4.39: Verbrauchsdaten: wässriges System und Lösemittelsystem

Betriebskosten/h		Wässriges System			Lösemittelsystem		
Betriebsmittel	EUR Einheit	Wasch-maschine	Spann-rahmen	Gesamt	Lösemittel-reinigung	Spann-rahmen	Gesamt
Arbeitskosten	16/h	16,00	16,00	32,00	16,00	16,00	32,00
Elektrizität	0,10/kWh	9,40	15,80	25,20	8,10	15,80	23,90
Dampf	0,03/kg	28,50	88,20	116,70	30,00	63,90	93,90
Wasserversorgung	0,30/m^3	2,40		2,40	6,90		6,90
Abwasser	0,78/m^3	6,24		6,24			
Waschmittel	1,55/kg	24,80		24,80			
PER	0,40/kg				3,20		3,20
Schlamm	0,78/kg				12,48		12,48
Gesamt	EUR/h	87,34	120,00	207,34	76,68	95,70	172,38
Quelle: [197, Comm., 2001]							

Tabelle 4.40: Kosten pro Betriebsstunde: wässrige Systeme und Lösemittelsystem

Die Daten zum Verbrauch an thermischer Energie wurden auf Basis der entsprechenden Wärmekapazitäten errechnet und als Dampfverbrauch ausgedrückt. Auf diese Weise konnten die Kosten einfacher ermittelt werden.

Der Waschmittelverbrauch beim wässrigen Verfahren und der PER-Verbrauch bei der chemischen Reinigung wurden als “Chemikalien”-Verbrauch definiert.

Die Abwasserreinigung, die beim wässrigen Verfahren notwendig ist, kann in erster Näherung mit der Schlammentsorgung, die bei der chemischen Reinigung anfällt, gleichgesetzt werden.

Wie bereits erwähnt, wird Frischwasser bei der chemischen Reinigung nur als Kühlwasser benötigt. Es kann vollständig zurückgewonnen werden und ist nicht kontaminiert. Der Wiedereinsatz in der Färberei oder – nach Kühlung - in der Anlage zur chemischen Reinigung selbst ist möglich.

Die spezifischen Kosten basieren auf den in Italien gegenwärtig üblichen Preisen, sie können sich jedoch mit der Zeit ändern und sind auch von der Art des Textils abhängig. Zur Berechnung können auch die jeweiligen betriebstypischen Preise angesetzt werden.

Die Kosten für die Schlammentsorgung können durch die folgenden Einsparungen kompensiert werden:
- Wärmeenergie (Dampf)
- Wasserkosten (Wasserversorgung + Abwasserreinigung)
- Chemikalien (Waschmittel bzw. PER)

Insgesamt kann durch die chemische Reinigung eine Einsparung von 17 % erzielt werden. Dies entspricht einer Einsparung von 35 EUR/Produktionsstunde.

Die hohen Investitionskosten sind teilweise ein Hindernis. Allerdings sind insbesondere bei mittleren bis großen Betrieben mit einer Produktionskapazität von mindestens 3000 t/a sehr kurze Amortisationszeiten, die im Normalfall 2 - 3 Jahre nicht übersteigen, zu erreichen [197, Comm., 2001].

Referenzanlagen

Es wird geschätzt, dass zurzeit ca. 200 neue oder ältere Anlagen weltweit in Betrieb sind [197, Comm., 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Verminderung der Emission an Luftschadstoffen scheint zurzeit der Hauptgrund für eine Investitionsentscheidung zu sein. Als zweiter wichtiger Grund sind die Marktanforderungen zu nennen: die Entwicklung neuer textiler Produkte erfordert Weiterentwicklungen bei Anlagen zur chemischen Reinigung. Die Verminderung der Betriebskosten ist ein weiterer Faktor.

Literatur

[197, Comm., 2001] mit Verweis auf:
"Paolo Zanaroli, Sperotto Rimar S.p.A., Malo, Italy; Optimisation of wool cloth processing with solvent: scouring and carbonising in perchloroethylene - Proceedings of the Aachen Textile Conference, November 1997, pages 417 – 424"

4.10 Verminderungstechniken für Abwasser, Abgas- und Abfallemissionen

4.10.1 Behandlung von Textilabwasser in Belebtschlammanlagen mit niedriger Schlammbelastung (B_{TS})

Beschreibung

Die aeroben biologischen Behandlungstechniken zur Behandlung von gemischtem Textilabwasser sind weit verbreitet im Ansatz. In den meisten Fällen werden vollständig gemischte Belebtschlammsysteme verwendet. Die Beschreibung und die Leistungsfähigkeit dieser Art von Technik wird im Detail in einem anderen BVT-Merkblatt behandelt ([196, EIPPCB, 2001]).

Textilabwasser ist eine Mischung aus vielen unterschiedlichen chemischen Substanzen, die grob in leicht abbaubare, schwer abbaubare (refraktäre) und biologisch nicht abbaubare Stoffe eingeteilt werden können. In Belebtschlammsystemen werden leicht abbaubare Stoffe mineralisiert, während für den Abbau biologisch schwer abbaubarer Stoffe spezielle Bedingungen, wie niedrige Schlammbelastung (B_{TS}) (<0,15 kg BSB_5/kg TS x·d, oder sogar <0,05 für die Mineralisierung unterhalb optimaler Temperaturen), Adaptation (wenn die Stoffe nicht regelmäßig eingeleitet werden) und Temperaturen von über 15 °C (was für Textilabwasser normalerweise der Fall ist) erforderlich sind.

Die Schlammbelastung ist der wichtigste Bemessungsparameter. Wenn sie unter dem erwähnten Wert liegt, werden schwer abbaubare Stoffe, wie Nitrilotriacetat (NTA) ("GDCh, 1984"), m-Nitrobenzolsulfonat und sein korrespondierendes Amin ("Kölbener, 1995"), Polyvinylalkohol (PVA) ("Schönberger, 1997") und Phosphonate nich abgebaut("Nowack, 1998").

Heutzutage erfüllen viele Belebtschlammanlagen diese Systembedingungen (siehe nachfolgende Beispiele), die zudem eine nahezu vollständige Nitrifikation ermöglichen. Unter diesen Bedingungen können sowohl leicht als auch schwer biologisch abbaubare Stoffe abgebaut werden. Dagegen sollten Abwässer, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, an der Quelle behandelt bzw. vorbehandelt werden (siehe Abschnitt 4.10.7); aber dies erfolgt nur in wenigen Fabriken. In den meisten Fällen werden zusätzlich zum Belebtschlamm weitere Behandlungsschritte durchgeführt, wie Fällung/Flockung, Coagulation/Adsorption/Fällung, Adsorption an Aktivkohle und Ozonierung.

Bei anderen Techniken wird der biologische Abbauprozess mit physikalischer Adsorption, Coagulation und fortschrittlichen Oxidationsprozessen kombiniert. Diese Techniken sind in Abschnitt 4.10.3 beschrieben.

Beispiel 1 einer Praxisanlage:

Der dargestellten Behandlungsanlage werden Kommunalabwasser und das Abwasser von vier großen Textilveredlungsbetrieben über zwei verschiedene Kanalsysteme zugeführt. Nach Mengenausgleich wird das Textilabwasser mit dem mechanisch vorbehandelten Kommunalabwasser vermischt. Der hydraulische Anteil des Textilabwassers beträgt ca. 45%. An der CSB-Zulauffracht hat es einen Anteil von 60%. Nach der mechanischen Vorbehandlung und dem Mengenausgleich erfolgt die biologische Behandlung nach dem Belebtschlammverfahren mit Nitrifikation und Denitrifikation sowie anschließender Fällung mit $FeCl_3$. (der Nachteil von $FeCl_3$ ist der, dass dadurch zusätzliche Chloridionen in das System gelangen, was eine Ursache für Korrosionsprobleme sein kann). Die Anlage ist in Abbildung 4.34 dargestellt, während Abbildung 4.35 die täglich gemessenen durchschnittlichen CSB-Konzentrationen des Ablaufs zeigt. Die Werte schwanken innerhalb eines weiten Bereichs, was die wöchentlichen Schwankungen, die Regentage (weil das Regenwasser mit dem gleichen Kanalsystem abgeführt wird) und die Ferienzeit (Ende August werden wegen der Betriebsferien der Textilveredlungsbetriebe sehr niedrige Werte festgestellt) widerspiegelt.

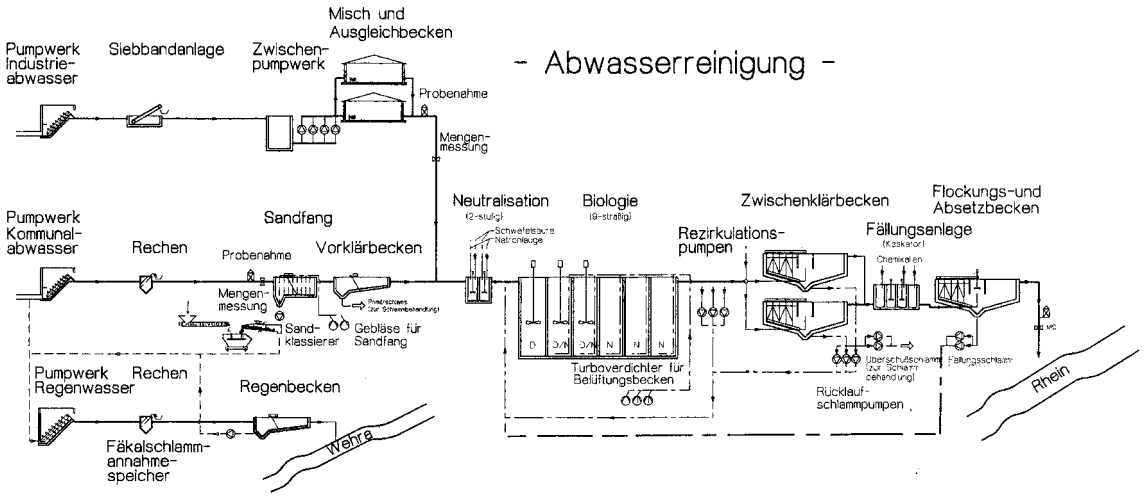


Abbildung 4.34: Anlagenbeispiel 1 – gemeinsame Behandlung von Textilabwasser mit Kommunalabwasser [179, UBA, 2001]

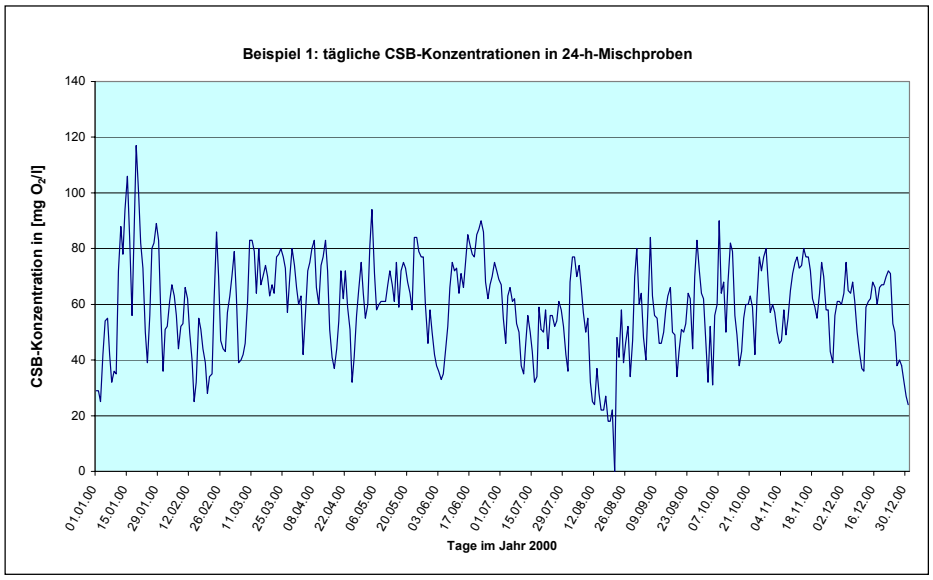


Abbildung 4.35: Tägliche CSB-Konzentrationen im Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage 1 für das Jahr 2000 [179, UBA, 2001]

Beispiel 2 einer Praxisanlage:

In dieser großen Anlage wird das Kommunalabwasser von zwei Städten und einigen Dörfern zusammen mit dem Abwasser von vier großen Textilveredlungsbetrieben behandelt. Der hydraulische Anteil der TVB beträgt ca. 40% und der Anteil an der CSB-Fracht ca. 65%. Das Kommunalabwasser und das Textilabwasser werden bereits im öffentlichen Kanalsystem vermischt. Abbildung 4.36 zeigt das Fließbild der Anlage. Die Vorklärbecken werden auch zum Mengenausgleich des Zulaufs benutzt. Nach der Belebtschlammstufe erfolgt keine zusätzliche Behandlung zur weiteren Reduzierung der organischen Verbindungen und der Farbigkeit. Die täglichen CSB-Frachten sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Darin sind herausragende Spitzen sichtbar, die auf den hohen Zufluss bei Regenereignissen zurückzuführen sind. In diesen Fällen wird das Abwasser verdünnt, die Aufenthaltszeit und die Reinigungsleistung vermindert. Wie im ersten Beispiel ist während der Betriebsferien der Textilveredlungsbetriebe die abgeleitete CSB-Fracht deutlich niedriger.

Legende:
1: Pumpstation für das Rohabwasser
2: Rechenanlage
3: Belüfteter Sand- und Fettfang
4: Venturi-Abwassermengenmessung
5: Sedimentation und Mengen-ausgleich
6: Zwischenpumpwerk
7: Belebtschlammbecken
8: Nachklärbecken
9: Rücklaufschlamm-Pumpwerk
10: Primärschlamm-Pumpwerk
11: Pumpwerk für die Ableitung des behandelten Abwassers
12: Schlammeindicker
13: Faultürme
14: Gasbehälter
15: Betriebs- und Verwaltungsgebäude
16: Maschinenhaus
17: Gebläsehaus
18: Gebäude mit Gasmotoren
19: Gebäude für Schlammcontainer
20: Annahmebehälter für Fettabfälle
21: Notüberlauf

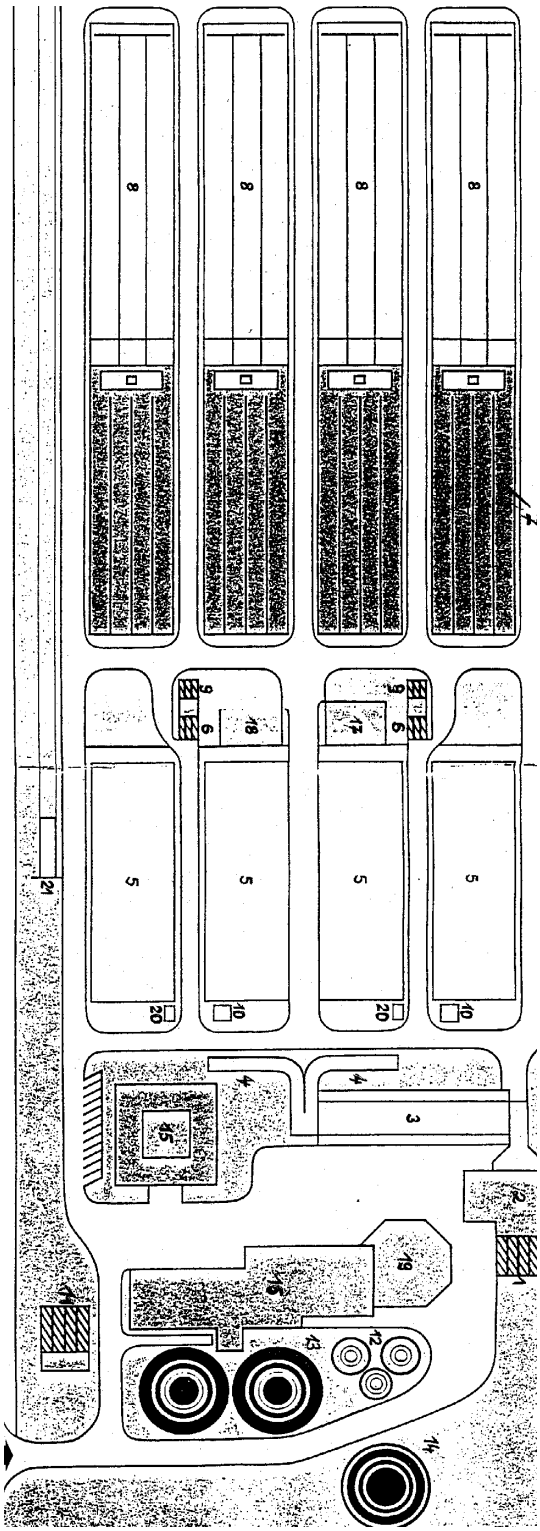


Abbildung 4.36: Anlagenbeispiel 2 – gemeinsame Behandlung von Textilabwasser mit Kommunalabwasser [179, UBA, 2001]

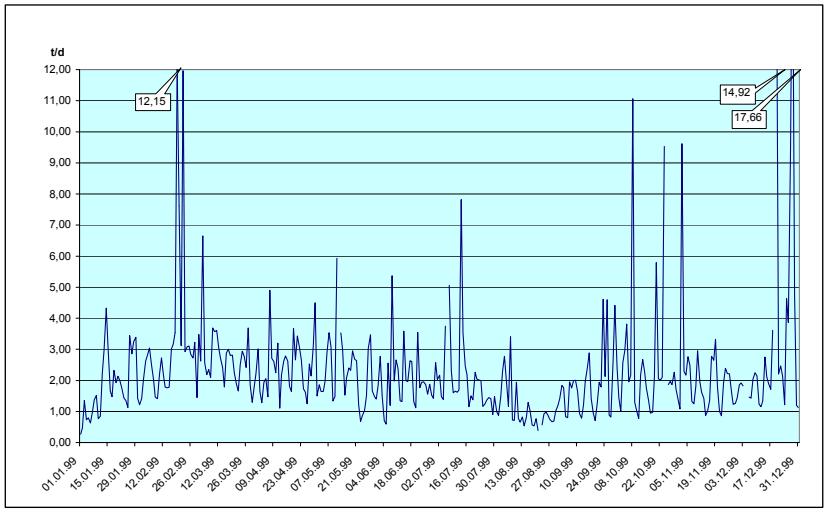


Abbildung 4.37: Täglich bestimmte CSB-Frachten im Ablauf der Anlage 2 für das Jahr 1999 [179, UBA, 2001]

Beispiel 3 einer Praxisanlage:

Bei diesem Beispiel handelt es sich auch um die gemeinsame Behandlung von Textil- und Kommunalabwasser. Das Fließbild der Anlage ist in folgender Abbildung dargestellt. Das Abwasser eines großen TVB wird nach Neutralisation und Mengenausgleich über eine separate Leitung der Anlage zugeführt. Dieses Textilabwasser wird speziell in einer hochbelasteten Belebtschlammstufe mit einer Schlammbelastung von 1,1 kg BSB_5/kg TS x d vorbehandelt. Unter diesen Bedingungen wird der im Abwasser in hohen Konzentrationen vorhandene Polyvinylalkohol (PVA) nicht abgebaut, jedoch in der nachfolgenden zweiten Belebtschlammstufe mit einer Schlammbelastung von 0,05 kg BSB_5/kg TS x d. Unter diesen Bedingungen wird PVA zu mehr als 90% biologisch mineralisiert.

In der nachfolgenden Ozonierung des Textilabwassers wird eine deutliche Entfärbung erreicht, aber wegen der niedrigen Ozondosierung (ca. 50 g/m^3) nur eine geringe CSB-Reduzierung (<10%). Allerdings wird durch die Ozonierung eine Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit angenommen. Im Falle von Grenzwertüberschreitungen wird zusätzlich Aktivkohle zugegeben, was in den vergangenen drei Jahren nicht erforderlich war. Im Zuge der Flockungsfiltration zur Nachbehandlung wird der CSB um 10-20% und zu einem geringen Prozentsatz die Farbigkeit reduziert.

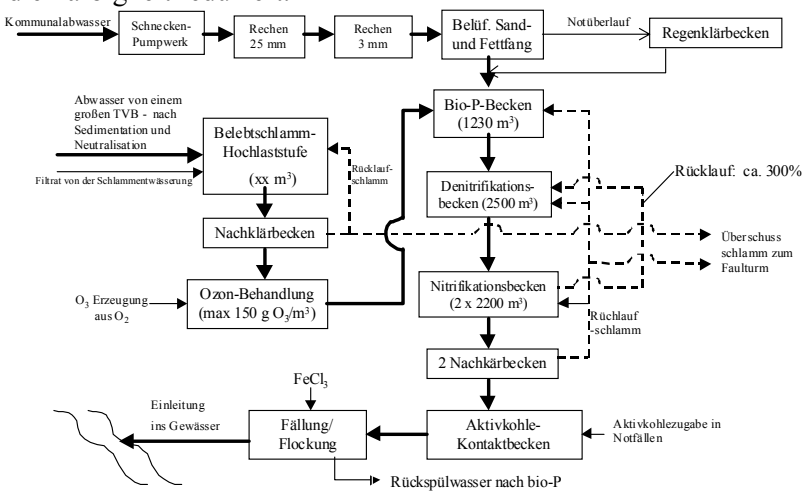


Abbildung 4.38: Anlagenbeispiel 3 – gemeinsame Behandlung von Textilabwasser mit Kommunalabwasser [179, UBA, 2001]

Beispiel 4 einer Praxisanlage:

Diese große Anlage dient zur Behandlung des Abwassers von ca. 150 Textilbetrieben. Der hydraulische Anteil des Textilabwassers beträgt ca. 55%, des Kommunalabwassers ca. 23% und der restliche Prozentsatz entfällt auf Fremdwasser und Regenwasser. Das Fließbild der Anlage zeigt folgende Abbildung.

Nach der Belebtschlammstufe mit Nitrifikation/Denitrifikation wird das gemischte Abwasser zur weiteren CSB-Reduktion einer Fällung/Flockung unterzogen. Danach wird es ozoniert zur Entfernung der Restfarbigkeit und von refraktären Tensiden. Die Schlammbelastung der Belebtschlammstufe ist etwas höher als 0,15 kg BSB_5/kg TS x d, weshalb die Nitrifikation nicht vollständig ist und biologisch schwer abbaubare Verbindungen möglicherweise nicht in dem Maße abgebaut werden, wie dies bei niedrigeren Schlammbelastungen der Fall sein kann.

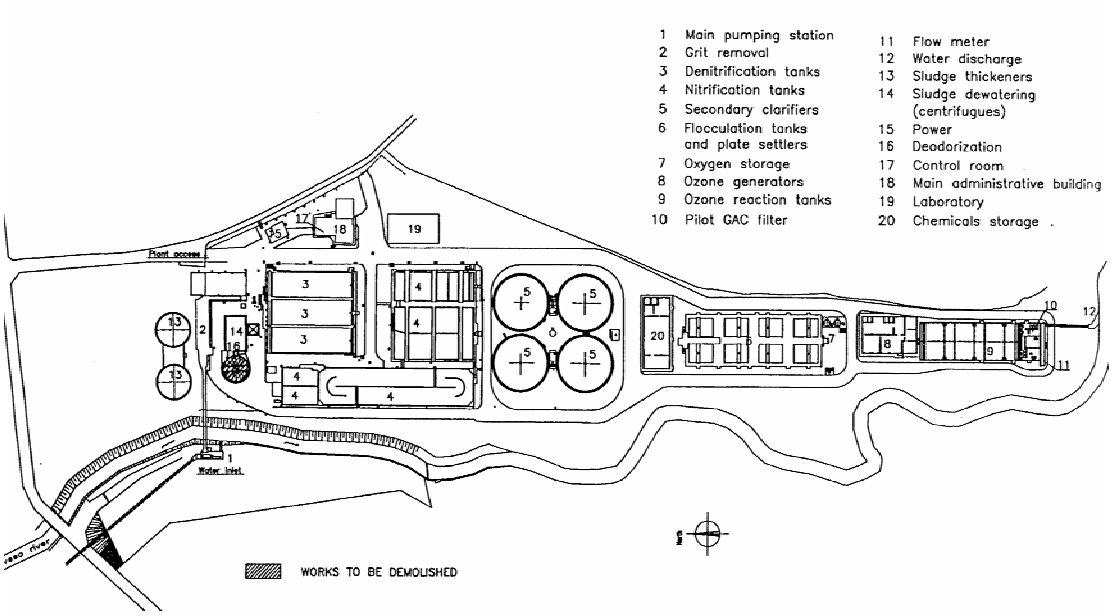


Abbildung 4.39: Anlagenbeispiel 4 – gemeinsame Behandlung von Textilabwasser mit Kommunalabwasser [179, UBA, 2001]
1 = Pumpwerk; 2 = Sandfang; 3 = Denitrifikationsbecken; 4 = Nitrifikationsbecken; 5 = Nachklärbecken; 6 = Fällungs-/Flockungsbecken mit Schrägklärer; 7 = Sauerstofftanks; 8 = Ozonerzeuger; 9 = Ozon-Reaktoren; 10 = Aktivkohleadsorption-Pilotanlage; 11 = Mengenmessung; 12 = Einleitungsstelle; 13 = Schlammeindicker; 14 = Schlammentwässerung (Zentrifugen); 15 = Energiestation; 16 = Abgasbehandlung; 17 = Zentrale Warte; 18 = Verwaltungebäude; 19 = Labor; 20 = Chemikalienlager

Beispiel 5 einer Praxisanlage:

In Anlage 5 wird das Abwasser eines Textilveredlungsbetriebes behandelt. Der Betrieb veredelt hauptsächlich Baumwoll-Webware, die vorbehandelt (entschlichtet, alkalisch abgekocht und gebleicht), gefärbt (KKV-Verfahren und Ausziehverfahren), bedruckt (hauptsächlich mit Pigmentdruckpasten) und ausgerüstet wird. Ca. 5% des behandelten Abwassers werden für Wasch- und Reinigungsvorgänge (Bodenspritzwasser, Reinigung des Druckgeschirrs wie Pumpen, Schläuche, Rakelrohr und Rundschablonen) verwendet. Die Aufenthaltszeit in der Belebtschlammstufe ist sehr hoch. Die nachfolgende Entfärbung erfolgt durch reduktive Spaltung der Azogruppen der Farbstoffe durch ein Eisen(II)-Salz. Abbildung 4.40 zeigt das Fließbild der Anlage.

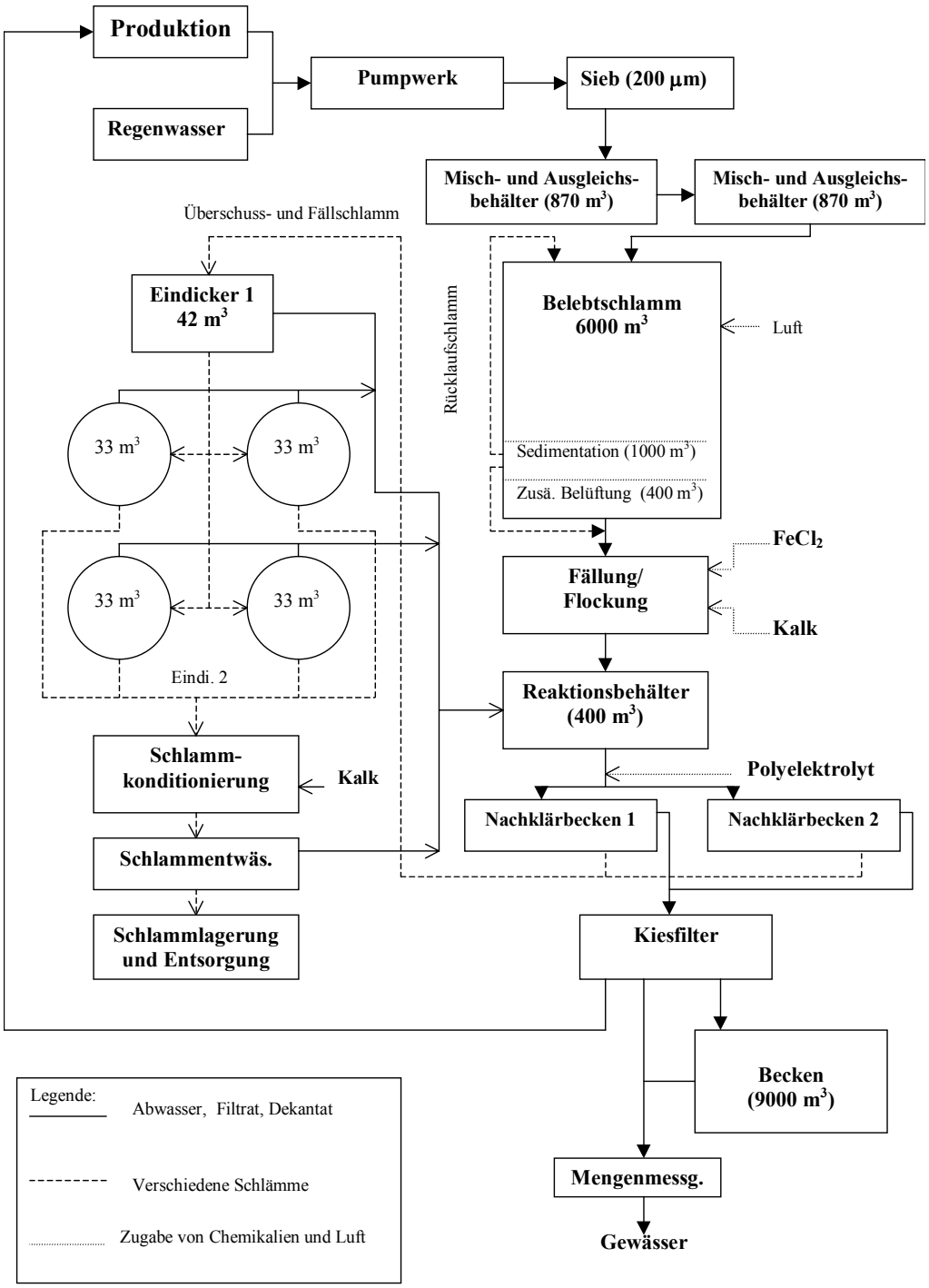


Abbildung 4.40: Anlagenbeispiel 5 – Behandlung des Abwassers eines Textilveredlungsbetriebes mit Recycling von 5% des behandelten Abwassers
[179, UBA, 2001]

Beispiel 6 einer Praxisanlage:

In der in Abbildung 4.41 dargestellten Anlage wird das Abwasser von ca. 30 Textilveredlungsbetrieben zusammen mit Kommunalabwasser behandelt. Der hydraulische Anteil des Textilabwassers beträgt ca. 30% und der Anteil an der CSB-Fracht ca. 40%. Die TVB leiten ihre Abwässer nach Neutralisation in die öffentliche Kanalisation ein. Einige TVB haben Abwasservorbehandlungsanlagen, insbesondere Druckereien, die das Abwasser aus der Druckgeschirrwäsche mittels Fällung/Flockung behandeln. Bezüglich der Anlagenteile

Rechen, belüfteter Sand- und Fettfang, Vorklärung, vorgeschalteter Denitrifikation sowie Nitrifikation ist die Anlage herkömmlich, aber eine Ausnahme bezüglich der zusätzlichen Behandlung mit Aktivkohlepulver zur weitgehenden Reduzierung des CSB und der Farbigkeit. Die Dosierung von Aktivkohlepulver beträgt ca. 30 g/m^3. Zusätzlich werden 3 g/m^3 Aluminiumsulfat und Polyelektrolyt zur vollständigen Entfernung von Resten suspendierter Kohlepartikel zugesetzt. Das aktivkohlehaltige Rückspülwasser wird der Belebtschlammstufe zugeführt, was eine deutlich stabilisierende Wirkung hat. Der Ablauf-CSB ist sehr niedrig (unter 20 mg O_2/l, der Jahresmittelwert beträgt 11 mg O_2/l). Das abgeleitete Abwasser ist farblos.

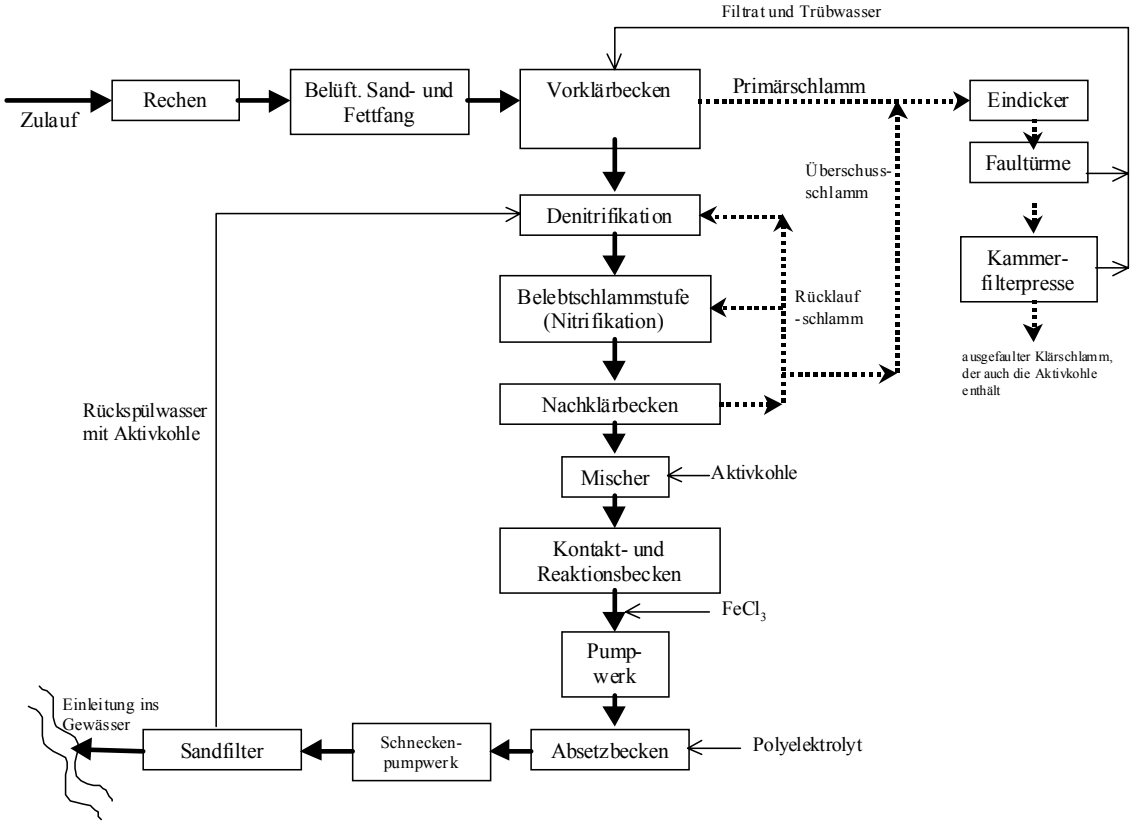


Abbildung 4.41: Anlagenbeispiel 6 – Anlage für die gemeinsame Behandlung von Textil- und Kommunalabwasser [179, UBA, 2001]

Erreichte Emissionswerte

In der nachfolgenden Tabelle sind die Zulauf- und Ablaufwerte der sechs beschriebenen Abwasserbehandlungsanlagen zusammen mit den Schlammbelastungen zusammengestellt. In einigen Fällen der gemeinsamen Behandlung werden das Textil- und das Kommunalabwasser über unterschiedliche Kanäle der Anlage zugeführt. Für diese Anlagen sind die Zulaufwerte getrennt angegeben. In den Fällen, in denen das Textil- und Kommunalabwasser bereits in der Kanalisation vermischt werden, werden die Zulaufwerte unter "Zulauf (Textilabwasser)" angegeben.

Schlammbelastungen unter 0,15 kg BSB_5/kg TS x d ermöglichen praktisch vollständige Nitrifikation (Rest-Ammoniumkonzentrationen unter 0,5 mg/l).

Anlage 4 weist eine Schlammbelastung von 0,2 kg BSB_5/kg TS x d auf, was zu höheren Ammoniumkonzentrationen und zu niedrigeren BSB_5 -Abbauraten führt.

Parameter	Einheit	Anlage 1 Jahres-Mittelwerte für 2000	Anlage 2 Jahres-Mittelwerte für 1999	Anlage 3 Jahres-Mittelwerte für 2000	Anlage 4 Jahres-Mittelwerte für 1998	Anlage 5 Jahres-Mittelwerte für 2000	Anlage 6 Jahres-Mittelwerte für 2000
Gesamt-Abw.menge	[m^3/d]	8377+-1431	47770+-24500	6690	25000	2070	38750+-16790
Menge Kommunalabw.	[m^3/d]	4562+-2018		4865			
Menge Textilabwasser	[m^3/d]	3685+-1431		1825			
Schlammbelastung	kg BSB_5/kg TS x d	0,1	0,1	1,1 and 0,05	0,2	0,1	0,1
Zulauf (Kommunalabw.)							
pH-Wert		8+-0,4		8,1			
CSB	[mg O_2/l]	443+-200		336			278+-86
BSB_5	[mg O_2/l]	114+-50		144			138+-49
NH_4-N	[mg N/l]	30+-14		31			12,5+-4,8
Norg	[mg N/l]	18+-7		15,9			n.a.
P_{ges}	[mg P/l]	6+-2		6,2			3,7+-1,2
Zulauf (Textilabwasser)							
pH-Wert		9,2+-0,8	8,4+-0,4	8,7	n.a.	9-9,5	
CSB	[mg O_2/l]	791+-281	349+-129	967	950	1200-1500	
BSB_5	[mg O_2/l]	157+-57	145+-49	336	400	400-500	
NH_4-N	[mg N/l]	2,6+-2,0	26+-8	5,6	n.a.	11-25	
Norg	[mg N/l]	19,5+-7,0	6+-3	9,5	50	30-40	
P_{ges}	[mg P/l]	3,8+-1,2	5+-2	2,2	n.a.	10-25	
PVA	[mg/l]	28-138	n.a.	53	n.a.	n.a.	
Ablauf							
pH-Wert		7,2+-0,2	8,2+-0,3	7,4	n.a.	7,8-8,6	6,8-7,5
CSB	[mg O_2/l]	59+-16	46+-23	54	60-110	90-110	11+-1,3
BSB_5	[mg O_2/l]	3+-2	4,4+-3,8	3	10-40	<5	3+-0,7
NH_4-N	[mg N/l]	0,1+-0,2	0,2+-0,9	0,12	5-15	0,3-1,6	0,4+-0,3
NO_3-N	[mg N/l]	2,9+-1,9	3,6+-1,1	5,4	1-10	<2	6,8+-1,0
Norg	[mg N/l]	1,7+-0,5	n.a.	n.a.	8-15	5-10	n.a.
P_{ges}	[mg P/l]	0,2+-0,2	0,9+-0,7	0,6	n.a.	1-2,5	0,15+-0,015
AOX	[mg Cl/l]	0,06 - 0,08	0,06 - 0,1	n.a.	n.a.	<0,04-0,15	n.a.
PVA	[mg/l]	0,6 - 7,8	n.a.	3	n.a.	n.a.	n.a.
DFZ (435 nm)	[1/m]	8,3+-3	n.a.	2,4	0,02	5-7	0,42+-0,08
DFZ (525 nm)	[1/m]	6,8+-2,9	n.a.	0,9	n.a.	1,5-5	0,31+-0,08
DFZ (620 nm)	[1/m]	2,9+-1,4	n.a.	0,9	n.a.	1-3,5	0,18+-0,05
Eliminationsraten							
CSB	[%]	90+-4	84,4	89	91	92,5	96
BSB_5	[%]	97+-2	96,2	98	93,5	99	98
Stickstoff	[%]	88+-6	88	78	77	82	47
Phosphor	[%]	96+-3	79	88	n.a.	90	96

Tabelle 4.41: Zusammenstellung der Parameter für den Zulauf und Ablauf für sechs Behandlungsanlagen

Anwendbarkeit

Belebtschlammanlagen mit niedriger Schlammbelastung und zusätzlichen Stufen zur Entfernung von biologisch nicht abbaubaren Verbindungen sind sowohl für neue als auch bestehende Fälle sowie für alle Arten von Textilabwasser anwendbar. Sie sind auch einsetzbar bei kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen mit niedrigem oder hohem Textilabwasseranteil sowie bei reinen Industrieanlagen, in denen das Abwasser von einem oder mehreren TVB behandelt wird.

In Belebtschlammanlagen können niedrige Schlammbelastungen nicht nur durch Erhöhung der hydraulischen Aufenthaltszeit erreicht werden. Dafür sind weitere Möglichkeiten anwendbar, wie zum Beispiel:

- Fernhalten von Substrat vom Belebtschlamm (wie z.B. mit der in Abschnitt 4.10.3 beschriebenen Technik)
- Reduktion der Fracht durch Vorbehandlung von ausgewählten konzentrierten Abwasser-teilströmen (siehe Abschnitt 4.10.7)
- Erhöhung der Biomassekonzentration im Belebtschlammsystem (z.B. Biomembranreaktor, Bioflotation).

Verlagerungseffekte

Die Behandlung in Belebtschlammanlagen mit niedriger Schlammbelastung ist als solche für die Entfernung von CSB-Anteilen, die durch biologisch nicht abbaubare, gefährliche chemische Stoffe bedingt sind, nicht ausreichend. Andere oder zusätzliche Behandlungsmaßnahmen sind erforderlich, um diese Stoffe aus der Wasserphase abzutrennen oder, noch besser, umzuwandeln.

Wirtschaftliche Aspekte

Sofern niedrige Schlammbelastungen durch Erhöhung der Aufenthaltzeit erreicht werden, erfordert dies größere Belüftungsbecken, was höhere Investitionskosten bedingt. In erster Näherung ist die Größe der Belebtschlammanlage der Schlammbelastung umgekehrt proportional. Genaue Daten zu den Investitionskosten sind nicht verfügbar. Die zusätzlichen Kosten für die stärkere Belüftung betragen ca. 0,30 EUR/m^3.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.10.2 Behandlung von Mischabwasser mit Wasserrecycling von ungefähr 60%

Beschreibung

Das hier vorgestellte Beispiel ([179, UBA, 2001]) stellt die innerbetriebliche Behandlung des Mischabwassers eines Textilveredlungsbetriebes mit Teilrecycling des behandelten Abwassers dar.

Das Fließschema zeigt Abbildung 4.42.

Vor der Behandlung werden die heißen Abwasserteilströme (>40°C) einer Wärmerückgewinnung unterzogen. Anschließend werden folgende Behandlungsschritte für das Mischabwasser durchgeführt:

- Mengenausgleich (ca. 20 h-Mengenausgleich) und Neutralisation
- Belebtschlammbehandlung in einem speziellen System, das aus Schlaufenreaktoren (Trockensubstanzgehalt in den Reaktoren: ca. 35 g/l) und Sedimentationsstufen (in der Abbildung nicht gezeigt) besteht. In dieser Stufe werden die biologisch abbaubaren Stoffe vollständig entfernt (Rest-BSB_5: < 5 mg/l). Der biologische Abbaugrad wird durch Zugabe von Braunkohlenkoksstaub, der als temporäres Adsorptionsmittel sowohl für organische Stoffe als auch für Sauerstoff fungiert (Pufferfunktion), verbessert und stabilisiert. Zudem können die auf dem Braunkohlenkoks aufwachsenden Mikroorganismen im System angereichert werden.
- Adsorptionsstufe: Es wird Braunkohlenkoksstaub (mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m^2/g) in einer Dosierung von ca. 0,8 - 1 kg/m^3 zur Entfernung von Farbstoffen und biologisch schwer oder nicht abbaubaren Verbindungen zugegeben (der Trockensubstanzgehalt in den Reaktoren beträgt ca. 40 g/l). Nach der Sedimentation wird der Braunkohlenkoksstaub zu den Adsorbern sowie zu den Belebtschlamm-Schlaufenreaktoren zurückgeführt.
- Fällung/Flockung und Entfernung des Schlammes mittels Flotation: Diese Stufe ist zur Sicherstellung einer vollständigen Entfernung des Braunkohlenkoksstaubes erforderlich (andererseits wäre er wegen der kleinen Größe der Partikel unvollständig). Es werden Aluminiumsulfat und ein anionisches Polyelektrolyt als Flockungsmittel zugegeben (ca. 180 g/m^3). Zudem wird zur Vermeidung der Überschreitung örtlicher Grenzwerte für die Farbigkeit, besonders für Rot, ein organisches kationisches Flockungsmittel (das mit den Sulfogruppen der Farbstoffe wasserunlösliche Ionenpaare bildet) zudosiert.
- Filtration in einem Kiesfilter zur Entfernung von abfiltrierbaren Stoffen und einigen organischen Stoffen.

Nach der Behandlung wird ungefähr ein Drittel des Abwassers in den Fluss eingeleitet und die anderen zwei Drittel zunächst in einem Aktivkohlefilter zur Entfernung von Restspuren organischer Stoffe behandelt und anschließend in einer Umkehrosmoseanlage entsalzt.

Das Permeat aus der Umkehrosmoseanlage (die aus 10 Modulen mit jeweils 4 Spiralmodulen besteht) wird mit Frischwasser gemischt und für alle Veredlungsprozesse verwendet, während das salzhaltige Konzentrat für die Zubereitung der Salzlösung verwendet wird, die für die Reaktivfärberei gebraucht wird.

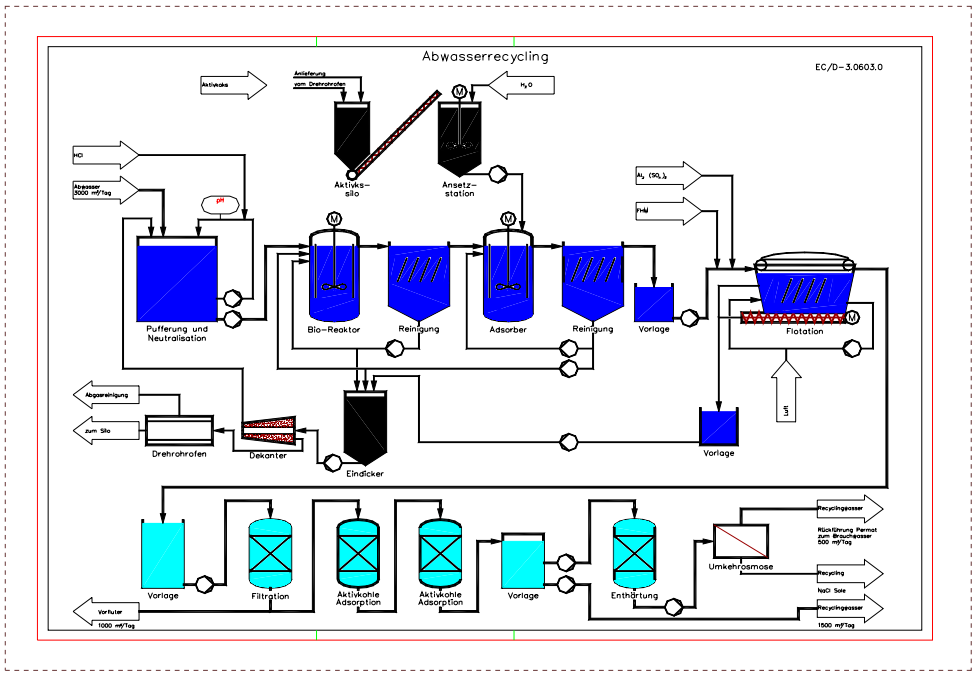


Abbildung 4.42: Innerbetriebliche Behandlung von Mischabwasser eines Textilveredlungsbetriebes mit Teilrecycling des behandelten Abwassers
[179, UBA, 2001]

Das behandelte Abwasser wird in einem Behälter gespeichert und mit Ozon (ca. 2 g/m^3) zur Vermeidung jeglicher biologischer Aktivität konditioniert. Das Abwasser ist nach der Behandlung farblos und die anorganische und organische Belastung ist sehr niedrig.

Der Überschussschlamm aus der Belebtschlammstufe wird zusammen mit dem Flotat in einem Eindicker und einem Dekanter entwässert und einem Drehrohrofen zur thermischen Regeneration zugeführt (Abbildung 4.43). Die Abgastemperatur nach dem Drehrohr beträgt ca. 450°C. Das Abgas wird einer Nachverbrennung (ca. 850°C) unterzogen und die Wärme aus dem abzuleitenden Abgas wird mittels Wärmetauscher zurückgewonnen (die Temperatur des emittierten Abgases beträgt ungefähr 120°C).

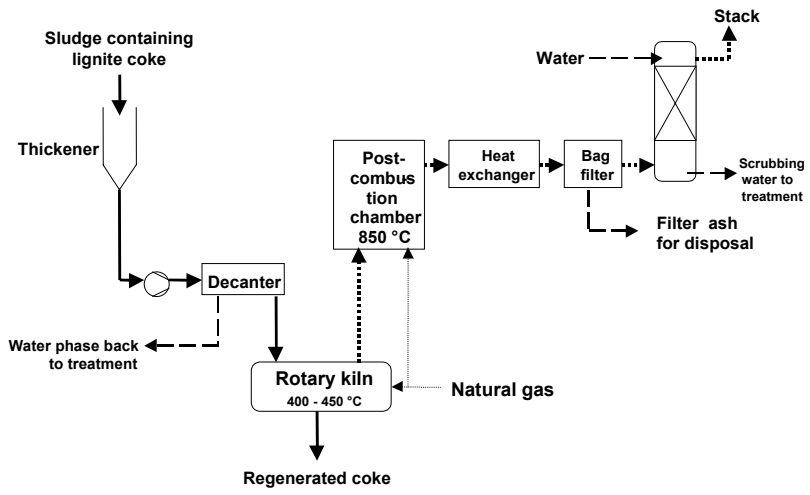


Abbildung 4.43: Thermische Behandlung des Überschussschlammes aus der Belebtschlammstufe und des Flotats [179, UBA, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die beschriebene Behandlung ermöglicht eine beträchtliche Reduktion der Abwassermenge und erreicht eine Rückführung des Abwassers von ungefähr 60%. Zudem werden ungefähr 50% des Neutralsalzes zurückgewonnen und wieder zum Ausziehfärben eingesetzt. Das nicht recycelte Wasser wird mit einem sehr niedrigen Restgehalt an organischen Stoffen in ein Gewässer eingeleitet.

Anwendbarkeit

Die beschriebene Technik ist für alle Textilabwasserarten anwendbar. Sie wurde im Pilotmaßstab (1 m^3/h) für Abwasser von Garnveredlern, Gewebeveredlern und Maschenveredlern mit oder ohne Druckereiabteilung untersucht [179, UBA, 2001].

Verlagerungseffekte

Die Behandlung benötigt beträchtliche Energiemengen (vor allem für den Betrieb der Umkehrosmoseanlage).

Referenzanlagen

A) Anlage zur Behandlung und Recycling von Textilabwasser bei der Fa. Schiesser, D-09243 Niederfrohna (in Betrieb seit 1995) für eine Abwassermenge von 2500 m^3/d. Diese Firma veredelt Baumwoll-Maschenware, die sie nahezu ausschließlich mit Reaktivfarbstoffen färbt. Der gegenwärtige Abwasseranfall beträgt 1300 m^3/d. Sie besteht für die Belebtschlammstufe und für die Adsorption aus zwei Straßen; eine Straße ist ständig in Betrieb, während die zweite als Reserve für erhöhte Abwassermengen bereitgehalten wird.

B) Eine zweite Anlage ist seit 1999 bei Palla Creativ Textiltechnik GmbH, D-09356 St. Egidien in Betrieb. Sie ist für eine Abwassermenge von 3000 m^3/d bei einer Recyclingrate von 60% bemessen. Dieser Betrieb veredelt hauptsächlich Wollgewebe.

Betriebsdaten

Die Betriebsdaten der Anlage bei Schiesser sind in folgenden Tabellen zusammen gestellt.
Die sehr niedrigen Werte für den CSB, BSB_5, TOC, Tenside, Farbigkeit und Schwermetalle machen deutlich, dass bezüglich des Recyclings qualitativ keine Beschränkungen bestehen. Allerdings, wie schon gezeigt, müssen das Salz und die Härtebildner (die in das Abwasser vor allem über die Extraktion von Calcium aus der

Baumwolle gelangen) durch zusätzliche Behandlungsschritte (Ionenaustausch und Umkehrosmose) entfernt werden.

Parameter	Einheit	Abwasser-Zulauf	Ablauf nach Filtration, vor Adsorption	Abkauf nach Umkehrosmose
pH-Wert		7;3	7,2	7,0
Leitfähigkeit	[mS/cm]	5,9	6,2	0,8
Temperatur	[°C]	26,2	22,9	
CSB	[mg O_2/l]	515	20	10
BSB_5	[mg O_2/l]	140	< 0,1	< 0,1
TOC	[mg C/l]	135	4,8	3
AOX	[mg Cl/l]	0,56	0,2	
Anionische Tenside	[mg/l]		0,02	
Kationische Tenside	[mg/l]		0,02	
Härte	[°dH]	2,5	13,6	
Ammonium	[mg N/l]	0,3	< 0,01	
Nitrat	[mg N/l]	2,5	0,9	
Gesamt-Eisen	[mg/l]		< 0,01	
Gesamt-Aluminium	[mg/l]		< 0,01	
Chlorid	[mg/l]	1750	1710	
Sulfat	[mg/l]	163	188	
o-Phosphat	[mg/l]	0,7	< 0,01	
DFZ bei 436 nm	[1/m]	13	0,04	0
DFZ bei 525 nm	[1/m]	16,2	0,04	0
DFZ bei 620 nm	[1/m]	24,5	0,04	0

Tabelle 4.42: Typische Zulauf- und Ablaufwerte (Mittelwerte) für die Anlage zur Behandlung des Abwassers der Fa. Schiesser, D-Niederfrohna
[179, UBA, 2001]

Bei der Regeneration des Braunkohlekokses und des Schlammes werden folgende Emissionswerte erreicht.

Parameter	Einheit	Erreichte Werte, bezogen auf 11 Vol% O_2
Staub	[mg/Nm^3]	9,2
Kohlenmonoxid	[mg/Nm^3]	9,3
Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/Nm^3]	< 3,0
Gasförmige, anorganische Chlorverbindungen	[mg/Nm^3]	< 1,0
Schwefeldioxid	[mg/Nm^3]	< 1,4
Stickoxide (als NO_2)	[mg/Nm^3]	190
PCDD/PCDF	[ng I-TEQ/Nm^3]	0,004

Tabelle 4.43: Gemessene, repräsentative Emissionswerte für das Abgas aus der thermischen Regeneration
[179, UBA, 2001]

Die Zusammensetzung von frischem und regeneriertem Braunkohlekoks ist in der nächsten Tabelle zusammengestellt. Der Kohlenstoffgehalt des regenerierten Kokses ist etwas höher, aber der Aschegehalt ca. 30% niedriger. Das Recycling ist ohne Beschränkungen möglich. Auch die Korngrößenverteilung des regenerierten Kokses ist die dem frischen sehr ähnlich.

Parameter	Frischer Braunkohlekoks [Gewichts-%]	Bei 450°C regenerierter Braunkohlekoks [Gewichts-%]
C	88,5	90,5
H	0,4	0,3
N	0,4	0,28
Si_{ges}	0,5	0,59
Asche	9,0	6,63

Tabelle 4.44: Elementaranalyse von frischem und regeneriertem Braunkohlekoks [179, UBA, 2001]

Die aus dem Abgas nach der Wärmerückgewinnung entfernte Asche muss als Sonderabfall entsorgt werden. Der spezifische Anfall beträgt 5 g/m^3 behandeltes Abwasser.

Obwohl die Schiesser-Anlage in Edelstahl ausgeführt worden war, traten Korrosionsprobleme auf. Diese Probleme wurden durch Ersatz der Edelstahlleitungen durch Kunststoffleitungen und durch Beschichtung der Reaktoren mit Polyurethan gelöst.

Seit dem Sommer 1998 ist die Umkehrosmoseanlage zum einen wegen der hohen Betriebskosten nicht mehr in Betrieb, zum anderen, weil der Betrieb wegen des geringen Abwasseranfalls eine 60%ige Recyclingrate nicht benötigt. Deshalb ist eine Recyclingrate von 25% ausreichend.

Daten zur Anlage bei der Palla Creativ Textiltechnik GmbH liegen nicht vor.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten sind für eine solche Anlage sehr hoch. Für die Anlage bei Schiesser betrugen sie 10,1 Millionen EUR, davon 2,0 Millionen EUR für Gebäude, 7,4 Millionen EUR für die maschinentechnische Ausrüstung und 0,7 Millionen EUR für Planung, wissenschaftliche Untersuchungen etc.. Die Anlage wurde seitens des Bundes und des entsprechenden Bundeslandes hoch bezuschusst (ca. 80%). Lässt man die Zuschüsse außer Acht, was die Berücksichtigung des Kapitaldienstes bedeutet, ergeben sich jährliche Kosten und spezifische Kosten, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Kostenfaktoren	Kosten pro Jahr [EUR/a]	Abwassermengen-spezifische Kosten [EUR/m^3]
Kapitalkosten (10-Jahresabschreibung bei einem Zinssatz von 6,88%)	876.260	1,46
Personalkosten	78.000	0,13
Instandhaltung	63.000	0,105
Betriebskosten		
• Braunkohlenkoks	60.000	0,1
• Essigsäure	9.000	0,015
• Polyelektrolyt	6.000	0,01
• Aluminiumsulfat	30.000	0,05
• Kationisches Flockungsmittel	15.000	0,025
• Netzmittel	15.000	0,025
• Membran-Reinigungsmittel (sauer)	3.000	0,005
• Membran-Reinigungsmittel (alkalisch)	3.000	0,005
• Stromverbrauch (1,51 kWh/m^3)	63.000	0,105
• Erdgas für die thermische Regeneration	57.000	0,095
• Entsorgung der Asche aus der Abgasreinigung	1.150	0,0019
Abwasserabgabe	18.000	0,03
Summe	1297.410	2,16
Gutschrift durch die Wärmerückgewinnung	538.200	0,9
Gesamtkosten	**759.210**	**1,27**

Tabelle 4.45: Kapital- und Betriebskosten der Abwasserbehandlungsanlage bei Schiesser; die Kosten wurden mit der Abwassermenge berechnet, die der Auslegung der Anlage (2500 m^3/d und 600.000 m^3/a) zugrunde liegt [179, UBA, 2001]

Die gesamten spezifischen Kosten sind mit den Kosten für die Einleitung des Abwassers in eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage zu vergleichen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Firma nur 1000 m^3/d Grundwasser entnehmen darf, und so die Differenz zum tatsächlichen Verbrauch über die öffentliche Wasserversorgung zu bewerkstelligen hätte. Dafür müsste der Betrieb 2,90 EUR/m^3 bezahlen. Auf diese Weise können 1,63 EUR/m^3 bzw. nahezu 1 Million EUR pro Jahr eingespart werden.

Angaben zur Anlage bei Palla Creativ Textiltechnik GmbH sind nicht verfügbar.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Möglichkeiten zur Grundwasserentnahme sind begrenzt. Dies war ein wichtiger Grund für die Einführung des Wasserrecyclings. Die sehr hohen Investitionskosten konnten wegen der großzügig gewährten Zuschüsse Akzeptanz finden.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.10.3 Kombinierte biologisch-physikalische und chemische Behandlung von Mischabwasser

Beschreibung

Die Abwasserbehandlung in Belebtschlammsystemen bei niedrigen Schlammbelastungen (Abschnitt 4.10.1) ermöglicht den Abbau von leicht als auch von schwer biologisch abbaubaren Stoffen. Allerdings ist diese Technik für den Abbau oder für die Elimination biologisch nicht abbaubarer Stoffe nicht ausreichend. Abwässer, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, müssen einer weiteren Behandlung zur Entfernung oder Zerstörung dieser Stoffe unterzogen werden.

Solche Behandlungen sollten vorzugsweise vor der abschließenden biologischen Behandlung durchgeführt werden (siehe Abschnitt 4.10.7), was aber in der Praxis nur in wenigen Fabriken erfolgt.

In den meisten Fällen werden zusätzliche nachfolgende Behandlungen nach dem Belebtschlammsystem durchgeführt, wie Fällung/Flockung, Coagulation/Adsorption/Fällung und Ozonierung. Allerdings hat die Ozonierung, wenn sie am Ende des Behandlungsprozesses zum Einsatz kommt, hauptsächlich den Effekt, die Stoffe in intermediäre Nebenprodukte des Abbaus umzuwandeln, während die anderen erwähnten Behandlungstechniken letztlich die biologisch nicht eliminierbaren Stoffe lediglich in den Schlamm überführen.

Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Belebtschlammbehandlung besteht in der Behandlung mit Pulveraktivkohle (Powdered Activated Carbon Treatment – PACT). Diese besteht in der Kombination verschiedener Technologien (biologische, physikalische, chemische) und ermöglicht so den gleichzeitigen Bioabbau, Adsorption und Coagulation. Das Verfahren wurde in den frühen 70er Jahren eingeführt und unter dem Namen PACT- und PACT®-Systeme vermarktet.

Beim PACT-System werden Pulveraktivkohle und Bakterien in einem aeroben/anoxischen Behandlungsverfahren zur Erzielung einer Symbiose gehalten [292, US Filter-Zimpro, 2002].

Im PACT® -System wird der Überschussschlamm aus dem aeroben Belüftungsteil (eine Mischung aus überschüssiger Aktivkohle und Biomasse) durch hydrothermische Behandlung (Nassoxidation) regeneriert. Dies ist eine Flüssigphasenreaktion in Wasser unter Einsatz von gelöstem Sauerstoff (oder Luft) zur Oxidation der löslichen und suspendierten oxidierbaren Verunreinigungen. Bei Einsatz von Luft als Sauerstoffquelle für das Verfahren als “Nass-Luft-Oxidation” bezeichnet. Die Oxidationsreaktion wird unter mäßigen Temperaturen von 150 – 315 °C und bei Drücken von 10 bis 207 bar durchgeführt. Bei dem Verfahren werden große Moleküle im Abwasser zerstört; sie werden überwiegend in Kohlendioxid, Wasser und kurzkettige organische Säuren umgewandelt, die sehr leicht biologisch abbaubar und für eine biologische Behandlung geeignet sind. Dieser

Regenerationsprozess ermöglicht eine kontinuierliche Wiederverwendung der Aktivkohle und stellt ein hohes Niveau der Abwasserbehandlung sicher.

Die erste Anwendung des PACT®-Systems in einem europäischen Textilveredlungsbetrieb fand 1975 statt (Desso in Belgien). Das Verfahren wurde später durch Integration einer simultanen Coagulationsstufe verbessert (das Verfahren wird als PACT+System bezeichnet, der Zusatz deutet die erste Verbesserung an).

Die zweite Verbesserung (das so genannte PACT++System) konnte nur durch die Änderung und Vergrößerung des herkömmlichen Belebtschlammverfahrens durch eine Nitrifikations-/Denitrifikations-Stufe, gefolgt von einer Abwasserfiltration zur Rückhaltung von abfiltrierbaren Stoffen erreicht werden.

Eine weitere Technik ist das PACT3+System. Dieses Konzept beinhaltet die Kombination von verschiedenen verfügbaren Techniken mit dem Ziel, die Leistungsfähigkeit, die Flexibilität und die Wirtschaftlichkeit des PACT® -Systems zu verbessern.

Beim PACT3+System wird Aktivkohle zusammen mit Eisen dem Aerobreaktor zugegeben. Das Eisen dient als Flockungsmittel zur Phosphatfällung und verbessert die Einbindung von Farbstoffen in den Schlamm. Die Reaktivierung der anfallenden Aktivkohle und eisenhaltigen Schlämme wird bei Einsatz von Wasserstoffperoxid bei niedriger Temperatur (unter 130°C) durchgeführt (ein Verfahren, das als "katalytische Aktivkohle-Nass-Peroxidation") bezeichnet wird. Konzentrierte oder adsorbierte Stoffe werden unter Einsatz von Wasserstoffperoxid durch fortschrittliche Oxidation, d.h. es werden die Bedingungen der Fentons Reaktion geschaffen (H_2O_2, Fe^{2+} bei pH 3), zerstört. Die Grundzüge dieses Verfahrens sind in Abschnitt 4.10.7.beschrieben. Sowohl die reaktivierte Aktivkohle als auch das Eisen werden in das aerobe System zurückgeführt.

Bei diesem fortschrittlichen Verfahren ist die Zugabe von Sauerstoff (Reinsauerstoff oder Luft) nicht erforderlich, weil dieser bereits in der Biomasse vorhanden ist.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die beschriebenen Vorbehandlungstechniken erhöhen die Leistungsfähigkeit der Belebtschlammbehandlung.

Die wichtigsten Vorteile der stufenweisen tertiären Behandlung nach der biologischen Stufe sind:

- Verminderung des Anfalls an Überschussschlamm
- Es werden vorzugsweise Substanzen entfernt und zerstört, die potenziell gefährlich sind (biologisch nicht abbaubar, bioakkumulativ, toxisch).
- Das Belebtschlammsystem ist gegen Stoßbelastung besser geschützt und wegen des Abbaus der adsorbierten Stoffe ist das Risiko der Verdrängung von Farbstoffen und anderen adsorbierten Stoffen viel kleiner als dies bei nachgeschalteter Adsorption (z.B. granulierte Aktivkohle) der Fall ist.
- Die anfallenden überschüssigen Feststoffe sind kompakt und halten die übrig gebliebenen Stoffe zurück, wodurch sie leichter entwässerbar sind (anaerob) und der Verbrennung zugeführt werden können.
- Verbesserung der Mineralisation der organischen Schadstoffe
- Geringerer Energiebedarf für die Belüftung.

Betriebsdaten

Mit den PACT® und PACT3+ Behandlungsverfahren ist eine gute Filtration zur wirksamen Abtrennung des Schlammes vom behandelten Abwasser sehr wichtig.

Anwendbarkeit

Die Technik ist für bestehende und neue Anlagen anwendbar, bei denen eine biologische Behandlung verfügbar ist und bei denen die Feststoffe im Sedimentationssystem vollständig zurückgehalten werden. Sofern die Gefahr des Austrags von Feststoffen mit dem Abwasser besteht, muss eine Mikrofiltration nachgeschaltet werden.
Die Zugabe von Adsorptionsmittel (Aktivkohle) und Coagulationsmittel kann an all den Stellen erfolgen, an denen der Einsatz am effektivsten (Kosten, Leistungsfähigkeit) ist und muss nicht notwendigerweise

unmittelbar in den aeroben Teil erfolgen. Dies ist durch den Gegenstrom von Coagulation, Adsorption und Filtration bedingt, was den Effekt der Rückführung der aus dem Abwasser entfernten und Adsorptionsmittel- und Coagulationsmittel-haltigen Stoffe in das biologische System hat.

Die Reaktivierung unter Einsatz von Wasserstoffperoxid ermöglicht die Wiederverwendung der Kohle und des Eisens. Die Technik ist für die Vorbehandlung von heißen Konzentraten (in etwa vergleichbar mit der in Abschnitt 4.10.7 beschriebenen Technik, aber einfacher, da keine Eindüsung von Sauerstoffgas erforderlich ist) und für die Reaktivierung von Schlämmen aus biologischen, physikalischen und Coagulationsprozessen am interessantesten.

Wirtschaftliche Aspekte

Die folgenden zusätzlichen Anlagenteile sind erforderlich:
- Dosiersysteme für die Pulverkohle und das Eisensulfat
- Dosiersystem für Wasserstoffperoxid
- Mikrofiltration
- Reaktor für die Reaktivierung von konzentrierten Abwasserteilströmen

Es sind spezielle Aktivkohlesorten bekannt, die die besten Ergebnisse liefern. Die Kosten hängen von der Dosierung ab (weniger als 100 g/m^3 Mischabwasser ist erforderlich, wenn die Reaktivierung der Aktivkohle durchgeführt wird).

Das Wasserstoffperoxid wird in stöchiometrischen Mengen zur Umwandlung der konzentrierten Stoffe in biologisch eliminierbare Stoffe verbraucht (bei optimalem pH-Wert und optimaler Temperatur).

Das Eisen wird als Eisensulfat zugegeben. Es wird als Coagulationsmittel zugegeben, aber es wirkt auch als Katalysator, Nährstoff und Fällmittel für Sulfide und Phosphate.

Wichtige Gründe für die Einführung dieser Technik

Die PARCOM-Empfehlungen 94/5 empfehlen nach kritischer Würdigung des PACT-Verfahrens die Einführung des PACT3+Systems als eine der vielversprechendsten aufkommenden Technologien (auf Basis fortschrittlicher Oxidationsverfahren, Technologien für die 90er Jahre).

Referenzanlagen

Weltweit werden unterschiedliche PACT-Verfahren zur Behandlung farbstoffhaltiger Abwässer eingesetzt.

Das PACT®-System ist seit 1980 für Textilabwässer in der Stadt Vernon in Betrieb.

Das PACT+System ist bei Desso eingebaut worden; Desso hat auch das PACT++System untersucht (es gibt keine Informationen über zukünftige Richtungen).

Das PACT3+System ist ein Konzept, das verschiedene eingesetzte Techniken kombiniert.

Literatur

[314, L. Bettens, 2002], [292, US Filter-Zimpro, 2002].

4.10.4 Recycling von Textilabwasser durch Behandlung von ausgewählten Teilströmen mittels Membrantechniken

Beschreibung

Membrantechniken werden auf verschiedene Arten für die Behandlung von abgetrennten Abwasserteilströmen eingesetzt und erlauben die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Wasser mit unmittelbarer Integration in den Herstellungsprozess. Nachfolgend werden zwei Fallstudien vorgestellt, bei denen Membrantechniken zur Behandlung von Abwasser aus Färbeprozessen im Einsatz sind. Allerdings sind diese Fallstudien nur Beispiele. Membrantechniken können auch für andere Abwasserarten eingesetzt werden, wie zum Beispiel für Entschlichtungsabwässer (siehe Abschnitt 4.5.1), auch von solchen, die aus der enzymatischen Entschlichtung von Geweben, die Stärke und modifizierte Stärke als Schlichtemittel enthalten, stammen [192, Danish EPA, 2001].

Anlage A) [179, UBA, 2001]

Die Firma veredelt Webware, die hauptsächlich aus Baumwolle besteht. Die Prozesssequenz beinhaltet die Vorbehandlung, das Färben (KKV), den Pigmentdruck und die Ausrüstung (Einsatz von Weichmachern und Fluorcarbonharzen). Bei den Spülvorgängen fällt das meiste Abwasser an.

Die folgende Abbildung zeigt das Fließschema der für die abgetrennten Abwasserteilströme eingesetzten Behandlung.
Die eingesetzten Membrantechniken beinhalten Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose.

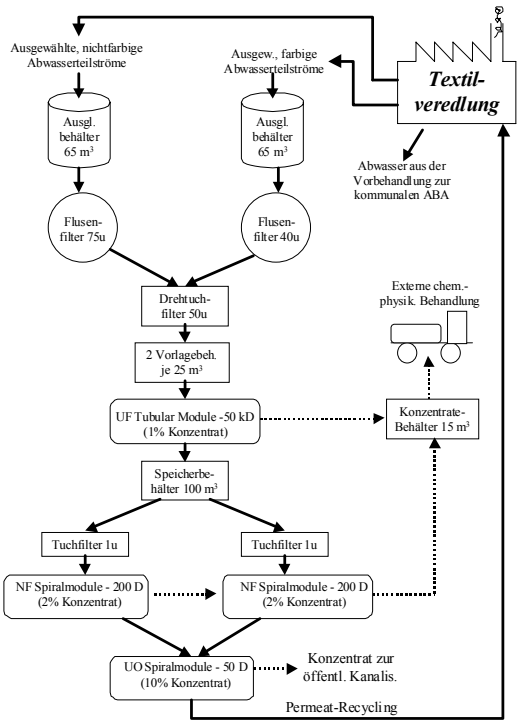


Abbildung 4.44: Behandlung ausgewählter und abgetrennter Abwasserteilströme mittels einer Kombination von Membrantechniken (Ultrafiltration, Nanofiltration and Umkehrosmose) – die Trenngrenzen der Membranen sind in Dalton (D) angegeben
[179, UBA, 2001]

Es wird nicht das gesamte Abwasser zurückgeführt. Das Abwasser aus der Vorbehandlung (alkalisches Abkochen und Bleichen) und aus der Ausrüstung (Rest-Ausrüstungsklotzflotten) wird in der Membrananlage nicht behandelt, sondern nach Neutralisation der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.

Zur Bewertung des Wiederverwendungspotenzials müssen die einzelnen Abwasserteilströme sorgfältig analysiert und entsprechend ihrer Eignung für eine Membranbehandlung abgetrennt werden. Zum Beispiel

können pigmentdruckpastenhaltige Abwasserteilströme nicht mittels Membranen behandelt werden, da die enthaltenen Bindemittel zu einem irreversiblen Belag führen würden. Weiterhin waren einige Prozessänderungen notwendig. Beispielsweise musste der Einsatz von Wasserglas für das KKV-Färben aufgegeben werden, da die Silikate die Membranen verblocken würden.

Die erste Membranstufe besteht aus einer Ultrafiltration mit tubularen Keramikmodulen, die für die Entfernung aller Restpartikel und Polymere erforderlich ist.

Ca. 90 % der zugeführten Abwässer können für die meisten Prozesse recycliert werden. Allerdings muss die Wiederverwendung von behandeltem Abwasser sorgfältig bewertet werden. Beispielsweise wird Frischwasser und nicht recycliertes Abwasser für die Zubereitung von Bleich-, Färbe- und Ausrüstungsflotten verwendet.

Anlage B) [192, Danish EPA, 2001]

Das zweite Beispiel betrifft ebenso eine Firma, die Baumwollgewebe veredelt. Es beinhaltet folgende Maßnahmen:

- Rückgewinnung und Wiederverwendung des Wassers aus dem Färbebad und dem ersten Spülbad nach dem Reaktivfärben durch Behandlung des hoch farbbelasteten und salzigen Abwassers mittels Aktivkohle; die Kohle hält den Farbstoff und andere organische Stoffe zurück und liefert ein klares, heißes und Natriumchlorid- und Natriumhydroxid- haltiges Wasser, das wiederverwendet wird.
- Rückgewinnung und Wiederverwendung von Spülwasser aus den Färbeprozessen durch Membranfiltration (mit Nanofiltration oder Umkehrosmose).

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Für Anlage A wird eine Reduktion des Wasserverbrauchs und des Abwasserableitung von ungefähr 60% berichtet [179, UBA, 2001]. Die CSB-Fracht des zu einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage abgeleiteten Abwassers wird um ca. 50% vermindert. Ähnliche Verminderungen des Wasserverbrauchs und der Ableitung von Chemikalien (besonders von Salz) sollen auch in der zweiten Anlage vorliegen [192, Danish EPA, 2001].

Betriebsdaten

Anlage A ging 1995 in Betrieb. Viele Probleme mussten bewältigt werden, besonders die Entfernung von Fasern und Partikeln (z.B. Sengestaub) sowie die Identifizierung von Chemikalien, die zur Belagbildung auf den Membranen führten. Die Ultrafiltration musste von Spiralmodulen auf keramische Rohrmodule umgerüstet werden, da letztere hinsichtlich Belagbildung weniger empfindlich sind.

Die Permeatflüsse sind folgende:

- Ultrafiltration (UF): 85-130 l/m^2 x h
- Nanofiltration (NF): 12 - 17 l/m^2 x h
- Umkehrosmose (UO): 11 - 17 l/m^2 x h

Die Anlage behandelt um 900 m^3/Woche Abwasser (was ca. 70% der Gesamtabwassermenge entspricht) und gewinnt um 800 m^3/Woche Wasser zurück, das für alle Wasch- und Spülprozesse eingesetzt werden kann.

Die Anlage wird batch-weise betrieben. Das Konzentrat wird in einer externen Anlage chemisch-physikalisch behandelt. Als weitere Optimierung soll das Konzentrat zukünftig auf einen Wassergehalt von 15% eingedampft und anschließend verbrannt werden.

Die von Dänemark berichtete Erfahrung zu *Anlage B* resultierte aus dem Betrieb einer halbtechnischen Anlage. Die Bemessungsparameter für die Aktivkohle-Versuchsanlage waren eine Aufenthaltszeit von zwei Stunden und eine Beladung von 4 kg Aktivkohle/kg Farbstoff. Die eingesetzte Aktivkohlesorte war F400 von Chemviron Carbon. Eine großtechnische Anlage kann aus zwei in Reihe geschalteten Kolonnen bestehen, die in wechselnder Reihenfolge geschaltet werden, sodass bei Erreichen des Farbstoffdurchbruchpunktes Kapazität für den Reaktivierungsvorgang besteht.

Die Testfärbungen zeigten, dass die Wiederverwendung von warmen, salzhaltigen und entfärbten Färbebädern ohne nachteilige Auswirkungen auf den Farbton und die Echtheit möglich ist.

Die Bemessungsparameter für die Testanlage zur Membranbehandlung basierten auf Spiralmodulen mit einem durchschnittlichen Flux von 25 l/m^2h bei 25 °C und 7 - 10 bar. Die ausgewählten eingesetzten Module kamen von OSMONICS DESAL (50 mil Duratherm Elemente).

Verlagerungseffekte

Der Energieverbrauch der Anlage scheint beträchtlich zu sein. Für Anlage A wird ein Energieverbrauch für die Membrananlage in Höhe von ungefähr 20 kWh/m^3 behandeltes Abwasser berichtet. In Anbetracht der Tatsache, dass es sich bei der Membrantechnik um eine reine Trenntechnik handelt, ist die umweltgerechte Entsorgung des Konzentrates ein entscheidender Punkt.

Für die zweite Fallstudie liegen keine Verbrauchsdaten vor.

Anwendbarkeit

Die Technik ist für alle Textilveredlungsbetriebe anwendbar, vorausgesetzt das Abwasser wird gezielt getrennt und die einzelnen Abwasserteilströme auf Membranverträglichkeit untersucht und ausgewählt. Veredlungsrezepte müssen hinsichtlich Membranverträglichkeit überprüft und möglicherweise geändert werden (siehe obige Beschreibung).

In bestehenden Fabriken sind für die Abwassertrennung zusätzliche Rohrleitungssysteme erforderlich. Auch müssen zusätzliche Zwischenbehälter (Platzbedarf) installiert werden.

Für die Wiederverwendung des Salzes muss die so genannte „all in-Färbemethode“ angewandt werden, da das Salz im Wasser von Anfang vorhanden sein soll. Dies steht im Gegensatz zu den üblichen Verfahren, bei denen der Farbstoff vor der Salzzugabe gleichmäßig in der Flotte verteilt wird (siehe Abschnitt 2.7.3 “Reactive dyes”).

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten für die 10 m^3/h-Anlage (Anlage A) betragen ca. 1 Million EUR. Unter Berücksichtigung der Kapitalkosten und Betriebskosten (Personal, Energie, Chemikalien für die Membranreinigung, Unterhaltung und Konzentratentsorgung) betragen die spezifischen Kosten 4,5 EUR/m^3 rückgewonnenes Wasser (Kapitalkosten: 1,3 EUR/m^3, Betriebskosten: 3,2 EUR/m^3) [179, UBA, 2001].

Für Anlage B wird eine Amortisationszeit von 5 Jahren bei Rückgewinnung und Wiederverwendung des Färbebades durch Aktivkohlebehandlung und von 8 Monaten bei Behandlung mittels Membrantechnik und Recycling des Spülwassers vom Färben berichtet [192, Danish EPA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Hohe Kosten für das Frischwasser und Abwasser sind die Hauptgründe für die Einführung dieser Technik.

Referenzanlagen

Membrananlagen für die Behandlung von abgetrennten Abwasserteilströmen kommen in vielen Betrieben in Europa zum Einsatz. Die insbesondere hier beschriebenen Anlagen sind:
Anlage A: Fa. van Clewe GmbH & Co.KG, D-46499 Dingden, die für eine Abwassermenge von 10 m^3/h ausgelegt ist
Anlage B: Martensens A/S, DK-7330 Brande

Literatur

[179, UBA, 2001], [192, Danish EPA, 2001].

4.10.5 Behandlung und Recycling von Abwasser, das mit farbpigmenthaltigen Pasten belastet ist

Beschreibung

Diese Technik hat die Behandlung von pigmentdruckpastenhaltigem Abwasser mit vollständiger Wiederverwendung des anfallenden Permeates mittels Membrantechnik zum Gegenstand.

In dem hier beschriebenen Beispiel resultiert das Abwasser aus der Farbküche zur Zubereitung von Druckpasten (hauptsächlich aus Reinigungsvorgängen von Rührern und Kübeln). Die Pigmentpasten enthalten vor allem organische Farbpigmente, organische Verdickungsmittel (üblicherweise Polyacrylate), organische Bindemittel (Copolymerisate), Fixiermittel (organische Harze), Katalysatoren und Weichmacher.

Die Behandlung besteht aus folgenden Schritten (siehe das Fließbild in der folgenden Abbildung):

- Coagulation zur Entklebung der Binde- und Fixiermittel (dafür wird Polyaluminiumchlorid-sulfat zugegeben)
- Fällung des gebildeten Niederschlags mit Bentonit bei pH 6
- Mikrofiltration des Niederschlags. Die eingesetzten Membranen bestehen aus Polypropylen mit einer Trenngrenze von 0.2 µm. Die Schwebstoffe im Konzentrat werden in einem Schrägklärer nach Zugabe eines Flockungsmittels entfernt.

Der gebildete Schlamm wird einer externen chemisch-physikalischen Behandlung zugeführt. Es ist in naher Zukunft vorgesehen, ihn durch Verbrennung zu entsorgen. Das Permeat ist völlig feststofffrei und kann für die Reinigungsvorgänge wieder eingesetzt werden.

Abbildung 4.45 weist auch darauf hin, dass das Abwasser aus der Farbküche zur Zubereitung von Pigmentdruckpasten zusammen mit Abgaswaschwasser (Behandlung des Abgases von drei Spannrahmen) in der Membrananlage behandelt wird. Herzstück der Anlage sind die zwei Mikrofiltrationseinheiten, die jeweils aus 400 Spiralmembranmodulen bestehen.

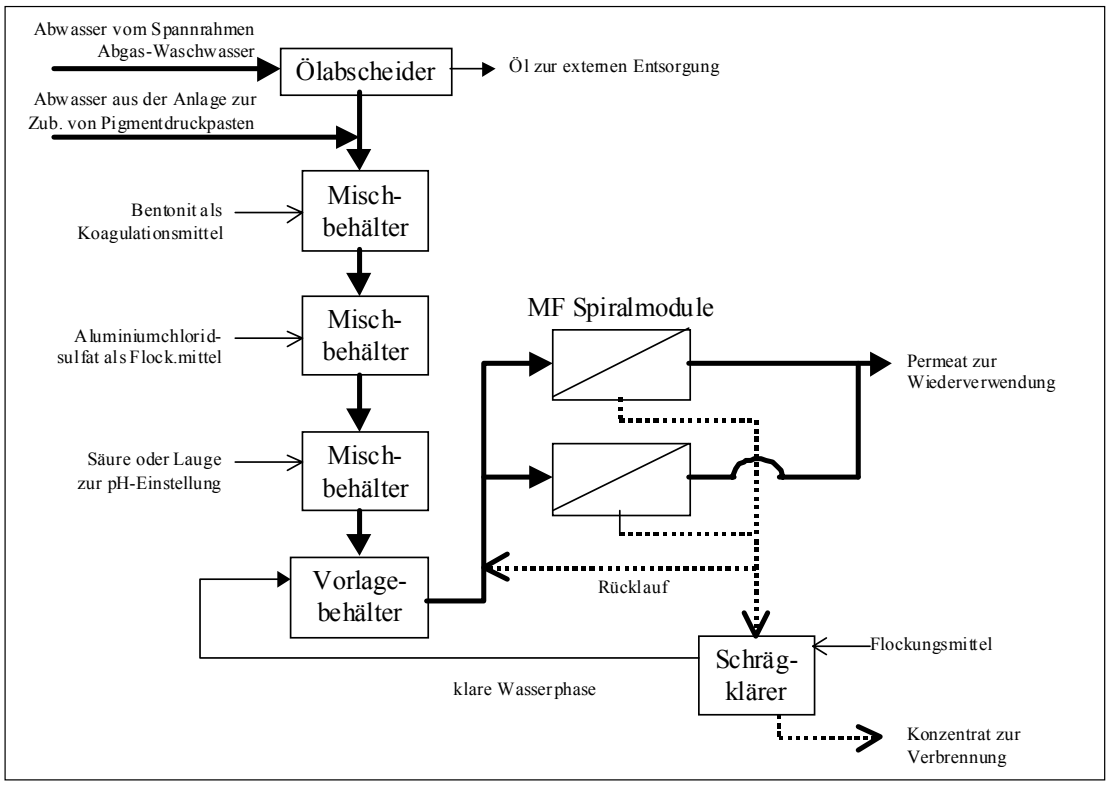


Abbildung 4.45: Fließbild für eine Anlage zur Behandlung und für das Recycling von Abwasser aus einer Farbküche zur Zubereitung von Pigmentdruckpasten (Waschwasser aus einem Wäscher wird in der gleichen Anlage behandelt)
[179, UBA, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Das Abwasser wird zu mehr als 90% recycliert. Die biologisch nicht abbaubaren Stoffe wie die organischen Verdickungsmittel, Bindemittel und Fixiermittel werden vollständig entfernt und können anschließend durch Verbrennung mineralisiert werden (im vorbeschriebenen Beispiel wird die Verbrennung noch nicht praktiziert, ist aber in naher Zukunft vorgesehen). Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Verbrennung des Schlammes wegen der Anwesenheit von Chloriden ein Potenzial für die Entstehung von gefährlichen Stoffen (Dioxine und Furane) besteht [281, Belgium, 2002]. Heutzutage sind zur Vermeidung von solchen Emissionen katalytische und Hochtemperaturverbrennungsanlagen verfügbar.

Betriebsdaten

Die CSB-Konzentration im zulaufenden Abwasser variiert zwischen 4000 und 10000 mg O_2/l. Die CSB-Konzentration im Permeat liegt bei 600 mg O_2/l, was einer Reinigungsleistung von ca. 90% entspricht.

Die Coagulation muss wegen der organischen Binde- und Fixiermittel sehr sorgfältig durchgeführt und überwacht werden. Im Falle einer unvollständigen Entklebung dieser Stoffe würde dies zur Belagbildung auf den Membranen führen, was wiederum eine Verstopfung innerhalb kurzer Zeit zur Folge hätte.

Der Differenzdruck der Mikrofiltration liegt bei ungefähr 1 bar.

Verlagerungseffekte

Für die Abwasserbehandlung und -recycling wird Energie benötigt [179, UBA, 2001]. Verbrauchsdaten dafür sind nicht verfügbar.

Anwendbarkeit

Die Technik ist sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen zur Zubereitung von Pigmentpasten für das Beschichten oder Bedrucken von Textilsubstraten anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die beschriebene Anlage für eine Menge von 2,5 m^3/h (die zwei erwähnten Abwasserströme) erforderte Investitionskosten in Höhe von 180.000 EUR. Die Betriebskosten einschließlich der Kosten für die externe Entsorgung des Konzentrates (was den Löwenanteil ausmacht) betragen ca. 4 EUR/m^3.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die im vorliegenden Beispiel betrachtete Firma leitet das Abwasser in eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage ein und wird von dort mit starken Beschränkungen bezüglich Menge und CSB-Fracht konfrontiert.

Referenzanlagen

Bei der van Clewe GmbH, D-46495 Dingden wird seit 2001 eine Anlage für 1,25 m^3/h für die gemeinsame Behandlung mit Abwasser aus der Wäsche von Spannrahmenabgas (weitere 1,25 m^3/h) betrieben.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.10.6 Anaerobe Entfärbung von Rest-Farbklotzflotten und Restdruckpasten

Beschreibung

Klotzflotten für das kontinuierliche und semi-kontinuierliche Färben und Druckpasten enthalten hohe Konzentrationen an Farbstoffen (siehe Abschnitt 3.3.3.5.4). Rest-Farbklotzflotten und Restdruckpasten können in einem Faulturm, vorzugsweise in Cofermentation mit Primär- und Überschussschlamm aus der biologischen

Abwasserbehandlung anaerob behandelt werden. In der Praxis werden die Rückstände anaeroben Faultürmen von kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen zugegeben.

Unter anaeroben Bedingungen werden diese Azogruppen der Azofarbstoffe (die charakteristisch für diese Art von Farbstoffen sind) irreversibel gespalten und die Farbstoffe verlieren dadurch ihre Farbigkeit. Allerdings absorbieren die entstehenden aromatischen Moleküle immer noch Licht, weshalb oft eine gelbliche Restfärbung verbleibt.

Die wasserlöslichen Spaltprodukte (diejenigen mit Sulfogruppen) verbleiben in der Wasserphase und gelangen mit dem Trübwasser und dem Filtrat aus der Schlammentwässerung in die Belebtschlammstufe. Die mehrfach substituierten Naphthalinderivate sind biologisch schwer abbaubar und sind im behandelten Abwasser präsent. Deshalb muss nachfolgend das Trübwasser und das Filtrat in einem Belebtschlammsystem behandelt werden.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die anaerobe Behandlung erreicht bei Azofarbstoffen Entfärbungsraten von mehr als 90% (bestimmt als Verminderung der spektralen Absorptionskoeffizienten bei den Wellenlängen 436, 525 und 620 nm) [179, UBA, 2001].
Im Falle von Restdruckpasten, die natürliche Verdickungsmittel wie Alginate oder Galaktomannane enthalten, ist auch die Bildung von Biogas aus dem Abbau dieser Biopolymere zu verzeichnen.

Obwohl die Menge der genannten Konzentrate klein ist (selbst für einen großen TVB nur wenige Tonnen pro Woche) gibt es Fälle, bei denen die Restfarbigkeit des behandelten Abwassers um ca. 50% reduziert werden konnte.

Betriebsdaten

Um mit der anaeroben Behandlung den größten Nutzen zu erzielen, sollte diese Technik in Kombination mit prozessintegrierten Maßnahmen mit dem Ziel der Minimierung der anfallenden Restdruckpastenmengen angewandt werden. Außerdem ist die Abtrennung der Restfarbklotzflotten von anderen Abwasserteilströmen am Anfallort wichtig, um sie konzentriert halten zu können.

Die Zugabe von Reaktivdruckpasten zu einem Faulturm sollte wegen möglicher Hemmeffekte auf den anaeroben Abbauprozess 10 g/kg Schlamm nicht übersteigen. Laboruntersuchungen sind für die Bestimmung von Hemmeffekten hilfreich.

Klotzflotten und Druckpasten, die schwermetallhaltige Farbstoffe enthalten, sollten getrennt gehalten werden, sofern nicht der ausgefaulte Schlamm verbrannt oder auf einer geeigneten Deponie (siehe Richtlinie 99/31/EG des Rates vom 26.04.1999 über Abfalldeponien) abgelagert wird.

Verlagerungseffekte

Die reduktive Spaltung der Azogruppen führt zu aromatischen Aminen, die kanzerogene oder karzinogene Effekte hervorrufen können. Allerdings haben bisherige Untersuchungen diese Gefahr nicht bestätigt [179, UBA, 2001] (mit Verweis auf “Kolb, 1988”). Weiterhin werden das Trübwasser und das Filtrat aus der anaeroben Behandlung normalerweise in einer Belebtschlammanlage behandelt.

Anwendbarkeit

Die Technik kann sowohl für neue als auch für bestehende Anlagen angewandt werden.

Die anaerobe Behandlung ist besonders für Azofarbstoffe geeignet, die 50% der gegenwärtig am Markt verfügbaren Farbmittel ausmachen.
Allerdings können andere chromophore Systeme damit nicht wirkungsvoll behandelt werden. Küpenfarbstoffe z.B. können zwar zur farblosen Form reduziert werden; allerdings ist dieser Prozess reversibel.

Pigmentdruckpasten können in Faultürmen nicht behandelt werden, da sie durchweg biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, die zudem wegen der polymeren Bindemittel zu Belägen im Faulturm führen können.

Zusammenfassend: Auch wenn im Zuge der anaeroben Behandlung von Azofarbstoffen Entfärbungsleistungen von 90% erreicht werden, weist diese Technik bei Firmen mit einem breiteren Spektrum an Farbstoffen eine durchschnittliche Gesamtentfärbungswirkung auf.

Wirtschaftliche Aspekte

Die bekannten Kosten für die anaerobe Behandlung in kommunalen Faultürmen schwanken zwischen 30 und 110 EUR/t Rest-Farbklotzflotte oder Restdruckpaste [179, UBA, 2001].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Behördlicher Druck im Zusammenhang mit der Überschreitung von bestehenden Farbigkeitsgrenzwerten im einzuleitenden Abwasser aus Behandlungsanlagen.

Referenzanlagen

In Deutschland werden Restdruckpasten in den Faultürmen der kommunalen Abwasser-behandlungsanlagen in Ravensburg, D-Ravensburg and Bändlegrund, D-Weil behandelt. Rest-Farbklotzflotten werden im Faulturm der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage Mergelstetten, D- Heidenheim-Mergelstetten behandelt.

Literatur

[179, UBA, 2001]

4.10.7 Behandlung ausgewählter, abgetrennter und biologisch nicht abbaubarer Abwasserteilströme mittels chemischer Oxidation

Beschreibung

Bei verschiedenen Prozessen der Textilveredlung fallen hochbelastete Abwasserteilströme an wie z.B. Entschlichtungsflotten und ausgezogene Färbeflotten. In Abhängigkeit von der Effizienz der Waschtechnik (Wasserverbrauch) sowie von der Schlichtemittelauflage können in den Entschlichtungsflotten CSB-Konzentrationen bis zu 20.000 mg O_2/l anfallen. In Abhängigkeit von der Farbstoffklasse weisen ausgezogene Färbeflotten CSB-Konzentrationen zwischen 1.000 und 15.000 mg O_2/l auf. Restklotzflotten vom Färben oder vom Ausrüsten sowie Restdruckpasten weisen sogar noch deutlich höhere CSB-Konzentrationen auf.

Entschlichtungsflotten mit biologisch nicht abbaubaren Schlichtemitteln sowie ausgezogene Färbebäder können durch Oxidation in einem speziellen Reaktor bei 100-130°C und über 3 bar Druck (max. 5 bar) behandelt werden. Dabei ist das Haupt-Oxidationsmittel molekularer Sauerstoff. Wasserstoffperoxid initiiert lediglich die Oxidationsreaktion und sorgt mit dafür, dass sie am Laufen bleibt (liefert 1/5 des reaktiven Sauerstoffs). Als Katalysator wird ein Eisen(II)-Salz zugegeben. Mit CSB-Konzentrationen im Zulauf von mehr als 2500 mg/l verläuft die Reaktion exotherm. Das Verfahren wird als „Thermisches Fentons-Verfahren“ bezeichnet. Die nachstehende Abbildung zeigt den Reaktor mit den Reaktionsbedingungen. Weitere Informationen über fortschrittliche Oxidationsverfahren und zu der Fentons Reaktion sind in Kapitel 14 dargelegt.

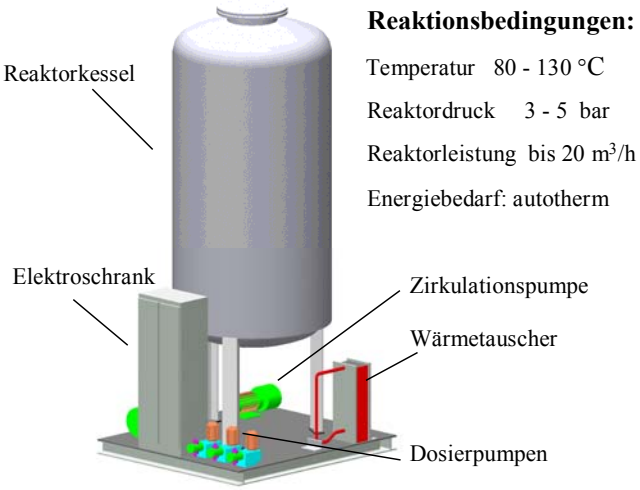


Abbildung 4.46: Prinzipskizze des Reaktors für die katalytische Oxidation mit O_2/H_2O_2 von ausgewählten, hochbelasteten Abwasserteilströmen
[179, UBA, 2001]

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

In Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit, der Temperatur und dem Druck sowie von den chemischen Eigenschaften der Abwasserinhaltsstoffe werden CSB-Reinigungsleistungen zwischen 70-85% erreicht.

Der Rest-CSB ist wegen der Modifikation von Verbindungen im Laufe des Oxidationsprozesses zu einem hohen Prozentsatz biologisch abbaubar. Berücksichtigt man die nachfolgende biologische Behandlung (üblicherweise in der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage), so ergeben sich hohe CSB-Eliminationsraten (95% oder mehr). Dabei handelt es sich um echte Mineralisation, d.h. um vollständigen Abbau der organischen Stoffe. Die Entfärbungswirkung beträgt mehr als 90% und die behandelten ausgezogenen Färbeflotten sind praktisch farblos.

Betriebsdaten

Abwasserteilströme von verschiedenen Prozessen (mit verschiedenen Stoffen und Konzentrationen) werden nacheinander behandelt, um die Betriebskosten zu minimieren. Die Behandlung erfolgt kontinuierlich und ist vollständig automatisiert. Sie benötigt wenig Betriebspersonal.

Obwohl der Eisenkatalysator recycliert wird, ist dies nicht immer notwendig, z.B. bei einer nachfolgender Behandlung des Abwassers in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage, in der das Eisen der Phosphatentfernung oder wenigstens zur Entwässerung des Schlammes dient.

Typische Dosierungen der Chemikalien für den Oxidationsprozess (z.B. CSB = 8500 mg O_2/l) sind:
- 13 l H_2O_2-Lösung (35%)/m^3 Abwasser (1.53 l H_2O_2-Lösung/m^3 und 1000 mg O_2/l CSB)
- 35 ml H_2SO_4 (30%)/m^3 Abwasser
- 120 g Fe^{2+}/ m^3 Abwasser

Verlagerungseffekte

Der Betrieb des Oxidationsreaktors benötigt Elektrizität, was jedoch von untergeordneter Bedeutung ist.

Anwendbarkeit

Die Oxidationstechnik ist sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen anwendbar.

Die Abtrennung der ausgewählten Abwasserteilströme (vorzugsweise automatisch) ist zusammen mit der notwendigen Verrohrung und den Ausgleichsbehältern erforderlich. Der Platzbedarf für einen Oxidationsreaktor und für die Chemikalienbehälter ist nicht beträchtlich und stellt keine Einschränkung dar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten für einen Reaktor bei einer Abwassermenge von 4-5 m^3/h (einschließlich Reaktor, Dosierungseinrichtungen für Wasserstoffperoxid und den Eisenkatalysator, Wärmetauscher, Einheit zur Zubereitung der Katalysator-Lösung, Verrohrung und Steuer- und Regeltechnik) betragen ca. 230.000 EUR. Die Betriebskosten belaufen sich einschließlich der vorgenannten Dosierung von Chemikalien, der Unterhaltung, der Personalkosten und des Stromverbrauchs auf ca. 3 EUR/m^3. Es ist zu betonen, dass diese Zahl sich auf die Behandlung von ausgewählten hochbelasteten Abwasserteilströmen bezieht und nicht auf das gesamte Mischabwasser.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Schwierigkeiten bei der Einhaltung von Grenzwerten für die CSB-Fracht, biologische Abbaubarkeit und Toxizität seitens der kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen.

Referenzanlagen

Es besteht eine Anlage bei der Schoeller Textil AG, CH-9475 Sevelen, die seit 1996 in Betrieb ist; der Durchsatz beträgt 4-5 m^3/h. Eine zweite und dritte Anlage befindet sich in der Montage (August 2001) bei den Firmen Tintoria di Stabio SA, CH-6855 Stabio und Givaudan Vernier SA, CH-1214 Vernier [179, UBA, 2001].

Literatur

[51, OSPAR, 1994], [179, UBA, 2001]

4.10.8 Abwasserbehandlung mittels Fällung/Flockung mit Verbrennung des Schlammes

Beschreibung

Die Behandlung von Textilabwasser mittels Fällung/Flockung zur Reduzierung der organischen Fracht und besonders zur Entfärbung wird seit mehr als 100 Jahren praktiziert. Heutzutage gibt es Techniken mit minimiertem Schlammanfall und zur Reduzierung nachteiliger Auswirkungen im Zusammenhang mit der Schlammentsorgung. Anstelle der Deponierung kann der Schlamm nach dem Stand der Technik verbrannt werden.

In modernen Anlagen wird das Präzipitat nicht einfach durch Sedimentation aus der Wasserphase abgetrennt, sondern durch Entspannungsflotation. Die Fällungs-/Flockungsmittel werden speziell zur Maximierung der CSB-Entfernung sowie der Entfärbung bei minimiertem Schlammanfall ausgewählt. In den meisten Fällen ergeben Kombinationen von Aluminiumsulfat, einem kationischen organischen Flockungsmittel, und sehr niedrigen Mengen eines anionischen Polyelektrolyts die besten Ergebnisse.
Obwohl Sulfat bei hohen Konzentrationen (>500 mg/l) betonaggressiv wirkt, werden Sulfatsalze Chloridsalzen vorgezogen. Sulfate sind aus dem Wasser leichter abzuscheiden als Chloride. Weiterhin wird durch die Verwendung von Sulfaten der Eintrag von Chlorid ins Abwasser vermieden, was bei der Verbrennung des Schlammes wichtig ist [281, Belgium, 2002].

Eisensulfat ist für die die CSB-Entfernung gleich wirksam und kann auch als Koaguliermittel angesehen werden (z.B. ist es besonders für die Abtrennung von Acrylaten und anderen Stoffen im Abwasser aus dem

Pigmentdruck wirksam). Der Einsatz von Eisen hat Vorteile (es ist für den Redoxprozess verantwortlich, es kann recycliert werden usw.), aber es bildet farbige Komplexe, die in Lösung bleiben und einen gelblich-braunen Farbstich verursachen [281, Belgium, 2002].

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Die üblicherweise erreichte CSB-Entfernung liegt bei ca. 40 – 50 %. Wenn das Abwasser einen hohen Gehalt an wasserunlölichen Stoffe aufweist (z.B. Abwasser aus Pigmentdruckabteilungen) ist die CSB-Entfernungsrate höher. Die Entfärbung liegt bei mehr als 90 %.

Der Schlamm wird in einer Verbrennungsanlage vollständig mineralisiert.

Betriebsdaten

Vor der Fällung/Flockung erfolgt ein Mengenausgleich des Abwassers. Allerdings kann die Zeit für den Mengenausgleich im Vergleich zur biologischen Behandlung deutlich kürzer sein (um 12 Stunden). Im Abwasser enthaltene Fasern werden mit einem Sieb entfernt.

Die Dosierung der Fällungs-/Flockungsmittel beträgt üblicherweise (im Fall der Behandlung von Mischabwasser mit einer CSB-Konzentration von ca. 1000 mg O_2/l):
- Aluminiumsulfat: 400 – 600 mg/l
- kationisches organisches Flockungsmittel: 50 - 200 mg/l
- anionisches Polyelektrolyt : 1 – 2 mg/l

Der Schlammanfall beträgt 0,7-1 kg TS/m^3 behandeltes Abwasser. Üblicherweise wird er mittels Kammerfilterpresse entwässert. Typischerweise beträgt der Trockensubstanzgehalt im entwässerten Schlamm 35 - 40% (so fallen je 0,5 kg reduzierten CSB 3 kg Schlamm an).

Verlagerungseffekte

Beträchtliche Mengen organischer Stoffe werden von der Wasserphase in den Schlamm verlagert. Allerdings wird der Schlamm verbrannt und somit die organischen Stoffe mineralisiert.

Für Entwässerung, Transport und Verbrennung wird Energie verbraucht.

Anwendbarkeit

Die Technik ist sowohl bei bestehenden als auch bei neuen Anlagen anwendbar.

4.10.9 Abgasreinigungstechniken

Beschreibung

Die nachfolgend aufgeführten Abgasreinigungstechniken können in der Textilveredlung eingesetzt werden:
- Oxidationsverfahren (thermische Nachverbrennung, katalytische Nachverbrennung)
- Kondensationsverfahren (z.B. Wärmetauscher)
- Absorptionsverfahren (z.B. wässrige Wäscher)
- Partikeltrennverfahren (z.B. Elektrofilter, Abscheider, Zyklone, Textilfilter)
- Adsorptionsverfahren (z.B. Aktivkohlefilter).

Die Beschreibung und die Leistung dieser Verfahren sind in einem weiteren BREF ([196, EIPPCB, 2001]) enthalten. In Abhängigkeit vom Abgasmassenstrom und der Schadstoffe, die abzureinigen sind, können diese Verfahren einstufig oder in Kombination zur Anwendung kommen. Typischerweise werden die folgenden Systeme eingesetzt:

- wässrige Wäscher
- Kombination von wässrigem Wäscher und Elektrofilter
- Kombination von Wärmetauscher, wässrigem Wäscher und Elektrofilter
- Wärmetauscher (in erster Linie zur Wärmerückgewinnung eingesetzt; gewisse Schadstoffe werden jedoch zum Teil kondensiert)
- Adsorption an Aktivkohle.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Sowohl flüchtiger organischer Kohlenstoff (VOC), Partikel und spezifische toxische Substanzen im Abgas als auch Geruchsbelästungen werden vermindert.

Betriebsdaten

Um eine hohe Betriebssicherheit zu gewährleisten, ist die Einstellung der optimalen Betriebsbedingungen und eine geeignete Wartung (in manchen Fällen wöchentliche Überprüfung und Reinigung der Aggregate) zwingend notwendig [179, UBA, 2001].

Verlagerungseffekte

Der sowohl bei der thermischen als auch katalytischen Nachverbrennung anfallende Energiebedarf und die damit verbundene Emission des Treibhausgases CO_2 sind zu berücksichtigen. Dieser Nachteil kann allerdings durch die ökologischen Vorteile (Entfernung organischer Verbindungen) aufgehoben werden [179, UBA, 2001].

Bei wässrigen Wäschern werden die Schadstoffe vom Abgas in das Abwasser verlagert. Eine effiziente Abwasserbehandlung (z.B. Öl/Wasser-Abscheider, biologische Abwasserbehandlung) ist erforderlich.

Anwendbarkeit

Abgasreinigungsanlagen können sowohl in Altanlagen wie auch in neuen Anlagen installiert werden. Beim Umbau von Altanlagen können wirtschaftliche, technische und logistische Faktoren die Anwendbarkeit jedoch einschränken.

Auf jeden Fall muss bei der Installation einer Abgasreinigungsanlage unter Berücksichtigung der oben genannten Verfahren, eine maßgeschneiderte Lösung erarbeitet werden. Generell gesehen sollten jedoch die untenstehenden Gesichtspunkte bezüglich der Einsatzmöglichkeiten von Reinigungsverfahren beachtet werden.

Oxidationsverfahren

Der Nachteil der thermischen Nachverbrennung ist der hohe Energieverbrauch zum Aufheizen des Abgases auf mindestens 750 °C. Die Temperatur des Reingases nach der Nachverbrennung liegt bei ca. 200 °C bis 450 °C. Die Textilindustrie hat keinen Bedarf an thermischer Energie in dieser Art und Menge. Damit bleibt die Abwärme ungenutzt.

Ein weiteres Problem ist das richtige Mischungsverhältnis aus Brennstoff und Abgas. In der Textilindustrie müssen meist große Abgasvolumenströme mit geringen Belastungen abgereinigt werden.

Zudem führen die häufig wechselnden Abgasverhältnisse zu einer ineffektiven Verbrennung.

Bei der katalytischen Nachverbrennung können Phosphorverbindungen, Halogene, Silikone und Schwermetallverbindungen den Katalysator vergiften. Diese Verbindungen sind in der Textilindustrie häufig vertreten, sodass die katalytische Nachverbrennung nur mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen anwendbar ist.

Die katalytische Nachverbrennung mit einer vollständigen Wärmerückgewinnung wird in einigen Betrieben zur Behandlung der Abgase aus Sengprozessen eingesetzt (siehe Abschnitt 2.6.1.1). Das heiße Abgas aus der

katalytischen Nachverbrennung wird über einen Luft/Wasser-Wärmetauscher geführt. Das bei der Abkühlung der Luft entstehende Heißwasser wird in der Vorbehandlung eingesetzt. Das Abgas (mit dem verbleibenden Wärmeinhalt) wird zur Trocknung nach dem Vorbehandlungsprozess verwendet [281, Belgium, 2002].

Kondensationsverfahren

Leichtflüchtige Schadstoffe, die oft auch geruchsintensiv sind, können mit dieser Technik nicht aus dem Abgas entfernt werden.

Absorptionsverfahren

Die Effizienz von Abgaswäschern hängt sehr stark von der Prozessführung ab. In der Regel liegt der Wirkungsgrad von Abgaswäschern in einem Bereich von 40 bis 60 %. Die Anwendbarkeit für wasserunlösliche Stoffe ist begrenzt.

Elektrofilter

Elektrofilter können Staub oder Aerosole mit einer Größe von 0,01 bis 20 µm abscheiden. Der höchste Wirkungsgrad wird im Bereich von 0,1 µm – 1,5 µm erreicht. Hersteller empfehlen daher, vor dem Elektrofilter einen mechanischen Filter zu installieren, der Partikel > 20 µm weitgehend abscheidet.

Der Filterwirkungsgrad für feste und flüssige Verunreinigungen liegt im Bereich zwischen 90 und 95 %. Gasförmige Substanzen und gleichzeitig geruchsrelevante Substanzen können nicht abgeschieden werden. Für einen hohen Gesamtwirkungsgrad ist es deshalb entscheidend, dass möglichst alle kondensierbaren Stoffe auch als Aerosol vorliegen, bevor sie in den Elektrofilter gelangen. Dies kann durch vorgeschaltete Wärmetauscher oder Abgaswäscher erzielt werden.

Elektrofilter in Kombination mit Wärmetauschern oder Wäschern reinigen das Abgas von Spannrahmen bei Fixierprozessen erfolgreich ab.

Die Kombination eines Elektrofilters mit einem Wärmetauscher (“trockene Elektrofiltration”) ist insbesondere dann von Vorteil, wenn der Thermofixierschritt vor einem wässrigen Prozessschritt erfolgt. Die auf der Rohware vorhandenen Öle und Präparationsmittel tragen zur Rauchbildung und zu Geruchsemissionen bei. Das Abgas wird in vier Teilschritten gereinigt:

1) Mechanische Filtration
2) Abkühlung und Kondensation (die suspendierten kondensierten Komponenten werden als ölförmige Tropfen abgeschieden und die Wärmeenergie wird zurückgewonnen)
3) Ionisation/Elektrofiltration
4) Kondensatabscheidung und Abtrennung der öligen Phase von der wässrigen Phase in einem statischen Dekanter.

Ein Vorteil der “trockenen Elektrofiltration” ist die Tatsache, dass die ölhaltigen Kondensate (Mineralöle, Silikonöle) getrennt aufgefangen werden und nicht in das Abwasser übertragen werden (z.B. durch einen Wäscher). Die Energierückgewinnung ist ein weiterer Vorteil des Verfahrens. Die zurückgewonnene Energie (35 – 40 % der ursprünglichen Menge) kann zum Vorheizen von Frischluft, die dem Spannrahmen zugeführt wird, oder zum Erhitzen von Prozesswasser eingesetzt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Neben den Installationskosten sind die laufenden Kosten (insbesondere die Kosten für die Anlagenwartung und Energiekosten) von Bedeutung. Ausführliche Angaben zu den Kosten sind einem anderen BREF ([196, EIPPCB, 2001]) zu entnehmen. Im Vergleich mit den anderen oben erwähnten Techniken verursachen die Oxidationstechniken die höchsten Investitionskosten und laufenden Kosten.
Präzise Informationen zur “trockenen Elektrofiltration” (Kombination von Wärmetauschern mit der Elektrofiltration) wurden für das vorliegende Dokument unterbreitet. Für eine 10000 m^3/h-Einheit werden Investitionskosten von 70000 EUR angegeben. Die Amortisationszeit beträgt weniger als 3 Jahre [44, Comm., 2000].

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Erfüllung der gesetzgeberischen Anforderungen bezüglich der Luftreinhaltung und die Verbesserung der Umweltleistung bezüglich der Geruchsbelästigung.

Referenzanlagen

Viele Betriebe. Es überwiegen Systeme auf der Basis von Wärmetauschern, wässrigen Wäschern und Elektrofiltern [179, UBA, 2001].

Literatur

[179, UBA, 2001], [281, Belgium, 2002], [44, Comm., 2000].

4.10.10 Abwasserbehandlung in Wollwäschereien

Beschreibung

Der Bericht von INTERLAINE beschreibt eine Reihe von verfügbaren Optionen für das Management für die Abwasseremissionen aus Wollwäschereien. Natürlich können nicht alle Möglichkeiten als BVT angesehen werden. Nichtsdestotrotz ist die Diskussion der Umweltvorteile und wirtschaftlichen Auswirkungen, die mit jeder der nachfolgenden Behandlungssequenzen verbunden sind, sinnvoll:

A. Behandlung in einer externen kommunalen Abwasserbehandlungsanlage. Sie besteht aus einem Rechen zur Entfernung von groben Feststoffen (>3mm), möglicherweise mit Kühlung des Abwassers und/oder pH-Wert-Einstellung entsprechend der Anforderungen des Kanalisationsbetreibers und Entsorgung des Abwassers über die Kanalisation.
B. Behandlung in einem integrierten Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung mit anschließender Einleitung in die öffentliche Kanalisation. Es wird angenommen, dass der Betrieb einen integrierten Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung installiert, mit dem 25 % des Fetts und 50 % des Schmutzes und weitere 10 % des Fetts mit dem Schlamm aus dem Abwasser entfernt werden.
C. Behandlung durch Coagulation/Flockung mit anschließender Einleitung in die öffentliche Kanalisation. Diese Technik schlägt vor, dass kleinere Wollwäschereien anstelle der Installation eines Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung die Errichtung einer betriebsinternen Abwasserbehandlung mittels Coagulation/Flockung wählen. Das behandelte Abwasser wird in die Kanalisation eingeleitet.
D. Behandlung in einem integrierten Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung mit anschließender Coagulation/Flockung vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation (B+C)
E. Behandlung durch Eindampfung. Diese Technik besteht aus der Abwassereindampfung, Rückgewinnung des Kondensates, sofern praktikabel und Entsorgung des anfallenden Konzentrates oder Schlammes. Nicht alle Fabriken, die Eindampfer einsetzen und im Rahmen des Gutachtens betrachtet wurden, führen das Kondensat zurück. Es dürfte von Bedeutung sein, dass zwei im Rahmen des Gutachtens betrachtete Fabriken das Kondensat recyclieren und beide sowohl eine biologische Behandlung als auch die Eindampfung innerhalb des Abwasserkreislaufs einsetzen. Eine Fabrik betreibt vor der Eindampfung einen anaeroben Teich und die andere setzt nach der Eindampfung einen Schnell-Bioreaktor ein. Es ist möglich, dass sie biologischen Behandlungen die geruchsrelevanten Stoffe zerstören.
F. Behandlung in einem integrierten Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination mit der Eindampfung (B+E)
G. Biologische Behandlung (für diese Technik wurden keine Informationen zur Verfügung gestellt)

Erreichte Emissionsniveaus

Die umweltseitige Leistungsfähigkeit der vorgeschlagenen Techniken sind auf der Grundlage folgender Annahmen abgeschätzt worden:

- Für grobe Schmutzwolle: 315 g/kg CSB mit 50 g/kg Fett und 150 g/kg Schmutz
- Für feine Schmutzwolle: 556 g/kg CSB mit 130 g/kg Fett und 150 g/kg Schmutz
- Das unbehandelte Abwasser enthält 95 % des CSB und des Schmutzes aus der Faser
- Die Abwasserbehandlungsanlage entfernt 80 % der CSB-Zulauffracht
- Mit der Schmutzabscheidung werden 25 % des Fetts zurückgewonnen und 50 % des Schmutzes entfernt. Es wird angenommen, dass weitere 10 % des Fetts aus dem Abwasser vor seiner Einleitung in die Kanalisation als Schlamm entfernt werden. Für Waschstraßen, die mit einem Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination ausgestattet sind, wird ein Nettowasserverbrauch von 6 l/kg fettige Wolle angenommen, gleichwohl Werte von 2 - 4 l/kg möglich sind.
- Mit der Coagulation/Flockung werden 89 % des Fetts und 86 % der Feststoffe aus dem Abwasser entfernt.
- Bei Fehlen eines Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination wird die spezifische Abwassermenge mit 13 l/kg fettige Wolle angenommen.
- Mit der Eindampfung können die Schadstoffe nicht vollständig entfernt werden. Es wird angenommen, dass die Eindampfungsanlage 99,3 % des Fetts und 99,9 % der Feststoffe entfernt. Bei Versuchen in einer Fabrik wurden für Ektoparasitizide für Schafe folgende Entfernungsraten festgestellt: OCs, 96,5 %; OPs, 7,5 %; SPs 100 %. Das verdampfte Wasser kann recycliert werden. Die Rest-CSB-Konzentration (200 - 900 mg/l) und der Restgehalt an abfiltrierbaren Stoffen (20 - 40 mg/l) im Kondensat beeinträchtigen die Zugabe des zurückgewonnenen Abwassers zu den Spülabteilen der Waschstraße nicht (sogar, wenn das letzte Spülabteil bei viel höherem Verschmutzungsniveau betrieben wird als das Kondensat aufweist). Andererseits benötigt das Recycling einen zusätzlichen Behandlungsschritt zur Vermeidung der Rückführung von Ammonium und geruchsrelevanten Stoffen in die Waschstraße. Die mit dem Kondensatrecycling erreichbaren Wassereinsparungen werden in den nachfolgenden Tabellen nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.46 und Tabelle 4.47 für das Waschen von grober bzw. feiner Wolle dargestellt.

Grobe Wolle	**Indirekt-einleitung**	**Schmutz-/Fettkreis-lauf**	**Floc-kung**	**Schmutz-/Fettkreis-lauf + Flockung**	**Ein-dampf.**	**Schmutz-/Fettkreis-lauf + Eindampf.**
Einheit/t Schmutzwolle	A	B	C	D	E	F
Netto-Wasserverbrauch [m^3]	13	6 (1)	13	6 (1)	13	6
CSB-Fracht aus der Fabrik [kg]	299	203 (3)	93 (4)	81	3,2	2,7
Eingeleitete CSB-Fracht [kg]	60	41	19	16	0,6	0,5
Zu entsorg. Schlamm (2) - aus dem Rückge.-kreislauf [kg] - aus der Flock. [kg] - aus der Einda. [kg}		152	 329	152 186	 378	152 212

Quelle: [187, INTERLAINE, 1999]
(1) 2 - 4 l/kg sind möglich
(1) Feuchtgewicht (50 % Trockengewicht)
(2) die Entfernung von 35 % des Fetts und von 50% des Schmutzes im Kreislauf führt zu einer CSB-Reduktion von 315 kg/t in der eingesetzten Wolle auf 203 kg/t im Abwasser
(3) die Entfernung von 89% des Fetts und von 86 % des Schmutzes führen zu einer CSB-Reduktion von 315 kg/t in der eingesetzten Wolle auf 93 kg/t im Abwasser

Tabelle 4.46: Abwasserbehandlungstechniken: Umweltentlastung – grobe Wolle

Feine Wolle	Indirekt-einleitung	Schmutz-/Fettkreis-lauf	Floc-kung	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Flockung	Ein-dampfung	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Eindamp.
Einheit/t Schmutzwolle	A	B	C	D	E	F
Netto-Wasserverbrauch [m^3]	12	6 (1)	12	6 (1)	12	6 (1)
CSB-Fracht aus der Fabrik [kg]	529	352	118	97,4	4,8	3,7
Eingeleitete CSB-Fracht [kg]	106	71	24	19,5	1,0	0,7
Zu entsorg. Schlamm (2) - aus dem Rückge.-kreislauf [kg] - aus der Flock. [kg] - aus der Einda. [kg}		167	464	167 287	529	167 326
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] (1) 2 - 4 l/kg sind möglich (4) (2) Feuchtgewicht (50 % Trockengewicht)						

Tabelle 4.47: Abwasserbehandlungstechniken: Umweltentlastung – feine Wolle

Für biologische Abwasserbehandlungsverfahren sind keine genauen Informationen unterbreitet worden. Es ist bekannt, dass es in Europa Wollwäscher gibt, die als wichtigste Abwasserbehandlungsmethode biologische Verfahren einsetzen. Die biologische Behandlung von Abwasser aus Wollwäschereien ist besonders unter italienischen Wollwäschern weit verbreitet. Von einer mittelständischen italienischen Fabrik ist bekannt, dass sie eine Abfolge von Abwasserbehandlungsmaßnahmen einsetzt, die aus der anaeroben biologischen Behandlung, Flockung und der biologischen Behandlung mit langer Aufenthaltszeit besteht (die gesamte Aufenthaltszeit der biologischen Behandlung beträgt ungefähr 7 Tage). Diese Fabrik behauptet, dass das Abwasser nach Behandlung einen CSB von nur 650 mg/l hat, bevor es in die Kanalisation eingeleitet wird. Eine andere italienische Firma setzt ein anaerobes Verfahren mit einer Aufenthaltszeit von 3 Tagen ein, gefolgt von einer Coagulation/Flockung ($FeCl_3$), sodass das behandelte Abwasser einen CSB von 1000 – 1200 mg/l aufweist und anschließend in die Kanalisation eingeleitet wird. [187, INTERLAINE, 1999].

Einige abgelegene australische Fabriken setzen anaerobe/aerobe Teiche zur Abwasserbehandlung ein, aber es ist zweifelhaft, ob irgendeine europäische Fabrik den Platz für ein solches Verfahren zur Verfügung hat, geschweige denn die Abwesenheit von Nachbarn, die durch die Geruchsentwicklung beeinträchtigt werden [187, INTERLAINE, 1999].

Betriebsdaten

Das Konzentrat oder der Schlamm aus der Eindampfung enthält sowohl Wollfett als auch Schmutz. Die Schlämme aus der Coagulation/Flockung enthalten nur Schmutz und Fett, weil das Wollfett hoch wasserlöslich ist und nicht geflockt werden kann. Die Anwesenheit von Wollfett (größtenteils als Kaliumsalze) im Schlamm aus der Eindampfung scheint andere physikalische Eigenschaften zu haben. Der Schlamm aus der Flockung ändert seine Konsistenz in Abhängigkeit vom Wassergehalt von so etwas wie feuchter Erde zu halbflüssigem Schlamm. Das Eindampfkondensat jedoch kann bei relativ hohen Temperaturen flüssig und bei Umgebungstemperatur fest sein. Es scheint, dass die Wollfettsalze bei den im Eindampfer vorherrschenden Temperaturen als Flussmittel wirken. Dies erschwert den Umgang und die Entsorgung des Schlammes aus der Eindampfung.

Es ist berichtet worden, dass Schlamm als Flüssigkeit in einem beheizten Tankfahrzeug zur Entsorgung auf einer Deponie, die heiße Flüssigkeiten annimmt, transportiert wurde ([187, INTERLAINE, 1999]). Allerdings verlangt die Implementierung der Deponierichtlinie (Richtlinie des Rates 1999/31/EG) die Beendigung der Entsorgung von Flüssigkeiten auf Deponien (und andere problematische Abfälle) bis zum Juli 2001. Alternativen dafür müssen ausfindig gemacht und umgesetzt werden: Verbrennung, Vorbehandlung zur

Überführung der Flüssigkeit in die für die Deponierung erforderliche feste Form (zum Beispiel durch Kompostierung, siehe Abschnitt 4.10.11), oder Kompostierung und Aufbringen auf Landflächen (siehe Abschnitt 4.10.11) oder Verwendung für andere Prozesse, wie zum Beispiel in der Ziegelherstellung (siehe Abschnitt 4.10.12).

Verlagerungseffekte

Die Möglichkeiten zur betriebsinternen oder externen Behandlung in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage ohne Kreislauf zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung führen lediglich zu einer Verlagerung der organischen Fracht von der wässrigen Phase in den Schlamm.

Für das Eindampfverfahren wird sowohl mechanische als auch thermische Energie benötigt. Allerdings ist die Menge an mechanischer Energie nicht hoch und das meiste der thermischen Energie wird in einer sorgfältig bemessenen Eindampfanlage zurückgewonnen [187, INTERLAINE, 1999].

Anwendbarkeit

Abgesehen von der Option A (Behandlung in einer externen kommunalen Abwasserbehandlungsanlage), die nur in solchen Fällen Anwendung finden kann, in denen die Abwassereinleitung keine schädlichen Auswirkungen auf die Kanalisation und die Abwasserbehandlungsanlage hat (kleine Wollwäschereien, die das Abwasser einer großen kommunalen Abwasserbehandlungsanlage zuführen), sind die anderen Optionen für alle Wollwäschereien anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die wirtschaftlichen Aspekte im Zusammenhang mit jeder der vorgeschlagenen Optionen werden im Detail in [INTERLAINE, 1999 #187] dargelegt. In Tabelle 4.49 und Tabelle 4.50 sind die Informationen für kleine Wollwäschereien (3500 Tonnen/Jahr) und für mittelgroße Wollwäschereien (15000 Tonnen/Jahr) zur Wäsche von grober Wolle zusammengestellt. Ähnliche Daten liegen für die Wäsche von Feinwolle vor, mit Ausnahme der Faktoren für den höheren Fettgehalt der Feinwolle: Dies führt bei all den Optionen zu negativen innerbetrieblichen Betriebskosten (Einsparungen), die eine Fettrückgewinnung beinhalten. Es ist nicht zu erwarten, dass der Einfluss der Betriebsgröße einen wesentlichen Einfluss auf die Betriebskosten hat, auch bei Fabriken mit einem Durchsatz von mehr als 15000 Tonnen/Jahr.

Die Kapitalkosten für die Errichtung von Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung, die entsprechend den nachfolgenden Tabellen zum Einsatz kommen, betragen 412500 EUR für kleine Fabriken und 825000 EUR für mittelgroße Fabriken. Die Kreisläufe in den größeren Fabriken bewältigen eine viel größere Menge und es wird angenommen, dass diese Kosten realistisch sind. Es wird angenommen, dass die Kapitalkosten für die Flockungsanlagen bei größeren Fabriken bei ca. 275000 EUR liegen und diese Kosten dürften bei einer Anlage mit geringerer Kapazität nicht sehr viel günstiger liegen.

Die Kapitalkosten für die Eindampfer sind weniger gesichert. Folgende Kosten werden angenommen: Kapazität 21000 m^3/a, Kosten 1,2 Millionen EUR; Kapazität 45500 m^3/a, Kosten 1,8 Millionen EUR; Kapazität 60000 m^3/a, Kosten 2,4 Millionen EUR; Kapazität 90000 m^3/a, Kosten 3,0 Millionen EUR ; Kapazität 120000 m^3/a, Kosten 3,6 Millionen EUR.

Die Betriebskosten beinhalten den Verkauf des Fetts, weshalb in einigen Fällen bei Vorhandensein von Kreisläufen zur Fettrückgewinnung negative Kosten entstehen. Die Berechnungen basieren auf folgenden Kostenpositionen.

Innerbetriebliche Kosten	[EUR]
Wasser	0,68/m^3
Wärme	0,51/m^3
Prozesschemikalien - Tensid - Soda	 1400/t 268/t
Fett [(1)]	380/t
Betriebskosten, Schmutz-/Fettrückgw.kreislauf - Energie - Lohn - Wartung	 0,56/m^3 18000/a 45000/a
Betriebskosten, Flockungsanlage - Chemikalien - Energie - Lohn - Wartung	 2,74/m^3 0,28/m^3 12000/a 22500/a
Betriebskosten, Eindampfanlage - Energie - Lohn - Wartung	 1,82/m^3 18000/m^3 65000/m^3
Entsorgungskosten für den Schlamm (50 % Trockengewicht) - Schlamm aus der Flockung und aus der Schmutz-/Fettrückgewinnung - Konzentrat aus der Eindampfung	 41/t 95/t
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] (1) Der Preis für das rückgwonnene Fett schwankt stark: In Abschnitt 4.4.1 werden für die Berechnungen ein Preis von 2 EUR/kg (I. M. Russell persönliche Mitteilung) zugrunde gelegt	

Tabelle 4.48: Die einzelnen Kostenpositionen

Die angegebenen Schlammentsorgungskosten beziehen sich auf die gegenwärtige Situation für die Deponierung in Großbritannien (41 EUR/t für Nassschlamm aus der Flockung und für die Anlage zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung und 95 EUR/t für das Konzentrat aus dem Eindampfer). Dies Angaben beinhalten die Deponiegebühr (15 EUR/ t) und den Transport.

Die Schlammentsorgungskosten berücksichtigen überhaupt keine Änderungen, die durch die Umsetzung der Deponierichtlinie entstehen werden.

Die Angaben für die Abwasserentsorgungskosten stammen aus auch Großbritannien (und sind entsprechend der standardisierten Modgen-Formel berechnet) und dürften die gesamten Kosten wiedergeben [187, INTERLAINE, 1999].

Position	Abwasserbehandlungstechnik					
	Indirekt-einleitung	Schmutz-/Fettkreis-lauf	Flockung	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Flockung	Ein-dampfung	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Eindamp.
Kosten in [EUR]						
Investitionskosten	0	412500	250000	662500	1812500	1612500
Jährlicher Kapitaldienst	0	41250	25000	66250	181250	161250
Jährliche Betriebskosten	0	17304	166072	115224	139972	118524
Jährliche Schlamment-sorgungskosten (50 % Trockengewicht)	0	21812	47305	48498	125845	92576
Jährliche Abwasserent-sorgungskosten	694515	413775	181982	133450	28881	14900
Jährliche Gesamtkosten	694515	494121	420359	363422	475948	387250
Kosten/Tonne Wolle	198	141	120	104	136	111
Kapitalwert mit 10 cashflow(a)	6,1 m	4,4 m	3,7 m	3,3 m	4,4 m	3,6 m
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] (a) Kapitalwert mit 10 Jahre Cashflow bei einem Zinssatz von 3 %						

Tabelle 4.49: Kosten für verschiedene Abwasserbehandlungsmöglichkeiten für eine Wollwäscherei mit einer jährlichen Verarbeitungsleistung von 3500 t grobe Wolle

Position	Abwasserbehandlungstechnik					
	Indirekt-einleitung	Schmutz-/Fettkreis-lauf	Flockung	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Flockung	Ein-dampf.	Schmutz-/Fettkreis-lauf + Eindamp.
Kosten in [EUR]						
Investitionskosten	0	825000	275000	1075000	3625000	3225000
Jährlicher Kapitaldienst	0	82500	27500	107500	362500	322500
Jährliche Betriebskosten	0	(315615)	300480	(99915)	204980	(123415)
Jährliche Schlamment-sorgungskosten (50 % Trockengewicht)	0	102828	285932	279953	754418	567415
Jährliche Abwasserent-sorgungskosten	4203305	2559983	876175	644386	92852	53648
Jährliche Gesamtkosten	4203305	2429696	1490086	931564	1414749	820148
Kosten/Tonne Wolle	280	162	99	62	94	55
Kapitalwert mit 10 Cashflow(a)	36,9 m	21,4 m	13,1 m	8,3 m	12,9 m	7,6 m
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] (a) Kapitalwert mit 10 Jahre Cashflow bei einem Zinssatz von 3 %						

Tabelle 4.50: Kosten für verschiedene Abwasserbehandlungsmöglichkeiten für eine Wollwäscherei mit einer jährlichen Verarbeitungsleistung von 15000 t grobe Wolle

Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen, dürfte bei kleinen Fabriken, die grobe Wolle verarbeiten, die Installation eines Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung und eine Flockungsanlage die beste Option darstellen. Es wird eine schnelle Amortisation erreicht (im Vergleich zur Indirekteinleitung) und diese Option hat über einen Zeitraum von 10 Jahren die geringsten Gesamtkosten und den niedrigsten Kapitalwert mit 10 Jahre Cashflow.

Die umweltseitige Leistungsfähigkeit einer Eindampfanlage ist weit besser als die einer Flockungsanlage. Allerdings sind die Investitionskosten für eine Eindampfanlage viel höher und die Amortisationszeit (im Vergleich zur Indirekteinleitung) liegt bei 4 – 5 Jahren.

Der Vorteil der Installation einer Anlage zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung schlägt sich deutlich in den Kosten nieder, sogar für kleine Fabriken, die Wolle mit einem niedrigen Fettgehalt verarbeiten. Wenn diese Technik in Kombination mit einem Eindampfer betrieben wird, ermöglicht der Kreislauf feine Reduktion der Investitionskosten, da ein kleinerer Eindampfer eingesetzt werden kann.

Für mittelgroße Fabriken ist die Eindampfung im Vergleich zur Flockung über einen Zeitraum von 10 Jahren gesehen etwas billiger und weist eine umweltseitig bessere Leistungsfähigkeit auf. Auch hier ermöglicht der Einsatz eines Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung einen kleineren zu installierenden Eindampfer, wodurch die Investitionskosten reduziert werden.

Der Einsatz eines Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung ermöglicht aufgrund der Einnahmen aus dem Verkauf des Fetts eine Reduktion der Betriebskosten. Dieser Vorteil ist für Fabriken zur Wäsche von Feinwolle wegen des höheren Anteils von Fett guter Qualität größer. Der Kreislauf hat auch eine bedeutende Auswirkung auf die Reduzierung der Schlammentsorgungskosten, wenn er in Kombination mit dem Eindampfer eingesetzt wird. Dies ist deshalb der Fall, weil die physikalischen Eigenschaften des eingedampften Konzentrates seinen Transport und Entsorgung schwieriger und teurer machen. Deshalb ist es vernünftig, aus dem Abwasser vor seiner Eindampfung soviel Stoffe wie möglich abzutrennen.

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999].

4.10.11 Entsorgung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche auf landwirtschaftlich genutzten Flächen

Beschreibung

In den meisten EU-Mitgliedsstaaten erfordern die gesetzgeberischen Rahmenbedingungen, dass Schlämme aus der Rohwollwäsche vor dem Austrag auf landwirtschaftliche Flächen vorbehandelt werden müssen. In Frage kommt hier in erster Linie die Kompostierung. Die anaerobe Behandlung in Faultürmen, bei der das entstehende Methan zurückgewonnen werden kann, könnte auch ein mögliches Verfahren darstellen.

Das zur Kompostierung geeignete Material sollte idealerweise ein C:N-Verhältnis von 25:1 – 30:1 aufweisen. Schlämme aus der Rohwollwäsche benötigen damit den Zusatz von kohlenstoffreichem Material. Über den erfolgreichen Einsatz von Grünabfällen, Sägemehl, Hackschnitzel und Stroh wurde berichtet. Um den Luftzutritt sicherzustellen, ist ein “Strukturmaterial” zur Co-Kompostierung notwendig (Teilchengröße bis zu 50 mm) Der optimale Feuchtegehalt des zu kompostierenden Materials liegt bei 50 – 60 %.

Über die Belüftung des Materials wird der Kompostierungsgrad und damit die Temperatur geregelt. In der frühen thermophilen Phase ist ein Temperaturbereich von 45 – 60 °C als Optimum anzusehen, wohingegen in der späteren mesophilen Phase geringere Temperaturen (20 – 45 °C) bevorzugt werden.

Bei der kommerziellen Kompostierung kann eine Reihe verschiedener Methoden angewandt werden. Die nachfolgenden Verfahren fallen darunter:

- offene Mietenkompostierung, Umsetzung der Mieten
- offen Mietenkompostierung mit Zwangsbelüftung
- überdachtes Bauwerk, Zwangsbelüftung
- einfache Tunnelrotte, ohne Umsetzung der Mieten
- Tunnelrotte, mit Umsetzung der Mieten
- geschlossene Halle, Arbeiten unter Unterdruck
- Reaktorsysteme.

Geschlossene Systeme oder Reaktor-Kompostiersysteme haben gegenüber der offenen Mietenkompostierung Vorteile, sodass sich insbesondere die Reaktorkompostierung für industrielle Abfälle eignet. Zum einen kann aufgrund der verbesserten Prozesskontrolle bei höheren Temperaturen kompostiert werden und ein höherer Rottegrad erreicht werden. Zum zweiten können Geruchserscheinungen, Staub und Sickerwasser am besten

kontrolliert werden, sodass die Anlagen näher an der industriellen Abfallquelle arbeiten können. Der Nachteil der Reaktorsysteme sind die höheren Investitionskosten.

Nach dem Kommpostierungsprozess muss das Material noch einige Wochen nachgereift werden. Durch die weiteren (bio-)chemischen Veränderungen wird der Kompost dabei für die vorgesehene Verwendung konditioniert.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Es wird angenommen, dass die Kompostierung, bei der ein wertvoller Bodenverbesserer erzeugt wird, ein nachhaltiges Verfahren zur Entsorgung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche darstellt. Der Kohlenstoff, der beim Kompostierungsprozess abgebaut wird, wird aerob zum Großteil in Kohlendioxid und weniger in Methan (wie bei der Deponierung) umgewandelt. Kohlendioxid besitzt im Vergleich zu Methan ein sehr viel geringeres Treibhausgaspotenzial [187, INTERLAINE, 1999].

Betriebsdaten

Das Ziel bei der Kompostierung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche ist es, alle Komponenten des Schlammes, die bei der landwirtschaftlichen Ausbringung unerwünscht sind, so weit wie möglich abzubauen. In der Hauptsache sind das Wollfett, und Ektoparasitizid-Rückstände. Komposte, die aus Abfallmischungen mit Wollfettanteilen erzeugt werden, sollten daher in gewissen Zeitabständen auf den Gehalt an Fett und Ektoparasitizide überprüft werden.

Bei Kompostierversuchen in Großbritannien[9] wurden mit der offenen Mietenkompostierung im 10-Tonnen-Maßstab (Rottedauer 6 – 7 Wochen) die gleichen Ergebnisse erzielt wie bei einer 14-tägigen Tunnelkompostierung. Der Gehalt an Wollfett und Ektoparasitiziden auf Basis chlororganischer Verbindungen und synthetischen Pyrethroiden wurde um 60 % reduziert. Phosphororganische Ektoparasitizide konnten um 80 % vermindert werden. Eine weitere Verminderung während der Kompostreifung wird vermutet, wurde aber nicht überwacht. Interessanterweise wurde bei diesem Versuch festgestellt, dass das zur Co-Kompostierung eingesetzte Sägemehl und die Hackschnitzel mit Lindan (chlororganische Verbindungen) kontaminiert waren [187, INTERLAINE, 1999].

Verlagerungseffekte

Die Kompostierung kann zu Luftverschmutzung (Geruchsbelästigung und Staub) und zum Eintrag von Schadstoffen in das Wasser (Sickerwasser) führen. Bei gut geführten Kompostierbetrieben sollten diese Probleme nicht auftauchen. Wenn Ektoparasitizid-Rückstände vorhanden sind, kann der Einsatz von Kompostmaterial als Bodenverbesserer zur Wasserverschmutzung beitragen. Allerdings wird dies aufgrund der geringen Bodenmobilität der Schaf-Ektoparastiziden, unter der Voraussetzung eines verantwortungsvollen Umgangs mit dem Kompostmaterial, als unwahrscheinlich angesehen [187, INTERLAINE, 1999].

Anwendbarkeit

Bei Rohwollwäschern mit ausreichendem Raumangebot, kann das Verfahren innerbetrieblich angewandt werden. Die externe Kompostierung ist auf breiter Basis möglich, vorausgesetzt, die Kosten für den Transport zum Lohnkompostierer sind kein Problem für den Rohwollwäscher.

Die Verfügbarkeit beider Verfahren (innerbetriebliche und externe Kompostierung) wird nach der Umsetzung der Deponie-Richtlinie (1999/31/EU) zunehmen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kompostierung stellt kein kostenintensives Verfahren dar. Die Investitionskosten für Inbetriebnahmen, die in jüngster Zeit erfolgten, sind der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen. Tabelle 4.51 enthält Angaben zu Reaktorsystemen.

[9] M Madden, ENco, persönliche Mitteilung, 1998.

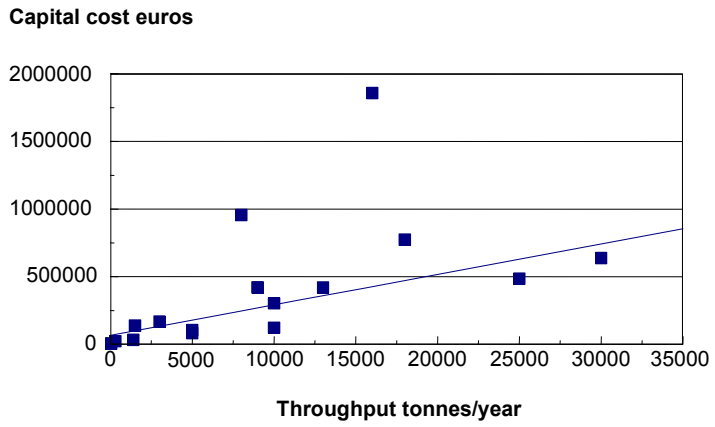


Abbildung 4.47: Kapitalkosten für Kompostieranlagen in Großbritannien, die kürzlich in Betrieb gegangen sind (Quelle: The Composting Association, UK)
[187, INTERLAINE, 1999]
Capital costs = Kapitalkosten; Throughput = Durchsatz

System	Rottedauer [Tage]	Reifezeit [Tage]	Investitionskosten [EUR/10000 t/a]	Behandlungs-kosten [EUR/t]
Box	7 – 36	0 – 120	450 – 2250K	9 – 75
Container	10 – 20	30 – 100	450 – 1500K	15 – 45
Tunnel	6 – 30	0 – 56	75 – 3000K	9 – 45
Quelle: [187, INTERLAINE, 1999] mit Hinweis auf "The Composting Association, UK"				

Tabelle 4.51: Rottedauer und Reifezeit, Kapital- und Behandlungskosten für drei unterschiedliche Reaktorkompostieranlagen

Der Markt für Kompostiermaterial ist unsicher. Die Kompostvereinigung in Großbritannien berichtet, dass kein Kompostierbetrieb im Lande durch den Kompostverkauf kostendeckend arbeitet. Vielmehr bekommen die meisten Betriebe keinen Gegenwert für ihr Produkt. Die Kosten für die Kompostierung müssen aus diesem Grund über Steuern gedeckt werden. Wenn der kommunale Abfall in der Verantwortung der lokalen Behörden kompostiert wird, können auch kommunale Gebühren erhoben werden.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Die Umsetzung der Deponie-Richtlinie wird die Deponierung von Flüssigkeiten beenden. Wie in Zukunft Schlämme entsorgt werden, ist nicht klar. Die Kompostierung stellt ein technisch einfaches, kostengünstiges Verfahren zur Behandlung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche dar. Man erhält ein Material, das sich entweder besser zur Deponierung eignet oder als Kompost genutzt werden kann.

Referenzanlagen

Die Betriebe C, F, G und M aus der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Übersicht nutzen dieses Verfahren zur Schlammentsorgung.

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999]

4.10.12 Verwendung von Schlämmen aus der Rohwollwäsche in der Ziegelindustrie

Beschreibung

Ton für die Ziegelindustrie sollte einen bestimmten Anteil an organischem Material enthalten. Die Oxidation dieses Materials während des Ziegelbrandes verbessert die Qualität der Ziegelsteine. Einige Tone haben einen Mangel an organischem Inhaltsstoffen, sodass ein Zuschlag erstrebenswert ist. Schlämme aus der Rohwollwäsche eignen sich hervorragend zu diesem Zweck.

Wichtigster erreichter Umweltnutzen

Der Schlamm wird für die Herstellung eines nutzbaren Produktes verwendet, ansonsten müsste das organische Zuschlagsmaterial eventuell fossilen Quellen entnommen werden.

Betriebsdaten

Es kann notwendig sein, dass der Ziegeleibetrieb die Abgassituation bei Versuchsbränden, bei denen Schlamm aus der Rohwollwäsche zugesetzt wird, ermittelt. Damit kann geprüft werden, ob sich die Abgassituation verschlechtert.

Verlagerungseffekte

Obwohl es als nicht wahrscheinlich gilt, könnten die Abgasemissionen steigen. Wenn die Schlämme über längere Strecken transportiert werden, sind die Emissionen durch den Transport zu berücksichtigen.

Anwendbarkeit

Die Probleme, die mit dem Verfahren verbunden sind, sind eher logistischer denn technischer Natur. Die Schwierigkeit ist es, den Schlammanfall des Rohwollwäschers mit dem Bedarf und Standort der Ziegelei in Einklang zu bringen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Wirtschaftlichkeit hängt entscheidend von dem getroffenen Abkommen zwischen dem Rohwollwäscher und der Ziegelei ab und von der Verfügbarkeit von preislich vergleichbarem organischem Material für den letztgenannten Betrieb. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, dass dieses Verfahren kostengünstiger ist als die Verbringung auf eine Deponie, das Kompostieren oder die Verbrennung.

Gründe für die Anwendung dieser Technik

Für den Rohwollwäscher sind die Kosten die treibende Kraft. Für den Ziegelhersteller ist es die Tatsache, dass eine vernünftige gleich bleibende Quelle an geeignetem Material (vermutlich kostenlos) zur Verfügung steht.

Referenzanlagen

Die Betriebe L und N in der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Übersicht nutzen dieses Verfahren um einen Teil ihres Schlammanfalls zu entsorgen. Es ist zudem bekannt, dass das Verfahren durch einige italienische Rohwollwäschebetriebe genutzt wird.

Literatur

[187, INTERLAINE, 1999]

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments zurückkehren, insbesondere zum fünften Abschnitt: „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments“. Die Bewertung der in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche erfolgte iterativ in folgenden Schritten:

- Ermittlung der wichtigsten Umweltprobleme in der entsprechenden Branche;
- Prüfung der wichtigsten Verfahren zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Wirkungen, wichtigste treibende Kräfte bei der Umsetzung dieser Verfahren;
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IPPC Büros und der einschlägigen technischen Arbeitsgruppe (TWG) hat bei jedem dieser Schritte und der Wahl der Darstellungsform eine Schlüsselrolle gespielt.

Auf Grundlage dieser Beurteilung werden in diesem Kapitel Techniken und - soweit dies möglich ist – die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt für den Sektor als geeignet angesehen werden und in vielen Fällen die derzeitigen Leistungen einiger Anlagen in diesem Industriezweig widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- oder Verbrauchswerte angegeben werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte, und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Doch können solche Werte in bestimmten Fällen gerechtfertigt sein, wenn besondere Umstände dies fordern.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit den BVT verbundenen Werte” ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwandten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar” beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbunden Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festsetzung geeigneter, „BVT-gestützter“ Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es

ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen fest, doch sollen sie der Wirtschaft, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen ermittelt werden.

5.1 Generelle BVT (für die Textilindustrie insgesamt)

Die Textilindustrie ist ein verzweigter und heterogener Produktionssektor, der aus einer großen Anzahl von Untersektoren besteht. Die Art der erzeugten Reststoffe hängt von der Art des Textilunternehmens, den angewandten Prozessen und den eingesetzten Fasern ab. Trotz dieser Komplexizität kann für alle Arten von Textilprozessen eine Reihe von Techniken als generell anwendbare BVT definiert werden, unabhängig von den eingesetzten Prozessen und den hergestellten Produkten.

Management

Der Einsatz von Technologie allein ist nicht ausreichend; sie muss Hand in Hand mit dem Umweltmanagement und dem „good housekeeping“ gehen. Das Management einer Anlage, bei der potenziell umweltverschmutzende Prozesse zum Einsatz kommen, benötigt die Einführung vieler Elemente eines Umweltmanagementsystems.

BVT ist:

- Erzeugung eines Umweltbewusstseins und seine Berücksichtigung in Ausbildungs-programmen
- Anwendung guter Wartungs- und Reinigungspraktiken (siehe 4.1.1)
- Lagerung jeder Chemikalie entsprechend den Anweisungen des Herstellers im Sicherheitsdatenblatt und Befolgung der im horizontalen BVT-Merkblatt zur Lagerung gegebenen Hinweise (in Vorbereitung zum Zeitpunkt der Abfassung dieses BVT-Merkblattes)
- Einführung von Maßnahmen zur Vermeidung von Leckagen von Chemikalien und Prozessflotten. Für den Fall des Auftretens einer Leckage, müssen Verfahrensweisen zum Auffangen sowie Mittel zur sicheren Reinigung und Entsorgung der Leckage verfügbar sein. Es sollte unmöglich sein, dass die Leckage in Oberflächengewässer oder in die Kanalisation gelangt.
- Einführung eines Systems zur Erfassung der Input- und Outputmassenströme (sowohl für den Standort als auch auf Prozessebene), das den Input der textilen Rohstoffe, Chemikalien, an Wärme, Strom und Wasser sowie den Output an Produkten, Abwasser, Abgas, Schlämmen, festen Abfällen und Nebenprodukten beinhaltet. Die genaue Kenntnis der Input- und Outputmassenströme ist eine Voraussetzung für die Identifizierung von Prioritätsbereichen und Möglichkeiten zur Verbesserung der Umweltsituation.

Dosierung und Mischung von Chemikalien (außer für Farbstoffe)

BVT ist der Einbau automatischer Dosier- und Mischsysteme, die die benötigten Mengen an Chemikalien und Hilfsmitteln exakt bestimmen und diese über Rohrnetze direkt zu den verschiedenen Maschinen leiten, ohne dass Menschen damit in Kontakt kommen. Das Wasser für die Wäsche der Zubereitungsbehälter und Rohrleitungen muss bei der Berechnung der Menge an zuzubereitender Flotte berücksichtigt werden. Bei anderen Systemen besteht für jedes der Produkte eine individuelle Verbindungsleitung. Auf diese Weise werden die Chemikalien vor ihrer Zuführung in die Applikationseinrichtung oder Maschine nicht vorgemischt, weshalb eine Reinigung der Behälter, Pumpen und Rohrleitungen vor der nächsten Produktionspartie nicht erforderlich ist. Weitere Informationen über automatische Dosier- und Mischsysteme werden in Abschnitt 4.1.3 unterbreitet.

Auswahl und Einsatz von Chemikalien

BVT ist das Befolgen bestimmter allgemeiner Grundsätze bei der Auswahl von Chemikalien und der Steuerung ihres Einsatzes:

- Wo immer die Möglichkeit besteht, das gewünschte Prozessergebnis ohne Einsatz von Chemikalien zu erreichen, sollte deren Verwendung ganz unterbleiben.
- Wo diese Möglichkeit nicht besteht, sollte bei der Auswahl der Chemikalien und ihrer Einsatzweise ein risikobasierter Ansatz gewählt werden, um das niedrigste Gesamtumweltrisiko zu gewährleisten.

Es gibt eine Reihe von Chemikalienlisten und Instrumente zur Klassifizierung der chemischen Substanzen. Einige Beispiele für Instrumente zur Auswahl/Bewertung von Chemikalien nach ihrer Abwasserrelevanz und nach ihrer Auswirkung auf die Luft sind in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben. Zu den Betriebsweisen, die mit dem niedrigsten Gesamtrisiko verbunden sind, zählen die Verfahren mit geschlossenem Kreislauf und die prozessinterne Schadstoffzerstörung. Natürlich ist das einschlägige Gemeinschaftsrecht unbedingt entsprechend zu beachten.

Aus der Befolgung dieser dieser Ansätze ergeben sich eine Reihe von detaillierten Schlussfolgerungen für BVT, die nachfolgend aufgeführt sind.

Für Tenside ist BVT, die Alkylphenolethoxylate und andere gefährliche Tenside mit solchen Stoffen/Produkte zu substituieren, die in der Abwasserbehandlungsanlage biologisch leicht abbaubar oder eliminierbar sind und keine toxischen Metabolite bilden (wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben).

Für Komplexbildner ist BVT:

- Die Vermeidung oder Reduktion des Einsatzes von Komplexbildern für Vorbehandlungs- und Färbeprozess durch eine Kombination aus:
  - Enthärtung des Frischwassers zur Entfernung des Eisens und der härtebildenden Erdalkalikationen, um es sodann als Prozesswasser einzusetzen
  - Einsatz eines trockenen Prozesses zur Entfernung von groben Eisenpartikeln vom Textilsubstrat vor dem Bleichen (magnetische Detektoren sind entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 4.5.6 an kontinuierlichen Vorbehandlungsstraßen installiert). Diese Behandlung ist dann sinnvoll, wenn der Prozess mit einem Schritt zur oxidativen Entschlichtung beginnt; andernfalls würde eine riesige Chemikalienmenge benötigt, um die groben Eisenpartikel bei einem Nassprozess in Lösung zu bringen. Allerdings ist dieser Schritt nicht notwendig, wenn als erste Stufe vor dem Bleichen ein alkalisches Abkochen durchgeführt wird.
  - Entfernung von Eisen aus dem Innern der Faser durch Einsatz einer sauren Entmineralisierung, oder noch besser, durch Einsatz von nicht gefährlichen Reduktionsmitteln (siehe Abschnitt 4.5.6) vor dem Bleichen von stark verschmutzten Textilien.
  - Einsatz von Wasserstoffperoxid unter optimal geregelten Bedingungen, wie es in Abschnitt 4.5.6 beschrieben ist.
- Auswahl von biologisch abbaubaren oder eliminierbaren Komplexbildnern (wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben).

Für Entschäumer ist BVT:

- Minimierung oder Vermeidung ihres Einsatzes durch::
  - Einsatz von badlosen Air-Jets, in denen die Flotte nicht durch die Zirkulation der Textilware bewegt wird.
  - Wiederverwendung des behandelten Bades
- Auswahl von Entschäumern, die frei an Mineralölen sind und die durch hohe Bioeliminationsraten gekennzeichnet sind, wie beschrieben in Abschnitt 4.3.5.

<u>Auswahl des eingehenden Rohfasermaterials</u>

Gegenwärtig werden Textilhersteller von ihren Chemikalienlieferanten über die Qualität und Quantität der Stoffe (z. B. Präparationen, Pestizide, Stricköle), mit denen die Fasern in den vorgelagerten Prozessen behandelt werden, nicht ausreichend informiert. Die Kenntnis dieser Dinge ist essenziell, um die Hersteller in die Lage zu versetzen, die von diesen chemischen Stoffen ausgehenden Umweltauswirkungen zu vermeiden oder zu vermindern.

BVT ist das Anstreben einer Zusammenarbeit mit den vorgelagerten Partnern der textilen Kette mit dem Ziel, ein gemeinsames Umweltbewusstsein innerhalb der textilen Kette aufzubauen. Es ist wünschenswert,

Informationen auszutauschen über Art und Menge der Chemikalien, die in jeder Phase des Produktlebenszyklus auf die Fasern aufgebracht werden und auf der Faser verbleiben. Neben spezifischen Vertragsbedingungen gibt es eine Reihe von Ansätzen, wie die Zertifizierung von Baumwolle, das in Deutschland für Bekleidungstextilien angewandte Zertifizierungsverfahren etc.. Die nachfolgende Tabelle führt die ermittelten BVT zur Vermeidung der Umweltauswirkungen an der Quelle durch auf der Faser vorhandenen Schadstoffe, bevor diese den Veredlungsprozess erreichen. Alle Maßnahmen gehen davon aus, dass die Rohfasermaterialien für die Textilveredlung unter Anwendung einer Art von Qualitätssicherungssystems hergestellt wurden, wodurch der Veredler die geeigneten Informationen über die Arten und Mengen an Schadstoffen erhalten kann.

Rohmaterial	BVT
Synthetische Fasern	▪ Auswahl von Materialien mit emissionsarmen und biologisch abbaubaren/biologisch eliminierbaren Präparationen (siehe 4.2.1)
Baumwolle	▪ Auswahl von Textilgewebe, das mit hoch wirksamen biologisch eliminierbaren Schlichtemitteln (siehe 4.2.4) unter Verwendung von Minimalauftragstechniken beschlichtet ist (siehe 4.2.5) ▪ Berücksichtigung von verfügbaren Informationen zur Vermeidung der Veredlung von Textilien, die mit den gefährlichsten Chemikalien, wie z.B. PCP kontaminiert sind ▪ Einsatz von Baumwolle aus biologischem Anbau, soweit diese die Marktbedingungen zulassen
Wolle	▪ Berücksichtigung von verfügbaren Informationen zur Vermeidung der Veredlung von Textilien, die mit den gefährlichsten Chemikalien, wie z.B. Organochlorpestiziden kontaminiert sind (siehe 4.2.7) ▪ Minimierung der für Schafe zugelassenen Ektoparasitizide an der Quelle durch Unterstützung der Entwicklung von Wolle mit niedrigen Pestizidrückständen und durch kontinuierlichen Dialog mit den zuständigen Stellen, die für Herstellung und Vermarktung von Wolle in allen Produktionsländern verantwortlich sind (siehe 4.2.8) ▪ Auswahl von Wollgarnen, die anstelle von mineralöl- und/oder APEO-haltigen Formulierungen mit biologisch abbaubaren Spinnmitteln gesponnen wurden (siehe 4.2.2).

Tabelle 5.1: BVT für die Auswahl des eingehenden Rohfasermaterials

Wasser- und Energiemanagement

Zwischen Wasser- und Energieeinsparungen besteht in der Textilindustrie häufig ein Zusammenhang, da die Energie hauptsächlich zum Erhitzen der Prozessbäder eingesetzt wird. Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der für die Wasser- und Energieeinsparung ausgewählten BVT vorgestellt. Die Einschränkungen für die Anwendbarkeit der aufgeführten Techniken sind in den zitierten Abschnitten dargestellt.

BVT ist:

- Die Ermittlung des Wasser- und Energieverbrauchs der einzelnen Prozesse, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist
- Installation von Einrichtungen zur Regelungen der Wassermenge und automatisch schließende Ventile bei kontinuierlichen Maschinen (Abschnitte 4.1.4 und 4.9.2)
- Installation von automatischen Reglern für die Regelung des Füllvolumens und der Temperatur bei Maschinen für diskontinuierliche Verfahren (Abschnitte 4.1.1 und 4.6.19)
- Einrichtung von sorgfältig dokumentierten Produktionsverfahrensweisen zur Vermeidung der Ressourcenverschwendung durch ungeeignete Arbeitsweisen (Abschnitt 4.1.4)
- Optimierung der Produktionsplanung und Abstimmung der Vorbehandlungsprozesse auf die Anforderungen der nachgeschalteten Prozesse (Abschnitt 4.1.1)
- Untersuchung der Möglichkeit zur Zusammenfassung von unterschiedlichen Behandlungsschritten zu einer Stufe (Abschnitte 4.1.1 und 4.1.4)
- Installation von diskontinuierlich arbeitenden Maschinen mit niedrigem oder extrem niedrigem Flottenverhältnis (Abschnitte 4.6.19 bis 4.6.21)
- Einführung von Minimalauftragstechniken bei kontinuierlichen Verfahren (Abschnitt 4.1.4)
- Verbesserung der Wascheffizienz bei diskontinuierlichen als auch bei kontinuierlichen Prozessen, wie es in den Abschnitten 4.9.1 und 4.9.2 beschrieben ist

- Wiederverwendung von Kühlwasser als Prozesswasser (auch in Verbindung mit Wärmerückgewinnung) (Abschnitt 4.1.1)
- Untersuchung der Möglichkeiten zur Wiederverwendung und Recycling von Wasser durch systematische Erfassung der Zusammensetzung und der Menge der verschiedenen Prozessströme, die noch wertvolle Substanzen enthalten und/oder die die Produktqualität nicht beeinflussen. Bei diskontinuierlichen Prozessen ist es für Recyclingzwecke sinnvoll, Maschinentechnik mit bereits eingebauten Elementen zu installieren, um die Rückgewinnung und die Wiederverwendung von Reststoffströmen zu bewerkstelligen. Beispiele für Möglichkeiten zur Wasserwiederverwendung sind in den Abschnitten 4.5.8 und 4.6.22 dargelegt.
- Montage von Hauben und Abdeckungen, um die vollständige Abdichtung der Maschinentechnik sicherzustellen, um die sonst entstehenden Emission von Dämpfen zu vermeiden (Abschnitte 4.1.1 und 4.6.19)
- Isolierung von Rohrleitungen, Ventilen, Behältern und Maschinen zur Minimierung von Wärmeverlusten (Abschnitt 4.1.5)
- Optimierung des Kesselhauses durch Wiederverwendung von Kondensat vor Erwärmung der Frischluft und Wärmerückgewinnung aus Verbrennungsgasen (Abschnitte 4.1.1, 4.4.3 und 4.8.1)
- Trennung von heißen und kalten Abwasserteilströmen vor der Wärmerückgewinnung und Rückgewinnung der Wärme aus den heißen Strömen (Abschnitte 4.1.1 und 4.6.22)
- Installation von Wärmerückgewinnungssystemen für die Abgase (Abschnitte 4.1.1, 4.4.3 und 4.8.1)
- Installation von frequenzgesteuerten Elektromotoren (Abschnitt 4.1.1).

Management von Abfallströmen

BAT ist:
- Die Getrennte Erfassung von unvermeidbaren festen Abfällen
- Einsatz von großen oder recyclierbaren Behältern

5.2 Prozessintegrierte Maßnahmen für Standardprozesse und -verfahren

In diesem Abschnitt werden prozessintegrierte Maßnahmen für diejenigen Prozesse und Verfahren vorgestellt, die Gegenstand dieses Dokumentes sind. End-of-pipe-Verminderungsmaßnahmen werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Darlegungen erfolgen auf Basis eines prozessbezogenen Ansatzes unter Angabe derjenigen Bereiche oder Arten von Fabriken, in denen Einschränkungen für die Anwendbarkeit der vorgestellten spezifischen Maßnahme bestehen.

5.2.1 Wollwäsche

Die Wollwäsche kann unter Einsatz von Wasser (der Normalfall) oder mit organischem Lösungsmittel durchgeführt werden. Beide Verfahren werden als BVT anerkannt, vorausgesetzt, dass eine Reihe von Anforderungen erfüllt werden.

Wollwäsche mit Wasser
BAT ist:
- Auswahl der Rohwollfasern entsprechend der in Tabelle 5.1 dargelegten BVT-Maßnahmen
- Substitution der Alkylphenolethoxylat-haltigen Tenside durch Alkoholethoxylate oder durch andere biologisch leicht abbaubare Substitute, für die keine toxischen Metabolite zu erwarten sind; die BVT-Maßnahmen dafür sind in Abschnitt 4.3.3 aufgeführt
- Einsatz von Kreisläufen zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung in Kombination mit hoher Kapazität, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben (für feine und extrafeine Wolle erlaubt der Fettrückgewinnungskreislauf die Elimination der sehr feinen Schmutzfraktion ohne separaten Kreislauf zur Schmutzabscheidung, soweit dies in Maschinen durchgeführt wird, die einen separaten kontinuierlichen Schlammabzug aufweisen). Der Wasserverbrauch, der als BVT angesehen werden kann, liegt bei 2 bis 4 l/kg Schmutzwolle für mittlere und große Fabriken (die 15000 Tonnen/a Schmutzwolle verarbeiten) und bei 6 l/kg bei kleinen Fabriken. Der Schwankungsbereich für erreichbare Fettrückgewinnungsraten liegt zwischen 25 und 30 % des Fettanteils, der in der zu waschenden Wolle enthalten ist.

- Reduktion des Energieverbrauchs auf 4 – 4,5 MJ/kg verarbeitete Schmutzwolle, der aus ungefähr 3,5 MJ/kg thermischer Energie und 1 MJ/kg Strom bei Einsatz einer geeigneten Kombination folgender Techniken (zusätzlich zu dem oben erwähnten Fettrückgewinnungskreislauf) besteht:
  - Montage von Abdeckungen auf die Waschabteile zur Vermeidung von Wärmeverlusten
  - Optimierung der Leistungsfähigkeit des letzten Presswerks zur Verbesserung der mechanischen Wasserentfernung vor dem Trocknungsprozess
  - Betrieb des letzten Abteils bei relativ hoher Temperatur. Eine Temperatur von 65°C hat sich als optimal erwiesen, außer wenn im letzten Abteil eine Peroxidbleiche durchgeführt wird; in diesem Fall liegt die optimale Bleichtemperatur bei 48°C.
  - Automatische Regelung der Feuchtigkeit im Trockner mittels Sensoren, die die Feuchte der Trockneratmosphäre oder die der Wolle selbst messen.
  - Nachrüstung von Wärmerückgewinnungseinheiten für die Trockner.

Da die entsprechenden Daten nicht vorliegen, ist die Feststellung nicht möglich, ob die vorerwähnten BVT-Werte für den Wasser- und Energieverbrauch auch für extrafeine Wolle gelten (der übliche Faserdurchmesser beträgt weniger als 20µm).

Wäsche mit organischen Lösemittel

Die Wäsche mit organischen Lösemitteln gilt als BVT unter der Voraussetzung, dass sämtliche in Abschnitt 2.3.1.3 beschriebenen Maßnahmen getroffen werden, um die Verluste an flüchtigen Substanzen möglichst gering zu halten und jedwede Grundwasserkontamination durch diffuse Verunreinigungen und Störfälle zu verhindern.

5.2.2 Textil- und Teppichindustrie

VORBEHANDLUNG

Entfernung von Strickavivagen aus der Ware

BVT ist die Anwendung einer der nachstehenden Maßnahmen:

- Auswahl von Maschenware, die unter Verwendung wasserlöslicher und biologisch abbaubarer Avivagen hergestellt wurde, anstelle herkömmlicher Avivagen auf Mineralölbasis (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Avivagen sind durch eine Wäsche in Wasser zu entfernen. Bei Maschenware aus Chemiefasern muss der Waschvorgang vor der Thermofixierung erfolgen (um die Avivagen zu entfernen und zu verhindern, dass sie als Abgasemissionen freigesetzt werden).
- Durchführung der Rohfixierung vor dem Waschvorgang, die dabei vom Spannrahmen auftretenden Abgasemissionen sind mittels Elektrofiltersystemen zu behandeln, die eine Energierückgewinnung und die getrennte Ölabscheidung ermöglichen. Dadurch wird die Abwasserbelastung verringert (siehe Abschnitt 4.10.9).
- Entfernung der nicht wasserlöslichen Öle durch eine Wäsche mit organischen Lösemitteln. In diesem Fall sind die in Abschnitt 2.3.1.3 beschriebenen Anforderungen zu beachten und damit einhergehende Vorkehrungen für die Zerstörung flüchtiger Schadstoffe innerhalb des Kreislaufs zu treffen (z. B. durch fortschrittliche Oxidationsprozesse). Dadurch wird jede etwaige, durch diffuse Verunreinigungen und durch Störfälle hervorgerufene Grundwasserkontamination verhindert. Dieses Verfahren eignet sich auch, wenn auf der Ware andere nicht wasserlösliche Vorbehandlungsmittel wie etwa Siliconöle vorhanden sind.

Entschlichtung

BVT ist, eine der nachstehenden Maßnahmen anzuwenden:

- Auswahl von textilem Rohmaterial, das mit Minimal-Auftragsverfahren (z. B. Vornetzung des Kettgarns, siehe 4.2.5) und wirksameren biologisch eliminierbaren Schlichtemittel (siehe 4.2.4) behandelt wurde, verbunden mit dem Einsatz effizienter Waschsysteme für die Entschlichtung und Verfahren zur Behandlung von Abwässern mit einer niedrigen Konzentration der zugeführten organischen Inhaltsstoffe im Verhältnis zur Konzentration der Mikroorganismen (Schlammbelastung) (B_{TS} < 0,15 kg BSB_5/kg TS x·d, Adaption des Belebtschlammes und Temperaturen über 15 °C – siehe 4.10.1) zur Verbesserung der biologischen Eliminierbarkeit der Schlichtemittel.
- Die oxidative Entschlichtung ist zu wählen, wenn die Herkunft des Textilgewebes nicht kontrolliert werden kann (siehe Abschnitt 4.5.2.4).

- Kombination von Entschlichtung/Wäsche und Bleiche zu einem einzigen Behandlungsschritt, wie in Abschnitt 4.5.3 beschrieben.
- Rückgewinnung und Wiederverwendung der Schlichtemittel durch Ultrafiltration, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

Bleichen

BVT ist:

- Einsatz von Wasserstoffperoxid als bevorzugtes Bleichmittel in Verbindung mit Techniken zur Minimierung der Verwendung von Wasserstoffperoxidstabilisatoren, wie in Abschnitt 4.5.5 beschrieben, oder Einsatz biologisch abbaubarer bzw. biologisch eliminierbarer Komplexbildner, wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben.
- Einsatz von Natriumchlorit für Flachs- und Bastfasern, die sich mit Wasserstoffperoxid allein nicht bleichen lassen. Die bevorzugte Variante ist ein zweistufiges Bleichverfahren mit Wasserstoffperoxid und Chlordioxid. Dabei ist sicherzustellen, dass elementarchlorfreies Chlordioxid verwendet wird. Dieses wird durch Verwendung von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel aus Natriumchlorat hergestellt (siehe Abschnitt 4.5.5).
- Beschränkung des Einsatzes von Natriumhypochlorit auf Fälle, in denen ein hoher Weißgrad erreicht werden muss, und bei empfindlicher Ware, die durch Depolymerisation geschädigt würde. Um die Bildung gefährlicher AOX-Verbindungen zu verringern, erfolgt in diesen speziellen Fällen die Natriumhypochloritbleiche in einem zweistufigen Verfahren, wobei in der ersten Phase Peroxid und in der zweiten Hypochlorit zum Einsatz kommt. Das Abwasser aus der Hypochloritbleiche ist von den anderen Strömen und Mischabwässern getrennt zu halten, um die Bildung gefährlicher AOX-Verbindungen gering zu halten.

Mercerisieren

BVT ist:

- entweder die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Natronlauge aus dem Mercerisierungs-Spülwasser, wie in Abschnitt 4.5.7 beschrieben,
- oder die Wiederverwendung des natronlaugehaltigen Abwassers für andere Vorbehandlungsverfahren

FÄRBEN

Dosierung und Verteilung der Färberezepturen

BVT ist die Anwendung sämtlicher nachstehender Maßnahmen:

- Verringerung der Anzahl an Farbstoffen (eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von trichromen Farbsystemen).
- Verwendung automatischer Farbstoffdosierungs- und -verteilungssysteme; lediglich bei Farbstoffen, die selten verwendet werden, sollte eine manuelle Zugabe in Betracht kommen.
- Bei langen kontinuierlichen Förderleitungen, bei denen das Totvolumen des Verteilungssystems mit dem Volumen des Färbefoulards vergleichbar ist, sind dezentrale automatische Farbstationen zu bevorzugen, die die verschiedenen Chemikalien nicht vor dem Prozess mit den Farbstoffen vermischen und die vollautomatisch gereinigt werden.

Allgemeine BVT für diskontinuierliche Färbeprozesse

BVT ist:

- Einsatz von Maschinen, die ausgestattet sind mit: automatischen Regeleinrichtungen für Füllstand, Temperatur und weitere Parameter des Färbezyklus sowie indirekten Heiz- und Kühlsystemen, Abzugshauben und Türen zur Minimierung von Dampfverlusten.
- Auswahl von Maschinen, die sich am besten für die zu verarbeitende Partiegröße eignen, um deren Betrieb im Bereich der Auslegungs-Flottenverhältnisse, für die sie ausgelegt sind, zu ermöglichen. Moderne Maschinen lassen sich bei annähernd gleich bleibenden Flottenverhältnissen betreiben, auch wenn sie nur zu 60 % (oder sogar nur zu 30 % im Fall von Garnfärbeanlagen) ihrer Auslegungskapazität beladen werden (siehe Abschnitt 4.6.19).
- Auswahl neuer Maschinen, die so weit wie möglich den in Abschnitt 4.6.19 beschriebenen Anforderungen gerecht werden:
  - niedriges oder extrem niedriges Flottenverhältnis
  - Trennung des Bades von der Textilware während des Prozesses

  - interne Trennung der Färbeflotte von der Waschflotte
  - mechanische Flottenextraktion zur Verringerung von Verschleppungen und zur Verbesserung der Wascheffizienz
  - Verringerung der Prozessdauer.
- Ersetzen der Überlauf-Spülmethode bevorzugt durch die Ablass- und Füllmethoden oder durch andere Verfahren (intelligentes Spülen der Ware), wie in Abschnitt 4.9.1 beschrieben.
- Wiederverwendung des Spülwassers für den nächsten Färbegang oder Wiederaufbereitung und nochmalige Nutzung des Färbebades, sofern das unter technischen Gesichtspunkten möglich ist. Dieses Verfahren (siehe Abschnitt 4.6.22) lässt sich beim Färben von Flockmaterial, wobei von oben beschickte Maschinen zum Einsatz kommen, einfacher umsetzen. Der Warenträger kann aus der Färbemaschine entfernt werden, ohne dass das Färbebad abgelassen werden muss. Moderne diskontinuierliche Färbemaschinen sind jedoch schon mit eingebauten Auffangbehältern ausgestattet, die eine ununterbrochene, automatische Trennung der Konzentrate vom Spülwasser erlauben.

BVT für kontinuierliche Färbeprozesse

Bei kontinuierlichen und semikontinuierlichen Färbeprozessen wird weniger Wasser verbraucht als beim diskontinuierlichen Färben, jedoch fallen hier hoch konzentrierte Rückstände an.

BVT ist, durch nachstehende Maßnahmen die Verluste von konzentrierter Färbeflotte zu vermindern:
- Einsatz von Minimal-Flottenauftragssystemen, Minimierung des Färbefoulardvolumens bei Anwendung der Klotzfärbetechnik
- Nutzung von Zubereitungssystemen, bei denen die Chemikalien online als getrennte Ströme zubereitet und erst unmittelbar vor der Zuführung zur Auftragsvorrichtung gemischt werden
- Einsatz eines der nachstehenden Klotzflottendosiersysteme auf der Grundlage der Messung der Farbflottenaufnahme (siehe 4.6.7):
  - Messung der verbrauchten Färbeflottenmenge bezogen auf die verarbeitete Warenmenge (Warenlänge multipliziert mit ihrem spezifischen Gewicht); die hierbei ermittelten Werte werden automatisch verarbeitet und bei der Vorbereitung der nächsten vergleichbaren Partie herangezogen.
  - Einsatz des Rapid-Batch-Färbetechniken, bei dem die Farbstoffflottenmenge vor Beginn des Färbens nicht für die gesamte Partie zubereitet wird, sondern bedarfsgerecht in mehreren Schritten, ausgehend von der laufenden Messung der Flottenaufnahme. Wenn wirtschaftliche Gesichtspunkte dies erlauben, ist dieses zweite Verfahren zu bevorzugen (siehe 4.6.7).
- Erhöhung der Wascheffizienz durch Nutzung des Gegenstromprinzips beim Waschvorgang und Verringerung der in Abschnitt 4.9.2 beschriebenen Verschleppungen.

Färben von PES und PES-Mischungen mit Dispersionsfarbstoffen

BVT ist:
- Vermeidung des Einsatzes gefährlicher Färbebeschleuniger (Carrier) durch (nach Priorität geordnet):
  - Verwendung carrierfrei färbbarer Polyesterfasern (modifizierte PET oder PTT-Typen wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben, wenn der Markt dies zulässt;
  - Färben unter Hochtemperaturbedingungen ohne Einsatz von Carriern. Dieses Verfahren eignet sich nicht für PES/WO- und Elasthan/WO-Mischungen;
  - Ersatz der herkömmlichen Carrier durch Verbindungen auf Basis von Benzylbenzoat und N-Alkylphthalimid zum Färben von WO/PES-Fasern (siehe Abschnitt 4.6.1).
- Substitution von Natriumdithionit in der PES-Nachbehandlung durch eines der zwei vorgeschlagenen Verfahren (wie in Abschnitt 4.6.5 beschrieben):
  - Austausch des Natriumdithionit durch ein Reduktionsmittel auf der Grundlage von Sulfinsäurederivaten. Gleichzeitig sollten Maßnahmen getroffen werden, die sicherstellen, dass das Reduktionsmittel exakt in der Menge verbraucht wird, die zur Farbstoffreduktion notwendig ist (z. B. durch Einsatz von Stickstoff zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Färbeflotte und der in der Maschine befindlichen Luft).
  - Einsatz von Dispersionsfarbstoffen, die anstelle einer reduktiven Nachbehandlung in alkalischem Milieu durch Hydrolyse in Lösung gebracht werden(siehe Abschnitt 4.6.5).
- Einsatz optimierter Färberezepturen, die Dispergiermittel enthalten, welche in hohem Maße biologisch eliminierbar sind, wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

Färben mit Schwefelfarbstoffen

BVT ist (siehe 4.6.6):

- Ersatz der herkömmlichen pulverförmigen und flüssigen Schwefelfarbstoffe durch stabilisierte nicht vorreduzierte sulfidfreie Farbstoffe oder vorreduzierte Flüssigfärberezepturen mit einem Sulfidgehalt unter 1 %;
- Ersatz des Natriumsulfids durch schwefelfreie Reduktionsmittel oder Natriumdithionit (in dieser Reihenfolge);
- Maßnahmen, mit denen sichergestellt wird, dass das Reduktionsmittel nur in exakt der Menge verbraucht wird, die zur Farbstoffreduktion notwendig ist (z. B. durch Einsatz von Stickstoff zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Färbeflotte und der in der Maschine befindlichen Luft);
- Einsatz von Wasserstoffperoxid als bevorzugtes Oxidationsmittel.

Diskontinuierliches Färben mit Reaktivfarbstoffen

BVT ist:

- Verwendung von hochfixierenden Low-Salt-Reaktivfarbstoffen, wie unter 4.6.10 und 4.6.11 beschrieben;
- Verzicht auf Waschmittel und Komplexbildner beim Spülen und in den Neutralisationsstufen nach dem Färben durch Heißspülen in Verbindung mit der Wärmerückgewinnung aus dem Spülabwasser (siehe Abschnitt 4.6.12).

Färben mit Reaktivfarbstoffen im KKV-Verfahren

BVT ist die Verwendung von Färbeverfahren, deren Leistungsniveau mit dem der in Abschnitt 4.6.13 beschriebenen Techniken vergleichbar ist. Wenn man von den Gesamtverarbeitungskosten ausgeht, ist das beschriebene Verfahren kosteneffizienter als das Färben im KKV-Verfahren, doch ist die Umstellung auf diese neue Technologie mit erheblichen Anschaffungskosten verbunden. Bei neuen Anlagen und in Fällen, in denen Anlagen ohnehin durch neue ausgetauscht werden sollen, fällt der Kostenfaktor weniger stark ins Gewicht. In allen Fällen ist BVT, den Einsatz von Harnstoff zu vermeiden und silikatfreie Fixiermethoden einzusetzen (siehe Abschnitt 4.6.9).

Färben von Wolle

BVT ist:

- Ersatz der Chromierungsfarbstoffe durch Reaktivfarbstoffe oder, wo dies nicht möglich ist, Anwendung von Ultra-Niedrig-Chromierungsverfahren, die sämtliche in Abschnitt 4.6.15 beschriebenen Anforderungen erfüllen:
  - Es wird ein Emissionsfaktor von 50 mg Chrom pro Kilogramm behandelter Wolle erreicht, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 einer Chromkonzentration von 5 mg/l im ausgezogenen Chromierungsbad entspricht.
  - Im Abwasser ist kein Chrom (VI) feststellbar (bei Verwendung einer Standardmethode, mit der Cr (VI) bei Konzentrationen <0,1 mg/l nachgewiesen werden kann).
- Sicherstellung des niedrigstmöglichen Schwermetalleintrags in das Abwasser beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen. BVT-bezogene Werte sind Emissionsfaktoren von 10 - 20 mg/kg behandelter Wolle, was bei einem Flottenverhältnis von 1:10 einer Chromkonzentration von 1 - 2 mg/l im ausgezogenen Färbebad entspricht. Ein solches Ergebnis lässt sich erzielen durch:
  - Verwendung von Hilfsmitteln, die die Farbstoffaufnahme beschleunigen wie etwa der in Abschnitt 4.6.17 beschriebene Prozess für Flockmaterial und Kammzüge;
  - Verwendung von Techniken zur pH-Wert-Regelung zur Maximierung des endgültigen Färbebadauszuges bei anderen Aufmachungen.
- Bevorzugung pH-Wert-geregelter Verfahren zum Färben mit pH-regulierbaren Farbstoffen (Säurefarbstoffe und basische Farbstoffe), sodass unter maximalem Aufziehen der Farbstoffe und Insektenschutzmittel sowie unter minimalem Einsatz organischer Egalisiermittel egale Färbungen erzielt werden (siehe Abschnitt 4.6.14).

DRUCKEN

Allgemeiner Druckprozess

BVT ist:

- Verminderung der Druckpastenverluste beim Rotationsfilmdruck durch:

  - Minimierung des Volumens der Druckpastenzuführungssysteme (siehe 4.7.4)
  - Rückgewinnung der Druckpaste aus dem Zuführungssystem am Ende jedes Druckvorganges mit dem in Abschnitt 4.7.5 beschriebenen Verfahren
  - Recycling von Restdruckpasten (siehe Abschnitt 4.7.6)
- Verminderung des Wasserverbrauchs bei Reinigungsvorgängen durch eine Kombination aus (siehe Abschnitt 4.7.7):
  - An/Aus-Überwachung der Wasserzuführung für die Druckdeckenwäsche
  - Wiederverwendung des gering verschmutzten Spülwassers, das bei der Reinigung von Rakeln, Druckschablonen und Eimern anfällt.
  - Wiederverwendung des Druckdeckenwaschwassers
- Einsatz digitaler Tintenstrahldruckmaschinen (Inkjet-Druck) für kurze Metragen an Flachgewebe (weniger als 100 m), wenn der Absatzmarkt dies zulässt (siehe Abschnitt 4.7.9). Nicht als BVT gilt das Spülen mit Lösemitteln zur Verhinderung des Blockierens, wenn der Drucker außer Betrieb ist.
- Einsatz der in Abschnitt 4.7.8 beschriebenen digitalen Düsendruckmaschinen für das Bedrucken von Teppichware und texturierten textilen Flächen außer beim 2-Phasendruck- und Reservedruckverfahren und bei vergleichbaren Verhältnissen.

Reaktivdruck

BVT ist die Vermeidung des Harnstoffeinsatzes durch:

- die Einstufenmethode mit geregeltem Feuchtigkeitsauftrag, bei dem die Feuchtigkeit entweder in Schaumform oder durch Besprühen einer bestimmten Wassertröpfchenmenge zugeführt wird (siehe Abschnitt 4.7.1)

oder

- die Zweistufen-Druckmethode (siehe 4.7.2).

Bei Seide und Viskose ist bei dem einstufigen Druckprozess das Sprühverfahren nicht zuverlässig, da diese Fasern nur eine geringe Feuchtigkeitszufuhr erfordern. Das Schaumauftragsverfahren mit vollständigem Verzicht auf den Harnstoff hat sich bei Viskose bewährt, jedoch noch nicht bei Seide. Eine Schaumauftragsanlage für bis zu 80000 Laufmeter Produktionskapazität pro Tag ist mit hohen Anschaffungskosten - etwa 200000 EUR - verbunden. Bei Anlagen mit Tageskapazitäten von ca. 30000, 50000 und 140000 Laufmeter ist dieses Verfahren unter wirtschaftlich vertretbaren Konditionen eingesetzt worden. Ob dies für kleinere Anlagen gilt, ist fraglich.

Wenn das Schaumverfahren nicht eingesetzt wird, kann die Einsatzmenge an Harnstoff bei Seide auf ungefähr 50 g/kg Druckpaste und bei Viskose auf 80 g/kg vermindert werden.

Pigmentdruck

BVT ist der Einsatz optimierter Druckpasten, die folgende Anforderungen erfüllen (siehe 4.7.3):

- lösemittelarme oder –freie Verdickungsmittel und formaldehydarme Binder. Der entsprechende Abgasemissionsfaktor beträgt <0,4 g org.-C/kg Textilware (bezogen auf ein Luft-Waren-Verhältnis von 20 m^3 Luft/kg Textilware);
- APEO-frei und hohe biologische Eliminierbarkeit;
- reduzierter Ammoniakgehalt. Der entsprechende Emissionsfaktor beträgt 0,6 g NH_3/kg Textilware (bezogen auf ein Luft-Waren-Verhältnis von 20 m^3 Luft/kg Textilware).

AUSRÜSTEN

Verfahren im Allgemeinen

BVT ist:

- Minimierung der Restflotte durch:
  - Einsatz von Minimalauftragstechniken (z. B. Anwendung von Schaum- oder Sprühauftrag) oder Minimierung der Foulardvolumina.
  - Wiederverwendung von Klotzflotten, wenn die Qualität dadurch nicht beeinträchtigt wird.
- Minimierung des Energieverbrauchs von Spannrahmen (siehe Abschnitt 4.8.1):
  - Verwendung mechanischer Entwässerungseinrichtungen zur Reduzierung des Wassergehalts des zu trocknenden Textils

- Optimierung der Abgasmenge durch automatische Regulierung der Abgasfeuchte auf 0,1 bis 0,15 kg Wasser pro Kilogramm Trockenluft unter Berücksichtigung der zum Erreichen des Gleichgewichtzustands erforderlichen Zeit
- Installation von Wärmerückgewinnungssystemen
- Einbau von Wärmeisoliersystemen
- Sicherstellung einer optimalen Wartung der Brenner bei direkt beheizten Spannrahmen.

- Verwendung von emissionsoptimierten Rezepten. Ein Beispiel für die Klassifizierung/Auswahl von Ausrüstungsrezepturen ist das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene „Emissionsfaktorenkonzept".

Pflegeleicht-Ausrüstung

BVT ist die Verwendung formaldehydfreier Vernetzungsmittel im Bereich Teppichherstellung sowie formaldehydfreier bzw. formaldehydarmer (<0,1 % Formaldehydgehalt in der Rezeptur) Vernetzungsmittel in der Textilindustrie (siehe 4.8.2).

Mottenschutz–Ausrüstung

- Allgemeine Verfahren

BVT ist:

- Geeigneter Umgang mit den Einsatzstoffen, wie in Abschnitt 4.8.4.1 beschrieben;
- Sicherstellung einer Auftragseffizienz von 98 % (Auftrag des Insektenschutzmittels auf die Faser);
- Durchführung der folgenden Zusatzmaßnahmen, wenn das Insektenschutzmittel aus einem Färbebad appliziert wird:
  - Sicherstellung eines pH-Wertes < 4,5 bei Prozessende bzw., wenn dies nicht möglich sein sollte, Aufbringen des Insektenschutzmittels in einem separaten Verarbeitungsschritt und Wiederverwendung des Bades;
  - Zugabe des Insektenschutzmittels nach Ausdehnung des Färbebades, um Verluste durch Überlaufen zu vermeiden;
  - Auswahl von Färbehilfsmitteln, die keinen Einfluss auf die Aufnahme (Ausziehverhalten) der Insektenschutzmittel während des Färbeprozesses ausüben (siehe Abschnitt 4.8.4.1).

- Mottenschutzausrüstung von Garnen, die in der Aufmachung als Flocke oder Garn außer beim Flockefärben keinen Nassprozess durchlaufen

BVT ist, eines oder beide nachstehenden Verfahren anzuwenden (in Abschnitt 4.8.4.2 beschrieben):

- Saure Nachbehandlung (zur Erhöhung der Aufnahme der Aktivsubstanz des Mottenschutzmittels), verbunden mit der Wiederverwendung des Spülbades für den nächsten Färbeprozess;
- Behandlung eines Faseranteils von 5% an der Gesamtfasermischung mit einer überdurchschnittlichen Menge an Insektenschutzmittel, verbunden mit der Auswahl spezieller Färbemaschinen und Abwasserrecyclingsysteme mit dem Ziel, die Emission der Aktivsubstanz in das Wasser möglichst gering zu halten.

- Mottenschutzausrüstung von Fasern, die in der Flocke gefärbt und im Garn vorbehandelt werden

BVT ist (siehe Abschnitt 4.8.4.3):

- Einsatz spezieller Auftragssysteme mit minimierten Volumina, die am Ende der Garnwaschanlage angeordnet sind;
- Aufbereitung der geringen Mengen an Prozessflotte zwischen den Bädern und Einsatz von Prozessen, die eigens entwickelt wurden, um die Aktivsubstanz aus der verbrauchten Prozessflotte zu entfernen. Zu diesen Verfahren können auch Adsorptions- oder Abbauverfahren gehören.
- Aufbringung des Mottenschutzmittels unmittelbar auf den Teppichflor (wenn die Mottenschutzimprägnierung während der Teppichherstellung erfolgt) unter Einsatz des Schaumauftragverfahrens.

- Mottenschutzausrüstung von Fasern, die als Garn vorbehandelt und gefärbt werden

BVT ist (siehe Abschnitt 4.8.4.4):

- Einsatz eines gesonderten Nachbehandlungsprozesses, um die Emissionen bei Färbeprozessen, die für die Aufnahme von Mottenschutzmitteln unter weniger optimalen Bedingungen erfolgen, möglichst gering zu halten;
- Einsatz semi-kontinuierlicher Minimalauftragungsanlagen oder modifizierter Zentrifugen;

- Wiederverwendung der zwischen den einzelnen Garnpartien in kleinen Mengen anfallenden Ausrüstungsflotte und Einsatz von Prozessen, die eigens entwickelt wurden, um die Aktivsubstanz aus der ausgezogenen Prozessflotte zu entfernen. Zu diesen Verfahren können auch Adsorptions- oder Abbauverfahren gehören.
- Aufbringung des Mottenschutzmittels unmittelbar auf den Teppichflor (wenn die Mottenschutzimprägnierung während der Teppichherstellung erfolgt) unter Einsatz des Schaumauftragverfahrens.

- Weichmachungsbehandlungen

BVT ist das Aufbringen von Weichmachungsmitteln mittels Foulard mit Quetschwerk bzw. noch besser über Sprüh- bzw. Schaumauftragssysteme anstelle der chargenweise Behandlung in der Färbemaschine unmittelbar im Anschluss an das Ausziehfärben (siehe Abschnitt 4.8.3).

WASCHEN

BVT ist:
- Ersetzen des Waschens und Spülens im Überlauf durch Ablass- und Füllverfahren oder durch „intelligente Spülverfahren“, wie sie in Abschnitt 4.9.1 beschrieben sind;
- Senkung des Wasser- und Energieverbrauchs bei Kontinue-Prozessen durch:
  - Installation hocheffizienter Waschmaschinen in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.9.2 beschriebenen Grundsätzen. Die entsprechenden Werte für das hoch effiziente Kontinue-Breitwaschen von Cellulose- und Chemiefasern können Tabelle 4.38 entnommen werden;
  - Einführung von Wärmerückgewinnungseinrichtungen.
- Wenn eine Reinigung mit halogenierten organischen Lösungsmitteln unverzichtbar ist (z. B. bei Ware, die stark mit Präparationen wie Siliconölen belastet ist, welche nur schwer mit Wasser zu entfernen sind), sollten Anlagen mit geschlossenem Kreislauf verwendet werden. Es ist zwingend erforderlich, dass diese Anlagen die unter 4.9.3 genannten Anforderungen erfüllen und im geschlossenen Kreislaufsystem Vorkehrungen getroffen sind, um persistente Schadstoffe (z. B. durch fortschrittliche Oxidationsprozesse) zu zerstören, mit dem Ziel, jedwede Kontamination des Grundwassers durch diffuse Verunreinigungen und Störfälle zu verhindern.

5.3 Abwasserbehandlung und Abfallentsorgung

ABWASSERBEHANDLUNG

Die Abwasserbehandlung erfolgt nach mindestens drei verschiedenen Strategien:
- die zentrale Behandlung in einer innerbetrieblichen biologischen Abwasserbehandlungsanlage;
- die zentrale Behandlung außerhalb des Betriebes in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage;
- die innerbetriebliche (oder außerhalb des Betriebes) dezentrale Behandlung ausgewählter Abwasserteilströme.

Bei allen drei Strategien handelt es sich um BVT-Varianten, sofern sie auf die jeweilige Abwassersituation korrekt angewendet werden. Allgemein anerkannt sind unter anderem die folgenden grundlegenden Grundsätze der Abwasserwirtschaft und Abwasserbehandlung:
- Charakterisierung der verschiedenen innerbetrieblich anfallenden Abwasserströme (siehe Abschnitt 4.1.2)
- Trennung der Abwässer am Anfallort nach Art und Belastung vor ihrer Vermischung mit anderen Teilströmen. Dadurch wird sichergestellt, dass einer Behandlungsanlage nur diejenigen Schadstoffe zugeleitet werden, die sie auch behandeln kann. Darüber hinaus wird damit die Wiederverwendung des Abwassers ermöglicht.
- Zuführung der belasteten Abwasserströme zur geeignetsten Behandlung
- Verhinderung des Eintrags von Abwasserinhaltsstoffen, die in biologischen Abwasserbehandlungssystemen zu Betriebsstörungen verursachen könnten.
- Behandlung von Abwasserteilströmen, die biologisch nicht abbaubare Stoffe in relevanter Menge enthalten, mit Hilfe geeigneter Verfahren vor bzw. anstelle der abschließenden biologischen Behandlung.

Diesem Ansatz entsprechend gelten die folgenden Verfahren als allgemeine BVT für die Behandlung von Abwässern aus der Textilveredlungs- und Teppichindustrie:

- Abwasserbehandlung in einem Belebtschlammsystem mit niedriger Schlammbelastung, wie in Abschnitt 4.10.1 beschrieben, vorausgesetzt, dass die konzentrierten Ströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, getrennt vorbehandelt werden.
- Vorbehandlung ausgewählter und abgetrennter hoch belasteter (CSB>5000 mg/l) Abwasserteilströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, mittels chemischer Oxidation (z. B. Behandlung nach dem Fentons-Verfahren, wie in Abschnitt 4.10.7 beschrieben). Hierfür in Frage kommende Abwasserströme sind Farbklotzflotten aus der semi-kontinuierlichen oder kontinuierlichen Färberei und der Ausrüstung, Entschlichtungsbäder, Druckpasten, Rückstände aus der Rückenbeschichtung von Teppichen, ausgezogene Färbe- und Ausrüstungsflotten.

Bestimmte spezielle Prozessrückstände wie Restdruckpasten und Restfarbklotzflotten sind hoch konzentriert und sollten nach Möglichkeit dem Abwasser ferngehalten werden.

Diese Rückstände sind in geeigneter Weise zu entsorgen; wegen des hohen Brennwertes kann die thermische Oxidation eine geeignete Methode sein.

Für die speziellen Fälle, wie pigmentdruckpastenhaltige Abwässer oder latexhaltige Abwässer aus der Teppichrückenbeschichtung stellt die Fällung/Flockung mit Verbrennung des dabei anfallenden Schlammes eine brauchbare Alternative zur chemischen Oxidation dar (siehe Abschnitt 4.10.8).

Für Azofarbstoffe kann die in Abschnitt 4.10.6 beschriebene anaerobe Behandlung der Farbklotzflotten und Druckpasten vor einer nachfolgenden aeroben Behandlung ein wirksames Verfahren zur Entfärbung sein.

Wenn die konzentrierten Abwasserteilströme, die biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, nicht gesondert behandelt werden können, sind physikalisch-chemische Zusatzbehandlungen erforderlich, um eine entsprechende Gesamtreinigungsleistung zu erzielen. Hierzu gehören:

- Tertiärbehandlungen im Anschluss an den biologischen Behandlungsprozess. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption an Aktivkohle unter Rückführung der Aktivkohle in das Belebtschlammsystem. Anschließend erfolgt die Eliminierung der adsorbierten biologisch nicht abbaubaren Stoffe durch Verbrennung oder Behandlung des Überschussschlammes (Biomasse und verbrauchte Aktivkohle) mit Methoden, bei denen freie Radikale erzeugt werden (z. B. in einem Prozess, in dem OH^*, O_2^{*-} und CO_2^{*-} erzeugt werden) (siehe Anlage 6 im Abschnitt 4.10.1).
- Kombinierte biologische, physikalische und chemische Behandlung unter Zugabe von Pulveraktivkohle und Eisensalz zum Belebtschlammsystem und Reaktivierung des Überschussschlammes durch „Nassoxidation“ oder „Nassperoxidation“ (wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird), wie in Abschnitt 4.10.3 beschrieben.
- Ozonierung schwer abbaubarer Verbindungen vor dem Belebtschlammsystem (siehe Anlage 3 in Abschnitt 4.10.1).

Abwasserbehandlung im Rohwollwäschebereich (Prozess auf Wasserbasis)

BVT ist:

- Kombination der Nutzung des Kreislaufs zur Schmutzabscheidung und Fettrückgewinnung mit dem Eindampfen des Abwassers und dem integrierten Verbrennen des anfallenden Schlammes bei voller Rückgewinnung von Wasser und Energie für: 1) neue Anlagen, 2) bestehende Anlagen ohne Abwasseraufbereitung vor Ort und 3) Anlagen, in denen veraltete Abwasserbehandlungsanlagen ersetzt werden sollen. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.
- Einsatz einer Fällungs-/Flockungsbehandlung in bestehenden Betrieben in Verbindung mit der Indirekteinleitung zu einer aeroben Belebtschlammanlage.

Ob die biologische Behandlung als BVT gelten kann oder nicht, bleibt offen, bis mehr Informationen über die Kosten und die Leistungsfähigkeit vorliegen.

SCHLAMMENTSORGUNG

Schlamm aus der Behandlung von Abwässern aus der Wollwäscherei
BVT ist:

- Verwendung des Schlammes bei der Ziegelherstellung (siehe 4.10.12) oder Nutzung anderer geeigneter Recyclingmöglichkeiten
- Verbrennung des Schlammes mit Wärmerückgewinnung unter der Voraussetzung, dass entsprechende Maßnahmen zur Begrenzung der SO_x-, NO_x-, und Staubemissionen und zur Vermeidung des Entweichens von Dioxinen und Furanen getroffen werden, die aus dem organisch gebundenen Chlor der potenziell im Schlamm enthaltenen Pestizide freigesetzt werden können.

6 EMERGING TECHNIQUES

Except where otherwise specified the information in this chapter has been provided by [179, UBA, 2001] and [77, EURATEX, 2000].

Enzyme catalysed finishing processes

Enzymes are proteins that act as biocatalysts activating and accelerating chemical reactions which would otherwise normally need more energy. Their excellent substrate selectivity allows more gentle process conditions compared to conventional processes. Enzymes are present in bacteria, yeasts and fungi.

At present enzymes are used and under study only for natural fibres, the use of enzymes for man-made fibres is not mentioned in literature. Some enzymes, such as the amylases in the desizing process, have been widely applied for a long time; other enzymes are still the object of investigations. Table 6.1 lists the main enzymatic processes already in use or currently emerging in the textile sector.

Fibre	Treatment	Enzymes	Substrate	Degree of development
Cotton	Desizing	Amylases, amyglucosidases	Starch	State of the art
	Scouring	Pectinases	Cotton fibre adjacent material	Available
	Scouring	Enzymatic mixture	Cotton fibre adjacent material	Emerging
	Bleaching	Laccases, glucoseosidases	Lignin, dyestuffs, glucose	Emerging
	Degradation of residual H_2O_2 after bleaching	Peroxidases	H_2O_2	Available
	Bio-polishing	Cellulases	Cellulose	Available
	Bio-stoning	Celluloses	Cellulose	Available
Wool	Scouring	Lipases	Lanolin	Emerging
	Anti-felting	Special enzymes		Emerging
Silk	Degumming	Sericinases	Sericin	Emerging
Flax	Softening	Pectinestearases	Flax fibre adjacent material	Emerging
Jute	Bleaching, softening	Cellulase, xylanases	Jute fibre adjacent material	Emerging

Table 6.1: Enzymatic processes in textile finishing
[77, EURATEX, 2000], [179, UBA, 2001]

Energy savings (lower processing temperatures) and lower water consumption (reduced number of rinsing steps) are some of the promising advantages of enzymatic processes, along with the omission, in some cases, of the use of hazardous/harmful substances. Also enzymes can be used in catalytic amounts and as a biocatalyst they can be recycled.

Plasma technology

A plasma can be described as a mixture of partially ionised gases. Atoms, radicals and electrons can be found in the plasma. The electrons in low temperature plasmas are able to cleave

covalent chemical bonds, thereby producing physical and chemical modifications of the surface of the treated substrate.

Two types of plasma are generally used: the corona plasma and low-pressure plasma.

Plasma treatment can be performed on natural fibres as well as on synthetic fibres, to achieve the following effects:

- wool degreasing
- desizing
- change of fibre wettability (hydrophilic, hydrophobic properties)
- increase in dyestuff affinity
- improved dye levelling properties
- anti-felt finishing in wool
- sterilisation (bactericidal treatment), etc.

Anti-felt finishing effects for wool is one of the most studied applications of plasma technology in the textile sector. Plasma treatment, instead of the conventional anti-felt treatment (see Section 2.9.2.8), is very attractive because this technique causes less degradation of the wool fibre and avoids the presence of AOX in the waste water.

In general the main advantages of plasma technology are the extremely short treatment time and the low application temperature, along with the fact that water and solvents can be avoided and no or less chemicals are required.

Electron-ray treatment

Electron-rays start free-radical initiated polymerisation reactions that can then be used for coating, lamination and for graft co-polymerisation reactions on textiles pre-coated with monomers or pre-polymers.

The advantage over thermal curing is that solvent-free formulations can be used. This reduces the emissions of VOCs during drying operations. The technique is already established in other sectors and therefore its implementation in the textile sector is foreseeable in the next five years.

Use of supercritical CO_2 in dyeing processes

Supercritical fluids are capable of dissolving organic molecules of low to medium polarity.

CO_2 has the advantage over other gases of being non-flammable, non-explosive and non-toxic.

CO_2 dyeing of PES and PP fibre is already developed on an industrial scale, however the application of this technique on wool, PA and cotton is still problematic due to the polar nature of the dyestuffs used to colour these fibres.

CO_2 dyeing of PES and PP can be carried out under optimal isothermal and isobaric conditions at 120 and 300 °C. Dye uptake and fastness properties are very similar to water dyeing. Nevertheless some precautions need to be taken.

Excess dye dissolved in the dyeing medium must be extracted with fresh supercritical CO_2 at the end of the dyeing cycle.

In conclusion, only special dye formulations can be used because dispersing agents and other auxiliaries typically present in conventional dye formulations strongly influence dye uptake in supercritical CO_2.

Hydrophobic preparation agents should be extracted before dyeing because of their solubility in supercritical CO_2. They are first extracted from the fibre during the dyeing process, and then precipitate as oily droplets at the end of the process.

CO_2 dyeing has a number of advantages:

- almost zero water consumption
- zero off-gas emission (CO_2 can be recycled)
- no drying step necessary after dyeing
- levelling and dispersing agents are not needed at all or, in some cases, they are added in very small amounts
- the dyestuff residues can be recycled.

Nevertheless, the investment cost for the equipment is high and this is a significant drawback, especially when considering that PES textiles are normally low-price products.

Ultrasonic treatments

Ultrasonic treatments improve the dispersion of dyestuffs and auxiliaries and enhance their ability to emulsify and solubilise. This allows improved liquor homogenisation, which then results in higher bath exhaustion and level dyeing properties. In addition, ultrasounds produce a de-aration effect in the liquor and on the fabric, which is normally obtained by adding special auxiliaries (de-aerating agents).

The main environmental benefits achievable with ultrasonic treatments in textile finishing are:

- energy savings (lower process temperatures and shorter cycle times)
- reduction in auxiliaries consumption.

Electrochemical dyeing

Vat and sulphur dyeing involves both a reducing and an oxidising step, which are carried out with chemical oxidants and reducing agents. The environmental concerns associated with the use of these chemicals are described in Section 2.7.8.1. An attractive alternative technique is to reduce and oxidise the dye by means of electrochemical methods.

With direct electrolysis the dye itself is reduced at the surface of the cathode. In indirect electrolysis the reducing power of the cathode is transferred to the solution by a soluble reversible redox system (e.g. based on antraquinone chemistry or iron complexes). With this reversible redox system the reducing agent is continuously regenerated at the cathode, which thus allows full recycling of the dye bath and the reducing agent.

Direct cathodic reduction in an electrochemical cell is applicable to sulphur dyes. Vat dyes are reduced by indirect electrolysis.

Alternative textile auxiliaries

Complexing agents

The use of polyasparginic acid as a substitute for conventional dispersing and complexing agents is under study.

Cross-linking agents

Polycarbonic acids can be used as an alternative to N-methylol-based cross-linking agents, which are responsible for formaldehyde emissions.

Biopolymers

Besides cellulose, chitin, the main structural component of crustacean shells (crabs, lobster, etc.) and insects, is the second main biopolymer. Its deacetylated derivative, chitosan, which is easier to handle due to its higher solubility, is increasing in importance.

Some examples of potential applications of chitosan and its derivatives in the textile sector include:

- antimicrobial treatment for textiles: a permanent effect can be obtained by blending 10 % of chitosan fibres with cotton fibres to produce a mixed fibre yarn or by spraying chitosan solutions on non-woven fabrics. Compared to other commonly used antimicrobiotics, chitosan is not toxic to aquatic life nor to humans (it is therefore of special interest for those fabrics that stay in close contact with the skin)
- aftertreatment to improve fastness properties when dyeing with direct dyes: cationic modified derivatives of chitosan are reported to be suitable for this application

Furthermore, chitosan increases the dyestuff uptake and can act as a softening agent or binding agent for non-woven fabrics. It can also be used as an additive in printing pastes and in sizing agents. Its application can also be interesting in waste water treatment.

Fuzzy logic

Significant improvements in process reliability are achievable with the use of fuzzy logic (i.e. expert systems based on self-learning software systems, which auto-enlarge their knowledge by algorithms). The application of fuzzy logic in the textile industry is the object of a number of research projects. Two examples are reported concenring the control of the sizing process and the control of the condensation reaction of cross-linking agents.

The main advantages to be expected are the improved process control, which subsequently can result in increased productivity and enhanced quality of the final product.

Indirect environmental benefits are associated with the potential savings in energy and chemicals as a result of the improved process control.

The main limitation in the implementation of these expert systems in the textile industry is often the lack of a reliable database.

On-line monitoring

Process control by on-line monitoring enhances operation liability in the direction of “right first time production”.

Examples of on-going research in this area are:

- *dyeing*: the concentration of the COD (related with the dyestuff concentration) is measured on-line during washing and rinsing operations in discontinuous dyeing processes. When the dyestuff concentration in the rinsing bath is negligible, the rinsing process is automatically stopped. This *technique allows considerable water and energy savings.*
- *dyeing* and bleaching: by using a special amperometric sensor, the concentration of reducing or oxidising agents on fabrics can be controlled on-line. For example, the completeness of H_2O_2 removal after bleaching or the concentration of reducing agents in vat dyeing can be monitored and excess use of chemicals avoided.
- *dyeing with vat dyes*: by monitoring the redox potential, it is possible to detect exactly the point at which the reducing agent is completely rinsed off. When this point is reached the rinsing process can be stopped and the oxidant added to the bath.

Future development of Advanced Oxidation Processes in the textile industry

Advanced oxidation processes are already applied in the textile industry (see Section 4.10.7) and further research is under way. The BIOFL-UV project is one example. The aim of this research is to develop and test a waste water treatment based on the UV-activated photolysis of hydrogen peroxide (for the decolouration of the spent bath) combined with a bioflotation process (for the destruction of the residual organic load). The combination of these waste water treatment processes is expected to achieve a complete decolourisation of the process waters for every type of wet process (finishing, bleaching, dyeing, etc.). The project will also develop and implement a process-control software based on artificial neural network and systems dynamics. The ultimate goal is the recycling, after filtration of 75 % of the process water and dye destruction [313, BIOFL-UV, 2002].

Reed bed systems for waste water treatment

For a long time researchers have pointed out the high removal capacity of natural environments (soil, wet lands, etc.) and have studied the possibility of using such environments (ecosystems) in order to purify, or at least to complete the waste water purification process. Purification techniques that use these principles in constructed plants (artificially reconstructed and confined) are commonly defined as “RBSs” or “constructed wet lands”. These techniques involve the use of plants for waste water treatment, although plants do not always play a primary role in the process. Indeed, the removal of pollutants and the consequent waste water purification are the results of a series of processes which involve reactions and interactions among substratum, micro-organisms and plants.

At present, industrial testing has proven that reed bed techniques and plants can be applied both for the secondary or tertiary treatment of industrial, municipal and zootechnical waste water.

Two textile finishing mills in Italy (Prisma Ricerche in Belluno and Filati di Ziche in the Treviso area) are assessing this technique. In one mill, the waste water coming from the dye-house (all kind of fibres and dye groups) is treated, after equalisation, in a reed bed system of five tanks in series. It is reported that 90 % COD reduction is achieved [106, Vekos, 2001].

The other company treats the effluent coming from the activated sludge system. This enables a further 51 % reduction of the residual COD [106, Vekos, 2001].

7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

7.1 Zeitlicher Ablauf der Arbeiten

Die Arbeit an diesem BVT-Merkblatt begann mit der ersten Zusammenkunft der technischen Arbeitsgruppe (TAG) am 12./13. Februar 1998. Im Februar 2001 wurde der technischen Arbeitsgruppe ein erster Entwurf zur Beratung zugesandt, der zweite Entwurf wurde dann im November 2001 vorgelegt, und den Abschluss der Arbeiten bildete ein zweites Treffen der TAG vom 6. – 8. Mai 2002. An die zweite Zusammenkunft der TAG schlossen sich kurze Konsultationen über die überarbeiteten Teile der Kapitel 4 und 5, über das neue Kapitel 6 „Neue Verfahren“, über Kapitel 7 „Abschließende Bemerkungen“ und über die Zusammenfassung an. Im Anschluss an diese Beratungen wurde der endgültige Entwurf formuliert.

7.2 Informationsquellen

Für das EIPPC-Büro wurden von der Industrie und den Behörden viele Berichte speziell zu dem Zweck erstellt, gezielte Informationen für die Erarbeitung des BVT-Merkblatts vorzulegen. Die Berichte, die von Deutschland [179, UBA 2001], Spanien [180, Spanien 2001], Dänemark [192, dänische Umweltschutzbehörde 2001], Belgien [18, VITO 1998] und Euratex [77, EURATEX 2000] eingereicht wurden, können als Bausteine der Abschnitte zur Textilveredlung angesehen werden. Die Informationen zum Teppichsektor stammen hauptsächlich von der Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden (GuT) ([63, GuT/ECA 2000], [171, GuT 2001]) und der ENco [32, ENco 2001], während der Abschnitt zur Wollwäsche weitgehend auf dem von Interlaine übermittelten Dokument beruht [187, INTERLAINE 1999]. In Bezug auf viele ganz unterschiedliche Themen hatte VITO entscheidenden Anteil an der Verfeinerung von Informationen aus anderen Quellen und sorgte zugleich dafür, dass Verbindungen zu den Schlussfolgerungen hergestellt wurden, zu denen das OSPAR-Forum bisher für den Textilsektor gelangt ist.

Wertvolle zusätzliche Beiträge gingen darüber hinaus von verschiedenen Akteuren ein, die nicht der TAG angehören (CRAB aus Biella in Italien [193, CRAB 2001] und die australischen Vertreter [201, Wooltech 2001] sind zwei Beispiele hierfür). Nützliche Informationen, insbesondere zu den Emissions- und Verbrauchswerten, ergaben sich auch durch die Teilnahme des Instituts für technologische Zukunftsforschung (IPTS) an dem von der Europäischen Kommission finanzierten TOWEFO-Projekt („towards effluent zero“). Von den Unternehmen, die im Rahmen des TOWEFO-Projekts an der Überprüfung teilgenommen haben, wurden Daten zusammengetragen, die die von den technischen Arbeitsgruppen vorgelegten Informationen ergänzten.

7.3 Grad des Konsenses

Der Informationsaustausch verlief erfolgreich, und nach der zweiten Zusammenkunft der technischen Arbeitsgruppe konnte ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt werden. Bei der abschließenden Diskussion wurden keine abweichenden Meinungen festgestellt. Jedoch verdienen die folgenden Punkte besonderes Augenmerk:

1. Tempo der Umsetzung von BVT: Bei der Textilindustrie handelt es sich nicht nur in Bezug auf die Betriebsgrößen, sondern auch im Hinblick auf die Kombination der ausgeführten Prozesse und die potenziellen Endprodukte um einen breit gefächerten und hoch komplexen Sektor. Das technologische Niveau ist ebenfalls sehr unterschiedlich und reicht von hochautomatisierten Anlagen bis hin zu Betrieben, in denen noch vorwiegend manuelle Arbeitsgänge ausgeführt werden. Die in dem BVT-Merkblatt genannten BVT-Schlussfolgerungen sprechen zwar für recht gute Umweltabsichten, doch wurden seitens einiger Branchenvertreter Bedenken im Zusammenhang mit den oftmals erforderlichen Anschaffungskosten geäußert. Die meisten genannten BVT sind jedoch prozessintegrierte Verfahren, die über eine höhere Effizienz und die Senkung der anfallenden Abfallmengen Kostenersparnisse bringen können. Daher stellt das Tempo der Umsetzung für diese Branche eine besonders sensible Frage dar.

2. Wahl des Faserausgangsmaterials: Ein wichtiger Diskussionspunkt galt der Einstufung von Verfahren als BVT. Hierzu zählt auch die Wahl des Faserausgangsmaterials unter Berücksichtigung von Umweltkriterien.

   Von der Industrie wurden von Anfang an gewichtige Anhaltspunkte dafür geltend gemacht, dass ein großer Teil der Schmutzfracht aus vorgeschalteten Prozessen stammt. Von der TAG wurden im Zusammenhang

mit den vorhandenen Präventivmaßnahmen viele Techniken genannt und in Kapitel 4 beschrieben. Diese Verfahren sollten in einen allgemeinen Ansatz einfließen, dem zufolge der Lieferant in jeder Phase des Produktlebenszyklus Angaben zu Art und Fracht der zugesetzten und in der Faser verbliebenen Chemikalien macht.

Das allgemeine Prinzip dieses präventiven Ansatzes ist weitgehend anerkannt. Jedoch machten einige Branchenvertreter Einwände dahingehend geltend, dass ein Veredlungsbetrieb kaum wisse, was der Faser anhafte, und dass die Veredlungsbetriebe (insbesondere Auftragsfertiger) durch diesen Ansatz viel stärker unter Druck gesetzt würden als andere Sektoren der Fertigungskette.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, mit denen sich bestimmte Unternehmen bei der Überwachung/Wahl der Rohfasermaterialquelle konfrontiert sehen, wurde erkannt, dass ein Qualitätssicherungssystem für das textile Ausgangsmaterial benötigt wird, um einen entsprechenden Antrag auf eine IVU-Genehmigung stellen zu können.

Darüber hinaus liegt auf der Hand, dass der Kunde sich zunehmend stärker für die Gesamtumweltauswirkungen des von ihm gekauften Produkts interessiert. Das hat bereits Markenfirmen (die Auftragsfertiger mit der Produktion beauftragen) veranlasst, sich davon zu überzeugen, dass ihre Produkte in der gesamten Fertigungskette - vom Entwurf bis zum Ladentisch - ethischen Ansprüchen und Umweltanforderungen gerecht werden.

Es entspricht dem BVT-Ansatz, nicht nur auf standortspezifischer Ebene, sondern auch auf höheren Ebenen (etwa über Handelsvereinigungen) eine Zusammenarbeit mit vorgeschalteten Partnern in der textilen Fertigungskette mit dem Ziel anzustreben, eine Umweltverantwortungskette für den Textilbereich aufzubauen.

7.4 Empfehlungen für die zukünftige Arbeit

Zu Beginn der Arbeiten am BVT-Merkblatt lagen nur in begrenztem Umfang Daten zu den derzeitigen Verbrauchs- und Emissionswerten und zur Leistungsfähigkeit von Techniken vor, die es bei der Festlegung der BVT - insbesondere für Abwassereinleitungen - zu berücksichtigen gilt. Für Wasseremissionen werden analytische Messungen auf der Grundlage der im Anschluss an die Abwasseraufbereitungsanlage (sofern eine solche existiert) anfallenden Mischabwässer durchgeführt, wobei die diesbezüglichen Daten den Anforderungen eines BVT-Merkblatts allerdings nicht gerecht werden.

Einige Mitglieder der TAG haben mit großem Engagement Überprüfungen und Untersuchungen ausgewählter Textilbetriebe vorgenommen, und ihrer Arbeit ist es zu verdanken, dass die Datengrundlage, auf die in diesem Dokument zurückgegriffen wird, schon jetzt von hohem Wert ist. Für künftige BVT-Überprüfungen sollten jedoch alle TAG und alle sonstigen Beteiligten weiter Daten zu den problematischsten Prozessen zusammentragen bzw. mit dieser Datenerfassung beginnen. Dabei geht es um eine möglichst umfassende Beurteilung der Zusammenhänge zwischen der umweltbezogenen Leistungsfähigkeit eines Prozesses einerseits und der Technologie und der eingesetzten Chemikalien andererseits. Auch sollten diesbezügliche Initiativen und Forschungsprojekte gefördert werden.

Für die Zukunft ist darüber hinaus geplant, über eine systematische Input-Output-Überwachung auf Prozessebene in den Textilbetrieben mehr Daten zu gewinnen.

Ein weiterer allgemeiner Hinweis für die künftige Arbeit betrifft die wirtschaftlichen Daten. In einigen Fällen waren die eingegangenen Informationen zu vage, um eine genaue Kosten- und Einsparungsbilanz aufstellen zu können. In Zukunft könnten detailliertere Angaben zum Kostenaufwand und den erzielten Einsparungen bei der Bestimmung der BVT hilfreich sein.

Neben diesen allgemeinen Überlegungen fehlen zu den folgenden Bereichen Daten und Informationen:

- Biologische Behandlung von Abwässern aus der Wollwäsche: Es liegen keine Leistungsangaben vor.
- Wäsche extrafeiner Wolle: Die im BVT-Merkblatt genannten spezifischen Verbrauchs- und Emissionswerte stehen in keinem Zusammenhang mit der eingesetzten Technologie und konnten nicht zu Schlussfolgerungen über die BVT-bezogenen Werte herangezogen werden.

- Spezialausrüstungen: In Kapitel 4 wurden mehrere Techniken zur Pflegeleicht-Ausrüstung, Mottenschutzimprägnierung und Weichmachung beschrieben. Jedoch liegen nur wenige Informationen über Techniken vor, die bei der Bestimmung der BVT für andere Spezialausrüstungen in Betracht gezogen werden können.
- Teppichsektor (außer Teppichgarn-Nassverarbeitung): Abgesehen von den Abgasemissionen, wurden nur wenige Angaben zu den Verbrauchs- und Emissionswerten bei der Nassbehandlung übermittelt (z. B. Färben, Drucken usw.).
- Seide, Flachs und Leinen: Zu diesen Fasern gingen im Allgemeinen kaum Informationen ein.
- Branchenspezifische Überwachungsaspekte.

7.5 Vorgeschlagene Themen für zukünftige F&U-Projekte

Für künftige Forschungs- und Entwicklungsprojekte kämen die folgenden Themen in Frage:

Kenntnis/Überwachung des Prozesses

- Verfahren zur Verbesserung der Online-Überwachung und der Kenntnisse über den jeweiligen Prozess: Derzeit erfolgt die Festlegung von Prozessparametern in der Textilindustrie oft mehr ausgehend von Erfahrungswerten als von einer realen physikalischen bzw. chemischen Grundlage.
- Bei den im Textilsektor eingesetzten Markenchemikalien und -hilfsmitteln gibt es zwei miteinander zusammenhängende Datenprobleme, die der Auswahl der umweltfreundlichsten Varianten im Weg stehen:
  - problemlos vergleichbare Umweltdaten
  - Angaben zu den einzelnen Bestandteilen und den wichtigsten Verunreinigungen und Nebenprodukten der Rezepturen.

  Die Frage des Geschäftsgeheimnisses wirft zweifellos Probleme auf, doch sollte das der Fortsetzung des Dialogs und der weiteren Entwicklung nicht im Weg stehen.

Spezielle Prozesse/Behandlungen

- Entschlichtung: Weben und Entschlichten in ein und derselben Fertigungsstätte mit dem Ziel, eine stärkere Nutzung der Schlichtemittelrückgewinnung zu ermöglichen.
- Membrantechniken: Studien zur Anwendbarkeit von Membrantechniken bei ganz bestimmten gesonderten Abwasserteilströmen, verbunden mit einer Einschätzung der chemischen Verbindungen, die zur Verkrustung, zum Bewuchs bzw. zur Beschädigung der Membranen führen.
- Pestizide: Einige Pestizide werden auf natürlichem Wege durch UV-Licht abgebaut. Der Einsatz künstlichen UV-Lichts zur Beschleunigung dieses Abbaus in offen strukturierten Vliesen ist ein Verfahren, an dem weiter gearbeitet werden sollte.
- Spinnzusätze für Chemiefasern: Trotz der jüngsten Verbesserungen in diesem Bereich muss weiter an der Entwicklung alternativer Verbindungen gearbeitet werden, die sich leicht entfernen lassen und weniger starke Umweltauswirkungen auf Luft und Wasser haben.

Abwasser

- Die Abwasserströme, die eine signifikante biologisch nicht abbaubare Fraktion enthalten, sollten vor der biologischen Endbehandlung bzw. anstelle dieser entsprechenden Verfahren unterzogen werden: Mittels FuE sind die Techniken zu verbessern, mit denen diese Ströme möglichst nahe an ihrem Entstehungsort getrennt werden und so eine größtmögliche wirksame Rückgewinnung bzw. gezielte Behandlung erfolgt.
- Bei Abwässern aus der Textilindustrie handelt es sich um komplexe Gemische aus organischen und anorganischen Stoffen. In den meisten Fällen wird die akute Toxizität für Versuchsorganismen durch eine biologische Behandlung drastisch gesenkt. Die Umweltauswirkungen derartiger Mischabwässer und die potenziellen Synergieeffekte ihrer Bestandteile lassen sich nach wie vor schwer beurteilen. Die Arbeiten sollten sich auf zwei Bereiche konzentrieren:
  - Weitere Entwicklung der direkten Toxizitätsbewertung (Direct Toxicity Assessment, DTA) von Mischabwässern;
  - Ermittlung von Verbindungen, die nach der Behandlung/mehreren Behandlungen noch immer eine (mitunter hohe) Resttoxizität aufweisen.

Die Europäische Kommission initiiert und fördert über ihre FTE-Programme eine Reihe von Projekten, die sich mit sauberen Technologien, neuen Abwasserbehandlungs- und Abwasserwiederaufbereitungstechnologien und entsprechenden Managementkonzepten befassen.

Einige dieser Projekte haben Folgendes zum Ziel:

1) Entwicklung von Ultraschall- und Lasertechniken als Ersatz für die herkömmliche Wollwäsche,
2) Entwicklung von Plasmatechniken (Einsatz von Gas statt Flüssigkeiten bei der chemischen Behandlung),
3) Entwicklung neuer auf Enzymen basierender Verfahren für Wollverfilzungsprozesse, die die gesamte Kette vom Entkohlen (Enzyme anstelle von Schwefelsäure) bis zur Endverfilzung umfassen,
4) Entwicklung superkritischer Flüssigkeiten für das Färben.

Die EU unterstützt insbesondere Forschungsarbeiten über schädliche Eigenschaften von Farbstoffen, die in der Textilindustrie, vor allem von KMU, verwendet werden. Bei den meisten dieser Farbstoffe handelt es sich um chemische „Altstoffe“, deren eventuelle Schädlichkeit nicht geprüft wurde. Die in der Textilindustrie in großen Mengen verwendeten Farbstoffe werden zurzeit auf ihre Mutagenität geprüft. Soweit möglich, werden Ersatzstoffe angegeben.

Diese Projekte könnten einen nützlichen Beitrag zu künftigen BVT-Überprüfungen leisten. Die Leser werden daher aufgefordert, dem EIPPCB alle Forschungsergebnisse mitzuteilen, die den Geltungsbereich dieses Dokuments betreffen (siehe auch Vorwort zu diesem Dokument).

LITERATUR

3 RIZA, (1998). "Dutch notes on BAT for the textile and carpet industry", .

4 Tebodin, (1991). "Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution from the textile finishing industry", .

5 OSPAR (1994). "PARCOM Recommendation 94/5 concerning Best Available Techniques and Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry".

7 UBA, (1994). "Reduction of Waste Water in the Textile Industry", Texte 3/94.

8 Danish EPA, (1997). "Environmental Assessment of Textiles", Environmental project n. 369.

11 US EPA, (1995). "Manual - Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry", .

18 VITO, J. B. D. G. D., (1998). "Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor de Textielveredeling (BAT for the textile processing)", .

31 Italy, (2000). "Information submitted by Italy - Emission and Consumption Levels in Prato District", .

32 ENco, D. A., (2001). "Best Available Techniques in Wool and Wool Blend Carpet Yarn Wet Processing", .

36 BASF, (2000). "Technical Information about BASF Products for Resin Finishing", TI/T 344.

37 TEGEWA, (2000). "Presentation of the "Method of Classification of Textile Auxiliaries according to their Relevance to Water"", .

44 Comm., P., (2000). "Technical information submitted by HRS Engineering about HRS technology for waste fumes treatment (condensing + dry electrostatic cleaning)", .

48 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about spin finishes and lubricants", .

50 OSPAR, (1997). "PARCOM Recommendation 97/1 Concerning Reference values for Effluent Discharges from Wet Processes in the Textile Processing Industry", Annex 12.

51 OSPAR, (1994). "PARCOM Recommendation 94/5 Concerning Best Available Techniques and Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry", Annex 9.

52 European Commission (1999). "Commission Decision of 17 February 1999 establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to textile products".

59 L. Bettens, (2000). "A summary of findings of the assessed documentation, including conlusions and proposals", .

61 L. Bettens, (1999). "Evolution in Chemical Use since 1992 within the Textile Processing Industry", .

63 GuT/ ECA, (2000). "Production Process for Textile Floorcoverings (draft) - Contribution for the IPPC BREF (Chapter 1-2)", .

64 BASF, (1994). "Products for Textile Finishing: Ecological Evaluation", .

65 TEGEWA, (2000). "International Textile Auxiliaries Buyers' Guide", .

66 CRIT, P., (1999). "IPPC - Italian Wool Textile Industry", .

69 Corbani, F. (1994). "Nobilitazione dei tessili", .

71 Bozzetto, (1997). "Servizio Informazioni Tecniche: Tintura della lana", .

76 Colorservice, (2001). "Technical information submitted by Colorservice about automatised dosing and laboratory linked on line with the dyeing department", .

77 EURATEX, E.-D. , (2000). "Textile Industry BREF document (Chapter 2-3-4-5-6)", .

78 Danish EPA, (1999). "Cleaner Technology Transfer to the Polish Textile Industry", .

97 CSIRO (2000). "Technical brochure about Wool Residue Testing".

102 ETAD, (2001). "Guidance for the User Industry on the Environmental Hazard Labelling of Dyestuffs", .

103 G. Savage, (1998). "The Residue Implications of Sheep Ectoparasiticides", .

106 Vekos, (2001). "Information brochure about waste water treatment systems (Reed Bed Systems, Bi-Air Float, Bi-Sand Filter)", .

113 EURATEX, (1997). "Importance of the Textile and Clothing Industry in Europe", .

116 MCS, (2001). "Information brochure about "Multiflow"", .

120 Brazzoli, (2001). "Information brochure about "Sirio" dyeing machines", .

127 Loris Bellini, (2001). "Information brochure about "Loris Bellini" dyeing machines (General Catalogue)", .

146 Energy Efficiency Office UK, (1997). "Good Practice Guide 168 - Cutting your energy costs - A guide for the textile dyeing and finishing industry", .

161 Comm., P., (2001). "Information submitted by CRAB - Biella about "Low-chrome dyeing techniques"", .

163 Comm., P., (2001). "Information submitted by CRAB about "Sostituzione dei coloranti al cromo con coloranti reattivi per la tintura della lana"",

167 Comm., P., (2000). "Information submitted by Vincenzo Bellini - Texcel about "Washing Efficiency in Discontinuous, Semi- and Continuous Processes for Cotton and Cotton Blends fabric" (II document)",

169 European Commission, (2001). "The European Eco-Label at a Glance", .

171 GuT, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of GuT about "Carpet Manufacturing"", .

176 VITO, (2001). "Information and comments submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Discontinuous Dyeing"",

177 Comm., P., (2001). "Information submitted by MCS about the "Multiflow Dyeing Machine"", .

178 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about CORTERRA PTT", .

179 UBA, (2001). "BAT Reference Document - Germany", .

180 Spain, -. P. J. M. C., Mr. L. Alier, Ms. Cristina Canal, (2001). "Information submitted by Spanish TWG "Posición Técnica Española en relacion al 1 Draft of the BREF on Textiles" including "Nuevas Aportaciones a los Capítulos 4 Y 5 del Draft 1 Documento BREF"", .

181 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Reducing Agents"", .

182 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Alkali-dischargeable azo disperse dyes containing phthalimide moieties"", .

183 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Ecological Sulphur Dye & Dyeing Techniques"", .

185 Comm., P., (2001). "Information submitted by Vincenzo Bellini - Texcel about "Efficienza di asciugamento, ottimizzazione dell'aria di espulsione da un tipico asciugatoio e da una rameuse"",

186 Ullmann's (2000). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", .

187 INTERLAINE, (1999). "Best Available Techniques in Wool Scouring", .

188 VITO, (2001). "Information and comments submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Wool Chrome Dyeing Techniques"",

189 D. Levy, (1998). "Peroxide desizing: a new approach in efficient, universal size removal", .

190 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Fibre reactive dye(ing)"", .

191 VITO, (2001). "Information and comments submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Wool chrome dyeing or reactive dyeing?"",

192 Danish EPA, (2001). "Danish experiences: Best Available Techniques - BAT- in the clothing and textile industry - Preliminary Version - Document prepared for the European IPPC Bureau and theTWG on Textiles", .

193 CRAB, (2001). "Information submitted by CRAB about Emission and Consumption Levels in some Textile Finishing & Wool Scouring Mills in the Region of Biella-Italy", .

194 Comm., P. (2001). "Information submitted by BOZZETTO about "Typical add-on and COD content of the preparation agents applied on the fibre and yarn during the production process"".

195 Germany, (2001). "Comment to the First Draft of the BREF about "Softeners"", .

196 EIPPCB, (2001). "Draft Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector", .

197 Comm., P., (2001). "Information submitted by Paolo Zanaroli - Sperotto Rimar, Italy about "The Use of Fully Closed-Loop Solvent Treamtent Installations for Continuous Textile Webs"",

198 TOWEFO, -. E.--., (2001). "Questionnaires submitted textile mills within the TOWEFO Project (EVK1-CT-2000-00063 - Evaluation of the effect of the IPPC directive on the sustainable waste management in textile industries)", .

199 Italy, (2001). "Information submitted by Italy about Emission and Consumption Levels in one Textile Finishing Mill", .

200 Sweden, (2001). "Information submitted by Sweden about Emission and Consumption Levels in some Textile Finishing Mills", .

201 Wooltech, (2001). "Detailed description of Wooltech Processes and Techniques - Document A1", .

202 Ian M. Russel, C.-T. a. F. T. (2000). "Meeting the IPPC needs of European Processors: An Australian Perspective by Ian M. Russell - Commercial technology Forum - Nice meeting, Novembre 2000".

203 VITO, (2001). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "The Application of the Oxidative Route"", .

204 L. Bettens, (2000). "OSPAR POINT 2000-Conclusions", .

205 M. Bradbury, (2000). “Smart rinsing: a step change in reactive dye application technology" JSDC Volume 116 May/June 2000, , .

206 Italy, (2001). "Comments made by Italy to the First Draft of the BREF on textiles - Information submitted about "Pretreatment of silk"", .

207 UK, (2001). "Comments made by UK to the First Draft of the BREF Textiles", .

208 ENco, (2001). "Comments made by ENco to the First Draft of the BREF Textiles", .

209 Germany, (2001). "Comments made by Germany to the First Draft of the BREF Textiles", .

210 L. Bettens, (1995). "Environmentally Friendly Bleaching of Natural Fibres by Advanced Techniques (SYNBLEACH EV5V -CT 94 - 0553)" European Workshop on Technologies for Environmental Protection, .

211 Kuster (2001). "Dye/ finish applicators - Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO".

218 Comm., P., (2000). "Comments and contributions submitted by Bozzetto about "Applied Processes and Techniques in the Textile Sector"",

247 Comm., P., (2001). "Comment made by L. Bettens about the "BAT Document" submitted by UBA - Germany",

278 EURATEX, (2002). "Information submitted by EURATEX about the Textile Finishing Sector (data source: CRIET - European Textile Finishing Association)",

279 L. Bettens (2001). "Comments made by L. Bettens to the First Draft of the BREF on Textiles".

280 Germany (2002). "Comments made by Germany to the Second Draft of the BREF Textiles".

281 Belgium (2002). "Comments made by Belgium to the Second Draft of the BREF".

287 Germany, (2002). “Comments to the Second Draft of the BREF on Textiles - Emission Concept Factor" , , .

288 MCS, (2002). "Personal communication submitted by MCS about "Low liquor ratio machinery" and "New development on rinsing techniques"",

289 Comm., P., (2002). "Contribution given by Color Service about "Application of automated dosing and dispensing systems for chemicals and dyes in IPPC companies" - Answer to the comments made by the TWG on the Second Draft of the BREF",

292 US Filter-Zimpro, (2002). "PACT systems", , .

293 Spain, (2002). "Comments made by Spain to the First Draft of the BREF",

294 ETAD, (2001). "Comment made by ETAD to the First Draft of the BREF",

295 Spain, (2002). "Contribution made by Spain to the Second Draft of the BREF: "Substitution of conventional lubricants with hydrosoluble oils in knitted fabric manufacturing"", .

297 Germany, (2002). "Contribution by Germany after the second TWG meeting - Answers to open questions on "Alkali Clearable Dyestuffs", "Sulphur Dyestuffs", "Hot rinsing of reactive dyestuffs", "Econtrol process"",

298 Dyechem Pharma, (2001). "Textile Softeners", , .

299 Environment Daily 1054, (2001). “MEPs demand broad flame retardant ban - Environment Daily 06/09/01" Environment Daily, , .

301 CIA, C. I. A., (2002). "Comments made by CIA on the Second Draft of the BREF",

302 VITO, (2002). "Information provided by L. Bettens on behalf of VITO about Flame Retardants",

303 Ullmann's (2001). "Flame retardants".

304 Danish EPA, C. L., S. Lokke, et al., (1999). "Brominated Flame Retardants - Substance Flow analysis and Assessment of Alternatives", Environment Project 494.

308 Spain, (2002). "Attachment to comments made by Spain to the Second Draft of the BREF - Annex I - Contribution for Chapter 4", .

311 Portugal, (2002). "Comments made by Portugal to the Second Draft of the BREF",

312 ANT, A. T. I., (2002). "Urea consumption levels collected in three printing houses in Italy for silk and viscose",

313 BIOFL-UV, (2002). "Textile water recycling by means of bio-flotation and UV irradiation treatments - Proposal for financial support from the EC for SME specific measures COOPERATIVE RESEARCH CRAFT", .

314 L. Bettens, (2002). "Information submitted by L. Bettens on behalf of VITO about "Combined biological, physical and chemical treatment of mixed waste water effluent "",

315 EURATEX, (2002). "Data submitted by EURATEX - Share of the EU-15 Textile and Clothing Industry Sector in the Manufacturing Industry (data 2000 source: EUROSTAT)",

316 Sweden, (2001). "Comments made by Sweden to the First Draft of the BREF",

317 Comm., P., (2002). "Information submitted by Wooltech - Economic data for the Wooltech Technology",

318 Sperotto Rimar, (2002). "Comments made by Sperotto Rimar - Italy to the Second Draft of the BREF",

319 Sweden, (2002). "Comments made by Sweden to the Second Draft of the BREF",

320 Comm., P., (2002). "Information provided by Germany - "Lanaset TOP" process",

321 CEN Draft, (1999). "European Standard Draft prEN 13725 - Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactomethy", .

GLOSSAR

Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Erläuterung
Adsorbierbare organische Halogene (AOX)	**Adsorbable Organic Halogens (AOX)**	Eine Methode zur Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene in Wasser. Die analytische Bestimmung besteht in der Adsorbierung der organischen Stoffe in der Wasserprobe an halogenfreie Aktivkohle. Die Aktivkohle wird anschließend mit Natriumnitratlösung zur vollständigen Entfernung von Chloridionen (nicht organisch gebundenes Halogen) gespült. Danach wird die Aktivkohle in einem Sauerstoffstrom verbrannt und die entstehenden Wasserstoffchloride quantitativ bestimmt. Mit dieser Analysenmethode werden nur Chlor, Brom und Jod bestimmt (nicht die ökologisch wichtigen Fluorverbindungen). Brom und Jod werden als Chlor berechnet. Die Analysenergebnisse werden als AOX ausgedrückt in: - mg Cl/l Wasser oder - mg Cl/g Substanz.
Alkalisches Abkochen	**Scouring**	Entfernung von fremden Verunreinigungen von den Textilien. Im Falle von Wolle trifft dieser Begriff sowohl für die Entfernung von Fett und Schmutz in der Rohwolle (Wollwaschprozess) zu als auch auf die Entfernung von Spinnölen und Restverunreinigungen des Garns oder des Gewebes/der Maschenware, die bei der Nassbehandlung anfallen und vor dem Färbeprozess ausgeschleust werden.
Aquatische Toxizität	**Aquatic toxicity**	Eine Methode zur Bestimmung der Auswirkungen von bestimmten Schadstoffen auf aquatische Organismen. Die häufigsten Parameter sind: IC_{10} = Hemmkonzentration für das Bakterienwachstum (10% Hemmung). Konzentrationen über dem IC_{10}-Wert können die Wirksamkeit einer biologischen Behandlungsanlage stark beeinträchtigen oder sogar vollständig den Belebtschlamm vergiften. LC_{50} = letale Konzentration (50 % Sterberate). Sie wird für Fische angeben und gibt die Wasserkonzentration wieder, bei der eine bestimmte Substanz eine 50 %ige Mortalität der Population verursacht. EC_{50} = Wirkkonzentration (50 % Wirkung). Sie wird für besonders empfindliche Organismen wie Daphnien und Algen angewendet. Die Höhe der aquatischen Toxizität für einen bestimmten Schadstoff wird wie folgt angegeben: - hochtoxisch: <0.1 mg/l - sehr toxisch: 0.1 - 1 mg/l - toxisch: 1.0 - 10 mg/l - mäßig toxisch: 10 - 100 mg/l - nicht toxisch: >100 mg/l.
Aufmachungsart	**Make-up**	In der Textilindustrie gebräuchlicher Begriff zur Benennung der unterschiedlichen Formen, in denen Textilmaterialien auftreten können. Beispiele sind Flockmaterial, Garn, Gewebe und Maschenware.

Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Erläuterung
Ausrüstung	**Finishing**	Dieser Begriff wird sowohl für die Abfolge von Nassbehandlungsverfahren angewendet, deren Durchführung der Faser die erforderliche Farbe und die abschließenden Eigenschaften verleihen sollen, als auch für spezielle Vorgänge zur Applikation von funktionellen Ausrüstungsmitteln (Pflegeleicht-, Filzfrei-, Mottenschutzmittel etc.).
Ausziehrate	**Fixation efficiency**	Verhältnis von der Menge des auf der Faser fixierten Farbstoffes zur Menge an aus dem Bad ausgezogenen Farbstoff.
Bezugseinheit für die Geruchs-quantifizierung	**Reference Odour Mass**	Eine Bezugseinheit für die Geruchsquantifizierung entspricht 123 µg n-Butanol. Verdampft in einem Kubikmeter Neutralgas führt dies zu einer Konzentration von 0,040 µmol/mol [321, CEN Draft, 1999].
Biologische Abbaubarkeit	**Biodegradability**	Eine Methode zur Bestimmung der biochemischen Oxidation einer organischen Substanz durch Bakterien. Es wird bestimmt in BSB-Tests (OECD-Tests 301 A bis F) und stellt eine Verbindung zu biologischen Abbaumechanismen her, wie sie in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen auftreten. Sie wird normalerweise in % (der Substanz) ausgedrückt.
Biologische Eliminierbarkeit	**Bioeliminability**	Eine Methode zur Bestimmung der biologischen Elimination aus dem Abwasser in Folge aller Eliminationsmechanismen, die in einer biologischen Anlage auftreten (einschließlich Bioabbau). Sie wird bestimmt in einem Bioeliminationstest nach OECD 302 B, mit dem der Gesamteffekt aller Eliminationsmechanismen einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage bestimmt wird: - Biologischer Abbau (bestimmt über eine lange Zeitdauer – bis zu 28 Tagen - zur Feststellung des biologischen Abbaus von Substanzen, für deren Abbau die Entwicklung von speziellen adaptierten Bakterien erforderlich ist) - Adsorption an den Belebtschlamm - Strippen von flüchtigen Substanzen - Hydrolyse- und Fällprozesse - Sie wird normalerweise in % (der Substanz) ausgedrückt.
Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB)	**Biochemical Oxygen Demand (BOD)**	Eine Methode zur Bestimmung des von Bakterien verbrauchten Sauerstoffs zur biochemischen Oxidation von organischen Substanzen, die im Wasser vorhanden sind, zu Kohlendioxid und Wasser. Je höher die organische Belastung, umso höher ist die Menge an verbrauchtem Sauerstoff. Folglich kann bei hohen organischen Konzentrationen im Abwasser der Sauerstoffgehalt im Wasser unter ein für aquatische Organismen akzeptables Niveau sinken. BSB-Tests werden bei 20 °C in verdünnter Lösung durchgeführt und nach 5, 7 oder, weniger geläufig, nach 30 Tagen bestimmt. Die entsprechenden Parameter werden als BSB_5, BSB_7 und BSB_{30}. bezeichnet. Die Analysenwerte werden üblicherweise ausgedrückt in: - mg O_2/l (Abwasser) oder - mg O_2/g (Substanz).

Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Erläuterung
Bleichmittel	**Bleaching agent**	Die Aktivsubstanz, die den Bleicheffekt bewirkt. Die Bleichmittel werden durch Aktivierung der Bleiche gebildet/hergestellt.
Bleichflotte	**Bleach**	Die Formulierung, die zum Bleichen eingesetzt wird.
Chemischer Sauerstoff-bedarf (CSB)	**Chemical Oxygen Demand (COD)**	Eine Methode zur Bestimmung des zur chemischen Oxidation von organischen und anorganischen Substanzen erforderlichen Sauerstoffmenge in Wasser Der CSB-Test wird bei ca. 150 ºC in Gegenwart eines starken Oxidationsmittels (normalerweise Kaliumdichromat) durchgeführt. Zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs wird die Menge von zu Chrom(III) reduzierte Chrom(VI)-Menge bestimmt und der erhaltene Wert in Oxidationsäquivalente umgewandelt. Die Analysenwerte werden üblicherweise ausgedrückt in: - mg O_2/l (Abwasser) oder - mg O_2/g (Substanz).
DDT	**DDT**	Ein Organochlorpestizid, das in den meisten europäischen Ländern verboten wurde. Das als Pestizid eingesetzte Isomer ist: p,p'-DDT = 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan. Im Laufe des Herstellungsverfahrens wird o,p'-DDT als Nebenprodukt gebildet. DDT und seine Metaboliten, DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethylen) und DDD (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan) sind persistente Verbindungen, die erwiesenermaßen Auswirkungen auf das Hormonsystem haben. Für Umweltproben wird die Konzentration an DDT oft als sDDT angegeben, was die Summe von DDT, DDE und DDD darstellt.
EMAS	**EMAS**	Eine Methode für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung. Es handelt sich um ein Managementinstrument für Firmen und andere Organisationen zur Untersuchung, Dokumentation und Verbesserung der Umweltleistung. In der EU wird es nach der Verordnung (EWG) Nr. 1836/93 des Rates vom 29. Juni 1993 seit 1995 angewandt und war ursprünglich auf produzierenede Industrien beschränkt. Seit 2001 ist EMAS für alle Wirtschaftssektoren einschließlich öffentlicher und privater Dienstleistungen offen (Verordnung (EG) Nr. 761/2001 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 19. März 2001). Zusätzlich wurde EMAS durch die Einbindung der EN/ISO 14001 gestärkt, da das Umweltmanagement durch EMAS verlangt wird. Die Teilnahme ist freiwillig und schließt öffentliche und private Organisationen in der Europäischen Union und im Europäischen Wirtschaftsraum, d.h. mit Island, Liechtenstein und Norwegen, ein.
Europäische Geruchseinheit	**European Odour unit**	Die Menge eines Geruchsstoffes bzw. von Geruchsstoffen, die bei Verdampfung in einem Kubikmeter Neutralgas bei Standardbedingungen eine Reaktion bei einer Beurteilungsgruppe (Geruchsschwellenwert) hervorruft; sie ist einer Bezugseinheit für die Geruchsquantifizierung equialent, die in einem Kubikmeter Neutralgas bei Standardbedingungen verdampft wird [321, CEN Draft, 1999].

Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Erläuterung
Farbe	**Dye**	Die Formulierung (Marktprodukt), die Farbstoff zusammen mit anderen Färbehilfsmitteln enthält.
Farbstoff	**Dyestuff**	Das Farbmittel in der Farbstoffformulierung; ein planares Molekül, das chromophore Gruppen enthält, die mit Licht in Wechselwirkung treten.
Fixierrate	**Fixation rate**	Verhältnis von auf der Faser fixierten Farbstoffmenge zur gesamten eingesetzten Farbstoffmenge.
Flottenverhältnis (FV)	**Liquor ratio**	Das Gewichtsverhältnis zwischen dem gesamten trockenen Textilmaterial und der gesamten Flotte einer Ausziehmaschine. Beispielsweise bedeutet ein Flottenverhältnis von 1:10 das Verhältnis von 10 Liter Wasser je 1 kg Textilware (oder 10 l/kg).
Gefährliche Substanzen	**Hazardous substances**	Substanzen oder Gruppe von Substanzen, die eine oder mehrere gefährliche Eigenschaften, wie Toxizität, Persistenz und Bioakkumulierbarkeit aufweisen oder als für Menschen oder für die Umwelt gefährliche Stoffe entsprechend der Richtlinie 67/548/EWG (Richtlinie zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe) eingestuft sind.
Geruchseinheit	**Odour Unit**	Die Menge eines Geruchsstoffes oder einer Mischung von Geruchsstoffen, die in einem Kubikmeter eines riechenden Gases (unter Standardbedingungen) vorhanden ist [321, CEN Draft, 1999].
Geruchs-konzentration	**Odour concentration**	Die Anzahl von Geruchseinheiten in einem Kubikmeter Gas bei Standardbedingungen [321, CEN Draft, 1999].
Kammzug	**Top**	Ein kontinuierlicher ungezwirnter Strang oder Vorband aus Wollfasern.
Nylon	**Nylon**	Bezeichnung für Polyamidfasern.
Rayon	**Rayon**	Bezeichnung für synthetische kontinuierliche Filamentfasern, die aus regenerierter Zellulose hergestellt werden. Der Begriff Rayon wird für Fasern gebraucht, die nach dem Cupra-Ammonium- und dem Viskose-Verfahren hergestellt werden.
Texturierte Fasern	**Texturised fibres**	Filamentgarne, die einer speziellen Behandlung unterzogen wurden, um der Faser ein größeres Volumen und Oberfläche im Vergleich zu herkömmlichen Garnen aus der gleichen Faser zu geben.

Abkürzungen und Akronyme

Dt. Abkürzung/ Akronym	En. Abkürzung/ Akronym	Erklärung
AC	AC	Cellulose acetate = Celluloseacetat
AC	AC	Absorption coefficient = Absorptionskoeffizient
AE	AE	Alcohol ethoxylates = Alkoholethoxylate
AOP	AOP	Advanced Oxidation Process = Fortschrittliches Oxidationsverfahren
AOX	AOX	Adsorbierbare gebunden Halogene
APE	APE	Alkylphenolethoxylate
APEO	APEO	Alkylphenoethoxylate
BAT	BAT	Best available techniques = Beste Verfügbare Techniken (BVT)
BSB	BOD	Biochemical oxygen demand = Biologischer Sauerstoffbedarf
BREF	BREF	BVT-Referenzdokument
BSB	BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
B_{TS}	B_{TS}	Schlammbelastung in [kg BSB_5/kg TS x d]
C.I.	C.I.	Colour index (Verzeichnis der verfügbaren Farbstoffe)
CMC	CMC	Carboxymethylcellulose
CO	CO	Cotton = Baumwolle
CSB	COD	Chemical oxygen demand = chemischer Sauerstoffbedarf
Conc.	Conc.	Concentration = Konzentration
CSB	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSIRO	CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation = Organisation für die wissenschaftliche und industrielle Forschung des Commonwealth (Nationengemeinschaft)
CT	CT	Cellulose triacetate = Cellulosetriacetat
CU	CU	Cupro = Kupferseide (Chemiekunstseide)
CV	CV	Viscose = Viskose
DAF	DAF	Dissolved air flotation = Entspannungsflotation
DOC	DOC	Dissolved Organic Carbon = gelöster organischer Kohlenstoff
DTPA	DTPA	Diethylentriaminpentaacetat
DTPMP	DTPMP	Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
EDTA	EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDTMP	EDTMP	Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
E-Fak	E-Fac	Emissionsfaktor
EL	EL	Elastane = Elasthan
EPER	EPER	European Pollutant Emission Register (defined in Council Decision 2000/479/EC) = Europäisches Schadstoffemissionsregister (eingeführt durch Entscheidug der Kommission vom 17.07.2000, 2000/479/EC)
EO/PO	EO/PO	Ethylenoxid/propylenoxid-Copolymerisate (Gruppe von Copolymeren)
ETAD	ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs manufacturing industry = Ökologischer und toxikologischer Verband der Farbstoff herstellenden Industrie
EUR	EUR	Der EURO; Einheit der europäischen Währung
EVA	EVA	Ethylenvinylacetat
FR	FR	Flame retardant = Flammschutzmittel
FV	FV	Flottenverhältnis
HC	HC	Hydrocarbons = Kohlenwasserstoffe
HCH	HCH	Hexachlorcyclohexan (Pestizid)
HT	HT	Hochtemperatur- Prozess/-Maschine
IGR	IGR	Insect growth regulators = Wachstumsregulatoren für Insekten (Gruppe von Pestiziden)
IK	IK	Indanthren-Kaltfärber (Gruppe von Küpenfarbstoffen)
IN	IN	Indanthren-Normalfärber (Gruppe von Küpenfarbstoffen)
IR	IR	Infrarot-(Licht)
IW	IW	Indanthren-Warmfärber (Gruppe von Küpenfarbstoffen)
KKV	KKV	Kalt-Klotz-Verweilverfahren
KMU	KMU	Klein- und mittelständische Unternehmen
FV	L.R.	Liquor ratio = Flottenverhältnis

Dt. Abkürzung/ Akronym	En. Abkürzung/ Akronym	Erklärung
MEL	MEL	Minimum Effect Level = Niedrigste Wirkdosis
n.a	n.a	Not available = nicht verfügbar
n.d.	n.d.	Not determined = nicht bestimmt
NPE	NPE	Nonylphenolethoxylate
NRA	NRA	National Registration Authority (Australia) = Nationale Registrierbehörde (Australien)
NTA	NTA	Nitrilotriacetat
o.w.b	o.w.b	On the weight of the bath = bezogen auf die Flottenmenge
o.w.f	o.w.f	On the weight of the fibre n= bezogen auf das Fasergewicht
OC	OC	Organochlor-Pestizide (Gruppe von Pestiziden)
OECD	OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
OEL	OEL	Festgestellte Wirkdosis
OP	OP	Organophosphate (Gruppe von Pestiziden)
PA	PA	Polyamidfasern
PAC	PAC	Polyacrylnitrilfasern
PBT	PBT	Polybutylenterephthalat
PCP	PCP	Pentacholorphenol
PE	PE	Polyethylen
PER	PER	Perchlorethylen = Tetrachlorethen
PES	PES	Polyesterfasern
PET	PET	Polyethylenterephthalat
PP	PP	Polypropylen
PTT	PTT	Polytrimethylenterephthalat
PU	PU	Polyurethan
PVA	PVA	Polyvinylalkohol
PVC	PVC	Polyvinylchlorid
Qww	Qww	Abwasservolumenstrom (Abwassermenge)
SBR	SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SI	SI	Seide
SP	SP	Synthetische Pyrethroide (Gruppe von Pestiziden)
TS	SS	Suspended solids = Trockensubstanz
TEGEWA	TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (Industrieverband)
TVI	TFI	Textile finishing industry = Textilveredlungsindustrie
TOC	TOC	Total organic carbon = gesamter organischer Kohlenstoff
TS	TS	Trockensubstanz
TVB	TVB	Textilveredlungsbetrieb
TVI	TVI	Textilveredlungsindustrie
TWG	TWG	Technical Working Group = Technische Arbeitsgruppe
UBA	UBA	Umweltbundesamt (der Bundesrepublik Deutschland)
UF	UF	Ultrafiltration
ULLR	ULLR	Ultra Low Liquor Ratio = extrem niedriges Flottenverhältnis
US EPA	US EPA	United States environmental protection agency = Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika
UV	UV	Ultraviolet-(Licht)
VOC	VOC	Volatile organic compounds = flüchtige organische Verbindungen
WO	WO	Wolle
WW	WW	Waste water = Abwasser
x-SBR	x-SBR	Carboxylated SBR = carboxylierter SBR

8 ANNEX I TEXTILE AUXILIARIES

8.1 Surfactants

The description of surfactants in this section is somehow anomalous because they do not represent a category of auxiliaries, but rather a category of organic compounds. The reason for dedicating a section to these compounds is that they are used in the textile industry for many different purposes (e.g. lubricants, antistatics, wetting agents, etc.). Dealing with them in a common section such as this avoids repetitions in other parts of this annex.

Surfactants can be the essential active substance in a textile auxiliary or can be used as additives in the formulation of auxiliaries, dyes, printing pastes, coating pastes (e.g. dispersing agents in dyestuffs, emulsifiers in preparation agents, etc.).

The surfactants used in the textile industry are classified under four major headings, namely: scouring agents, dye bath additives, softeners and antistatic agents.

Surfactants are organic polar compounds containing in their molecule at least one hydrophobic and one hydrophilic group. According to their chemical structure, surfactants are classified as non-ionic, anionic, cationic and amphoteric.

Non-ionic surfactants

Non-ionic surfactants are widely used in the textile industry for various purposes (e.g. as washing/ dispersing agents, as levelling agents, etc.). Some examples of commonly used non-ionic surfactants are:

- fatty alcohol ethoxylates
- fatty amines ethoxylates
- fatty acids ethoxylates
- triglyceride ethoxylates
- alkylphenol ethoxylates
- ethylene oxide/propylene oxide adducts.

Ethoxylated fatty alcohols, acids and triglycerides are generally easy to biodegrade. On the other hand, ethylene oxide/propylene oxide adducts, fatty amines and alkylphenol ethoxylates (APEO) are examples of surfactants that are difficult to biodegrade and, due to their solubility in water, are also difficult to eliminate.

The APEO in particular and the well-known nonyl phenol ethoxylates (NPE), which are the most commonly used surfactants in the group of alkyl phenol ethoxylates, pose serious environmental concerns. APEO degrade by stepwise removal of the ethoxy groups. In this way they form the corresponding alkyl phenols, which are bioaccumulative due to their lipophilic character and poor degradability. Alkyl phenols (particularly octyl- and nonyl phenols) are highly toxic to aquatic life and are reported to influence the reproduction of aquatic species by disrupting the endocrine system.

Even with highly effective effluent treatment systems, which allow only trivial amounts of APEO or their metabolites to enter the aquatic environment, concerns arise from the resultant sludge. Unless these sludge are subject to treatments such as incineration or pyrolisis, capable of destroying the organic material, the APEO or their metabolites may enter surface water or groundwaters in run-off from composting, spreading of treated or untreated sludge on agricultural land, or in leachate from landfill.

Several countries have already placed restrictions on the use of NPE. Moreover, these surfactants are on the list of "Priority Hazardous Substances" targeted for priority regulatory action under the Water Framework Directive.

Anionic surfactants

Anionic surfactants commonly used in textile processing are:
- sulphates (e.g. alcohol ethoxysulphates, alkanolamides sulphates, sulphated vegetable oils)
- sulphonates (e.g. alkylbenzene sulphonates, sulphonated vegetable oils, naphthalene sulphonates, ligninsulphonates)
- alkyl ether phosphates
- carboxylates (fatty acid condensation products, alkali salts of fatty acids).

The linear, more biodegradable compounds are the most commonly used (e.g. alkylbenzene sulphonates, fatty alkyl sulphates, etc.). Examples of recalcitrant anionic surfactants are the common lignin sulphonates and condensation products of naphthalene sulphonic acid with formaldehyde, which are widely used as dispersants for vat, sulphur and disperse dyes.

Anionic surfactants have several advantages: they are good oil emulsifiers and dye dispersants, they are excellent wetting agents and they are not expensive. In turn, they generate high levels of foam, and sulphate surfactants can be sensitive to calcium and magnesium [11, US EPA, 1995].

Cationic surfactants

Cationic surfactants are relatively uncommon in textile processing. One example is quaternary ammonium compounds (salts) used as retarders for cationic dyes, which are water-soluble recalcitrant substances. Cationic surfactants have by far the highest toxicity of all classes of surfactants [179, UBA, 2001].

Amphoteric surfactants

Amphoteric surfactants are not widely used in the textile industry. Their main advantage is the fact that they can be used in alkaline and acidic media and in combination with either cationic or anionic surfactants.

Quaternary ammonium compound derivatives are very rarely applied, while other low-toxicity types are increasing in use. Examples are:
- betaine derivatives
- imidazolines
- modified fatty amino ethylates (they have very good emulsifying and dissolving capacity for removing oligomers in the reductive cleaning of polyester fibres).

Amphoteric surfactants are expensive and their use is required only in specialised situations where wide ranges of compatibility are needed.

8.2 Auxiliaries and finishing agents for fibre and yarn manufacturing

Within this class are included those organic compounds that are applied to the fibre during its manufacturing and yarn formation processes. The names used for these auxiliaries in this section are taken from the TEGEWA nomenclature (“TEGEWA nomenclature, 1987”). They are classified as follows:
- spinning solution additives, spinning additives and spinning bath additives
- preparation agents for primary spinning
- preparation agents for secondary spinning (conditioning agents and lubricants)
- coning oils, warping oils and twisting oils.

Special attention is given to them because they are removed during textile pretreatment, in most cases contributing to a significant proportion of the emissions to water and to air at finishing mills.

The general chemical composition of yarn and fibre preparation agents is based on four main classes of components, the proportions depending on the function of the specific preparation agent:

- lubricants
- emulsifiers
- wetting agents
- antistatic agents
- additives (e.g. biocides, antioxidants, agents for the compactness of the thread).

Lubricants

Typical applied lubricants are:

- mineral oils
- ester oils
- synthetic lubricants (which include synthetic esters, EO/PO adducts, silicones, etc.).

The term "*mineral oils*" is used to indicate lubricants derived from refined crude oil. They are mixtures of hydrocarbons with $C_{12} – C_{50}$ chain length, having a range of boiling points between 220 ºC and 450 ºC. Due to the presence of undesirable and unstable impurities, mineral oils smoke and give rise to air emissions during high-temperature treatments.

Mineral oils are hardly biodegradable and can only be removed by absorption. However, as regards water pollution, the main concern is over the presence of polyaromatic hydrocarbons (these compounds are included in the list of priority hazardous substances to be controlled through EU-wide measures under the Water Framework Directive).

The amount of polyaromatic compounds in mineral oils varies according to the refining process adopted and decreases as the oils become less polydisperse (refined mineral oils are commonly known as white oils). Pharmaceutical-grade mineral oils contain less than 0.1 ppm of polyaromatic hydrocarbons, but they are about three times more expensive than conventional mineral oils.

The use of mineral oils is declining. Because of their low cost, however, they are still widely used in applications where cheap products are needed (mainly as coning oils and, to a lesser extent nowadays, as wool processing auxiliaries).

Esters oils are usually fatty acids esterified with fatty alcohols, alcohols or polyhydroxylic alcohols. They are normally obtained by saponification of natural fats or oils.

Ester oils are used as lubricants as an alternative to mineral oils. Compared to mineral oils, ester oils are more thermally stable, biodegradable and easier to emulsify. They are increasingly substituting mineral oils in primary spinning, but mineral oils still have the highest market share in secondary spinning.

Synthetic lubricants (so-called synthetic oils) are synthetic base fluids especially tailored to the lubrication function. Because synthetic oils are composed of molecules that are uniform in weight and structure, they can withstand temperatures exceeding 200 °C, which also results in higher oxidative and thermal stability than mineral oils. For these reasons they outperform mineral oil-based products in many respects, allowing for higher operating temperatures, less lubricant loss and improved flexibility in a wide range of operating conditions.

Synthetic oils are free of all metals, sulphur, phosphorus and wax. Certain lubricants are highly biodegradable, thereby having reduced negative impact on the environment.

There are several major classes of synthetic lubricants:

- synthesised hydrocarbons, such as polyalphaolefins (PAO) and dialkylated benzenes, which are the most common type
- synthetic esters, such as dibasic acid and polyol esters
- polyglycols
- silicones.

Synthetic esters are synthesised from relatively pure and simple starting materials to produce predetermined molecular structures designed specifically for high performance lubrication. Compared to ester oils obtained from natural fats and oils, these molecules are more uniform in size, which means that they are more thermally and oxidatively stable.

EO/PO copolymers are used for texturised chemical fibres because they do not interfere with the process as mineral oils do.

The chemical structure of these synthetic lubricants can be schematised as follows:

$S\text{-}(EO)_x\text{-}(PO)_y\text{-}B$

S = starting component which can be short-chain alcohols (e.g. C_4-), polyols, organic acids or primary amines;
B = block component which can be ethers (OR), esters (COOR), acetales $CH(OR)_2$ or OH

The high molecular EO/PO-adducts (sum of EO and PO units is more than 15 moles and the sequence of PO units is higher than 5) are non- or hardly biodegradable.

Silicones are used as lubricants in several areas, including the manufacturing of fibres such as elastane and polyamide. They are chemically inert, non-toxic, fire resistant and water repellent. They are of great value in applications involving extreme temperatures, where high oxidative and thermal stability is required.

Silicones show the highest level of COD of all lubricants and they are hardly biodegradable, but they are bioeliminable and not dangerous to aquatic life. The main disadvantage is that they are difficult to emulsify and remove from the fibre. APEO are usually used to remove them and quite a high percentage (approximately 40 %) remains on the fibre after washing, giving rise to air emissions in the subsequent high-temperature treatments.

Emulsifiers

In order to apply the preparation agent as an aqueous system when the lubricant is not soluble in water, an emulsifier is normally present in the formulation. Anionic and non-ionic surfactants are used as emulsifiers. The main surfactants employed are:

Anionic surfactants:
- sulphonated and sulphated vegetable oils

Non-ionic surfactants:
- ethoxylated fatty alcohols
- ethoxylated fatty acids
- ethoxylated sorbitan esters
- alkyl phenol ethoxylates (APEO)
- partial glycerides and ethoxylated triglycerides.

Wetting agents

These are usually short-chain alkyl phosphates.

Antistatic agents

The anionic surfactants also have anti-electrostatic properties. Mono and diesters of phosphorus pentoxides (mainly their potassium salts) are in use as special anti-electrostatic agents as well as amphoteric surfactants such as sarcosides, amine oxides and sulpho succinates.

Additives

Aqueous systems can be attacked by bacteria and so must incorporate a bactericide. Biocides such as formaldehyde-containing compounds are applied as preservatives with a load of about 50 mg/kg fibre. Heterocyclic compounds (imidazolinone and isothiazolinone derivatives) with a load of about 2 mg/kg fibre are also encountered.

When the preparation agents are applied as neat oils or sufficiently stable solutions, instead of aqueous emulsions, the addition of biocides can be avoided, unless they are needed to protect the yarn during storage.

The amounts of active substances added to the fibres and the composition of the applied formulations may vary widely with fibre type and end-use. A rough overview is given in Table 8.1, but a more detailed description of typical formulations used and the load applied on the substrate is given in the following sections (based on an updated version of [7, UBA, 1994]). In Table 8.1 no distinction has been made between the different types of fibres; only elastomeric fibres and fibres destined for the manufacturing of knitted fabric have been considered separately because of the higher amount applied to the substrate in these cases. Furthermore, the load indicated under the column "Yarn manufacturing" refers to the overall amount of preparation agents applied to the fibre after the production of the fibre itself (including coning oils, twisting oils, oils applied to the filament after the texturising process, etc.).

		Fibre manufacturing		Yarn manufacturing		Total	
		g/kg substrate	COD mgO_2/g	g/kg substrate	COD mgO_2/g	g/kg substrate	COD mgO_2/g
Flat filament	Non-elastomeric	10	2000	20	3000	30	2700
	Elastomeric	100	1000	50	1000	150	1000
	Filament for knitted fabric	10	2000	30	3000	40	2750
Texturised filament	Non-elastomeric	8	2000	20	3000	28	2700
	Filament for knitted fabric	8	2000	30	3000	38	2800
Staple fibres	Non-elastomeric	3	2000	20	3000	23	2850
	Elastomeric	50	1000	50	1000	100	1000
	Yarn for knitted fabric	3	2000	30	3000	33	2900
Source: [194, Comm., 2001]							

Table 8.1: Overview of the loads of auxiliary agents applied on the fibre and yarn during the production process

8.2.1 Spinning solution additives, spinning additives and spinning bath additives

Within this group of auxiliaries only those that are washed off during pretreatment operations are mentioned. In this respect, the so-called "modifiers" used for viscose are most relevant. The applied load varies between 5 mg/kg fibres to a few grams per kg of fibre depending on the application field. They mainly consist of ethoxylated fatty amines or polyethylene glycol ethers with molecular weights of about 1500. During pretreatment, more than 90 % of these substances are washed off.

8.2.2 Preparation agents for primary spinning

These preparation agents are applied (mainly as aqueous solutions) during the manufacture of chemical fibres, directly after primary spinning (see Section 2.2). They enable subsequent processes such as drawing, twisting, warping, texturising and further spinning (secondary spinning, in the case of staple fibres).

The preparation agents give the chemical fibres the necessary properties (optimal friction, avoidance of electrostatic charging and cohesion in the case of multifilament yarns) not only between the fibres, but also between the fibres and the guide elements of the machines.

In general the substances applied have high affinity with water, either because the emulsifiers are already contained in the formulations or because the lubricant molecules themselves are self-emulsifying systems.

The application loads and the characteristics of the formulations applied are given for:
- non-texturised filament fibres (Table 8.2)
- texturised filament fibres (Table 8.3)
- staple fibres (Table 8.4).

Textile substrate	Load (g/kg textile substrate)	Explanations
PES	5 – 10	The content of lubricants is 40 - 70 %, the remaining fraction consists of emulsifiers (mixtures of non-ionic and anionic surfactants such as fatty alcohols and fatty acids ethoxylates, sulphonated and sulphated vegetable oils), wetting agents (short chain alkyl phosphates), antistatic agents (e.g. mono and diesters of phosphorous pentoxides, sarcosides, amine oxides and sulphosuccinates)
PA	8 – 12	Same composition as above
CA CV	20 10	The content of lubricants in the formulations is about 60 - 85 %. Less refined mineral oils can be used than for PES and PA fibres
PP	5 – 15	Preparation agents consist of 100 % surfactants (typically 90 % alkoxylated components, 10 % phosphoric esters as anti-electrostatic agents and additives)
EL	30 - 70	Preparation agents mainly consist of dimethyl polysiloxanes
Source: [179, UBA, 2001] Notes: The reported loads relate to the quantity of active substance, not to the quantity of applied aqueous emulsion		

Table 8.2: Load of preparation agents on non-texturised filament yarns (flat yarns)

Textile substrate	Load (g /kg textile substrate)	Explanations
PES	3 - 8	Spinning preparation agents consist of 50 - 90 % EO/PO-adducts. As with flat filaments, they contain non-ionic and anionic components (see Table 8.2)
PA	3.5 – 5.5 7 - 12	Preparation agents are based on EO/PO-adducts as well as on ester oils (mineral oils are not used). Load used for carpet yarn. In the past, preparation agents consisted of emulsified mineral oils, but today these formulations are very rarely used. They have been substituted by ester oils (trimethylol propane ester and pentaerythril ester) applied together with non-ionic surfactants
PP	8 – 12 8 - 15	The preparation agents consist of 100 % surfactants (the same used for flat filaments - see Table 8.2) Load used for carpet yarns
Source: [179, UBA, 2001] Notes: The reported loads relate to the quantity of active substance, not to the quantity of applied aqueous emulsion		

Table 8.3: Load of preparation agents applied on texturised filament yarns (texturised yarns)

Textile substrate	Load (g /kg textile substrate)	Explanations
PES - CO-type - WO-type	 1 – 1.8 2 – 2.5	They consist of 50 – 80 % phosphoric esters and their salts and of 20 – 50 % non-ionic surfactants such as fatty acid ethoxylates and fatty alcohol ethoxylates and various additives in minor amounts
PA	4 – 6	PA staple fibres are normally used for carpet yarns. Their preparation agents have compositions similar to those used for PES. Mineral oils and ester oils can also be part of the recipes
CV	3 – 6	Non-ionic surfactants (fatty acid ethoxylates) are used; fatty acid soaps and phosphoric ester salts are additional typical ingredients
PP	5 – 10	The formulations have the same composition as those used for filament yarns (see Table 8.2)
PAC	3 - 8	Different types of formulations are used (e.g. polyamine fatty condensates, short-chain quaternary ammonium compounds). These compounds are difficult to remove in the subsequent processes. Anionic systems as well as non-ionic systems are applied (the same used for PES).
Source: [179, UBA, 2001] Notes: The reported loads relate to the quantity of active substance, not to the quantity of applied aqueous emulsion		

Table 8.4: Load of preparation agents applied on chemical staple fibres

8.2.3 Preparation agents for secondary spinning (conditioning agents and spinning lubricants)

For these agents there is no clear definition. In the following, preparation agents for secondary spinning of synthetic staple fibres and cotton are referred to as "conditioning agents", while preparation agents for wool will be referred to as "spinning lubricants".

Conditioning agents are also required during secondary spinning of synthetic fibres, when the fibres have been previously submitted to bleaching or dyeing processes. The amount initially applied is in fact lost during these processes.

The chemical composition of conditioning agents for synthetic fibres is similar to that of the preparation agents used for primary spinning of staple fibres (see Table 8.4). The load ranges between 1 and 10 g/kg fibres.

Spinning lubricants are applied to wool fibres to assist efficient mechanical processing during yarn manufacturing (spinning). They are generally applied as aqueous emulsions and for this reason they also contain an emulsifier and a biocide to prevent bio-attack. In most cases the emulsification system is based on APEO [66, CRIT, 1999], although according to other sources ([32, ENco, 2001]) the major suppliers have sought to eliminate alkylphenol ethoxylates by substituting them with linear alcohol ethoxylates.

When the spinning lubricant is to be applied to wool blends with synthetic fibres, an antistatic agent is also needed.

As regards wool and blends of wool with synthetic fibres, four basic types of spinning lubricants can be identified [32, ENco, 2001]:

- emulsifiable mineral wool oils based on a mixture of refined mineral oil (<1 % polyaromatic content) and an emulsification system
- water-dispersible lubricants (sometimes referred to as "Super Mineral Oils" or "Semi synthetics") based on a mixture of refined mineral oil, saponifiable fatty oils and an emulsification system. These formulations generally contain a higher proportion of emulsifiers than emulsifiable wool oils
- synthetic water-soluble lubricants based on polyethylene- polypropylene glycols, which are particularly useful when the yarn is to be scoured in the dye bath, but may also be used on yarns that will be scoured in a separate operation
- dry spinning lubricants (only for carpet yarn – see Section 2.14.5.1), which differ from the above in that they are applied at lower levels and they remain on the yarn following conversion to carpet. These materials generally contain a higher proportion of antistatic agents.

The loads for cotton, viscose staple fibres and wool are reported in Table 8.5

Textile substrate	Load (g /kg textile substrate)	Explanations
WO and CO-wool-type; (staple fibre length > 60 mm)	30 - 50	Load applied during "oil spinning" of carded yarns
	8 – 10	Load applied during "dry spinning" of carded yarns without subsequent dyeing
	<10	Load applied during spinning of semi-worsted yarn (oil at a level of less than 1 % is normally not removed from the yarn before dyeing)
CO or CV	4	Many recipes are in use, mostly containing white oils and ester oils (30 – 40 %) and non-ionic surfactants. Mineral oil-free systems are also available.
Source: [179, UBA, 2001] Notes: The reported loads relate to the quantity of active substance, not to the quantity of applied aqueous emulsion		

Table 8.5: Load of conditioning agents and lubricants applied on cotton, viscose (staple fibres) and wool

If further processing of dyed yarns or flocs is planned, an additional amount of conditioning agents (3 - 5 g/kg) is applied normally in discontinuous by bath exhaustion at the textile finishing mill. Thereby the exhaustion rates for PES and PA can be very low (10 – 30 %). Conversely, they are relatively high for CO and PAC (>80 %).

8.2.4 Coning oils, warping and twisting oils

For processes such as coning, twisting and warping of flat and texturised filament yarns as well as of staple fibre yarns, chemicals have to be applied in order to enhance smoothness, lubrication and antistatic properties.

Oils for coning, warping, twisting and those applied to the filament after the texturing process (sometimes called overlay oils) consist of 70 – 95 % white oils and of 5 – 30 % non-ionic surfactants, especially fatty alcohols and fatty acids ethoxylates. Twisting oils often consist of ester oils which are more biodegradable than white oils. Ester oils are used especially if evaporation has to be avoided or minimised, especially during heat-setting.

The load of coning oils depends on the further processing and the volume of the yarn. It varies for PES from 5 to 30 g/kg (15 g/kg average). For common PA the load is 5 g/kg and in the case of highly elastic PA it is up to 15 - 20 g/kg. It is reported that imported fabric can have loads of coning oils above 50 g/kg.

The load for warping oils and twisting oils is about 5 g/kg.

8.2.5 Knitting oils

The needles of knitting machines have to be lubricated with so-called knitting machine oils. Due to machine losses, these oils remain on the knit fabric (about 4 – 8 % of the weight of the fibre). They should now be based on synthetic oils, but in practice mineral oil-based formulations are

still common. This also means that surfactant aids need to be added in the scouring bath in order to emulsify them.

8.3 Sizing agents

In this section the following information is presented:

- characteristics of the most common sizing agents
- typical amounts of sizing agents applied on the different substrates (Table 8.6)
- specific COD and BOD_5 values for the most common sizing agents (Table 8.7).

Starch

Starch is the most common natural size and can be derived from various substances, especially corn and potatoes. It is not always suitable for high performance weaving mills. When stored at lower temperatures, it tends to solidify to pulpy mass and loose the hydratation water (retrogradation). This retrogradation leads to poor storage properties, skin formation, formation of deposits on the rollers and reduced adhesive strength. As a result natural starch is commonly used in formulation with other sizes [186, Ullmann's, 2000].

Starch is completely biologically removed, but it is only sparingly soluble in water; the action of animal or vegetable enzymes is needed. These enzymes decompose the starch into water-soluble sugars, which are then removed by washing before scouring. As a result starch cannot be recycled and is responsible for most of the COD load in finishing effluents. Moreover, in comparison with other sizing agents, starch must be applied at about twice the rate of carboxymethyl cellulose, because of the poorer sizing effect, thereby leading to a higher COD in the waste water.

Starch derivatives

Starch derivatives include dextrins, starch esters and starch ethers. They are increasingly replacing natural starches, as their tendency to retrograde is considerably reduced.

The starch esters most commonly used are the esters with phosphoric acid (phosphate starches) and acetic acid (acetyl starches).

The three most important starch ethers are the hydroxyethyl, hydroxypropyl and carboxymethyl starches.

Starch derivatives based on esters can, to a great extent be biologically reduced, while starches based on ethers are more difficult to biodegrade. However, the great variety of possible chemical modifications makes it possible to produce good slashing agents, which can be virtually completely biodegraded.

Like natural starch, starch derivatives must be also applied at about twice the rate of CMC or synthetic agents, thereby leading to higher COD in the effluents.

Cellulose derivatives (carboxymethyl cellulose)

Sodium carboxymethyl cellulose (CMC) is the only water-soluble cellulose derivative used as a sizing agent. It is produced by reacting cellulose with sodium hydroxide and sodium chloroacetate, whereby the cellulose polymer is also depolymerised.

CMC is the preferred additive for increasing the adhesion of starch sizes for cotton.

Its chain length and degree of substitution influence the level of biological reduction. However, carboxymethylcellulose (CMC) must be classified as being very difficult to degrade.

According to UBA, only 20 % of the initial amount is eliminated after 7 days. However, it is also reported that CMC can be reduced after long periods of adaptation (>4 weeks) and favourable conditions (especially higher temperatures) [7, UBA, 1994]. Other sources mentioned by UBA state that a biological reduction rate of 60 % is attained after 7 days.

Galactomannan derivatives

Hydroxypropyl and carboxymethyl galactomannan derivatives are water-soluble and easy to remove by washing. In general they can reach high levels of biological reduction (greater than 90 %). However, biodegradability as well as other properties can vary significantly with molecular weight and the mannose/ galactose ratio.

Polyvinyl alcohol (PVA)

Since the monomeric vinyl alcohol does not exist, poly(vinyl alcohol) is produced by the hydrolysis of the poly(vinyl acetate).

The parameters that determine sizing properties are the degree of polymerisation and the degree of hydrolysis. There are two grades: the partly hydrolised grade with a degree of hydrolysis of ca. 88 % and the fully hydrolysed grade with a degree of hydrolysis of ca. 98 %.

Partially hydrolysed PVA grades are preferred for use as sizing agents because they show maximum water solubility and they adhere strongly to non-polar fibres such as PES. In addition to these conventional poly(vinyl alcohol) grades, copolymers with methyl methacrylate or with co-monomers having carboxyl groups are also used as sizing agents.

The degree of polymerisation and the degree of hydrolysis lead to significant differences in terms of biodegradability between the individual types of polyvinyl alcohols. PVA is not acutely toxic to micro-organisms and does not inhibit nitrification. It can be quantitatively eliminated by biological degradation after adaptation of the sludge. The conditions for a 90 % reduction are: relatively high concentrations (20 mg/l), temperature above 18 ºC and a regular load over a long period of time (in wintertime and in the holiday period problems can occur) [7, UBA, 1994]. Given such adaptation, PVA can be classified as having good bioeliminability.

Poly(meth)acrylates

Poly(meth)acrylates show considerable variation in chemical structure (the building blocks can be: acrylic acid, acrylic esters, acrylamide, acrylonitrile, methacrylic acid) and therefore have a very wide range of applications. Hydrophilic monomers like methacrylic acid and its salts and acrylamide give good adhesion to polar fibres and ease of removal by washing. Hydrophobic monomers such as the acrylic esters increase the elasticity of the sizing film and improve the ease of removal from waste water.

Poly(methacrylates) cannot be reduced biologically, not even after a period of adaptation. Hydrophilic products cannot even be eliminated from the aqueous phase, because they behave as hydrophilic polyelectrolytes.

An improvement is represented by poly(methacrylates) based on esters. In this case, thanks to the presence of hydrophobic groups, the poly(methacrylates) can be 90 % bio-eliminated by adsorption onto sludge after a residence time of 6 – 9 hours (which in practice is secured many times over) [18, VITO, 1998]. However, it is important to point out that the bio-elimination curve gives rise to a number of questions about the elimination mechanisms (the elimination mechanisms are not clear).

Polyesters

Polyesters are generally condensates of aromatic dicarboxylic acids with diols (e.g. ethylene glycol, diethylene glycol) and sulphonated aromatic dicarboxylic acids (the latter provide solubility or dispersability in water, they are mainly added to improve dyeability).
Their biodegradability is bad, but they show a certain degree of bioelimination [77, EURATEX, 2000]. They are mainly used for sizing flat filament yarns. They are also found as co-components in sizing agents for staple fibres made of polyester blends.

Textile substrate	Load (g /kg warp yarn) (1)	Explanations
Staple fibres		
- CO and CO/PES	80 – 200	As sizing agents starch and starch derivates, very often in combination with PVA, CMC or polyacrylates are applied. Thereby the ratio of starch/starch derivates to synthetic sizing agents is generally 3:1, and 1:1 for air jet weaving machines. The loads depend especially on the density of warp yarns and on the kind of sizing agent (for starch/starch derivates is significantly higher (150 – 200 g/kg)).
- CV	40 – 120	The load is 60 g/kg average. Normally combinations of all available sizing agents are applied, e.g. polyacrylates in combination with CMC and/or starch derivates
- WO	0 – 20 (2)	Woven fabric consisting of wool is usually produced with twisted yarn, so the warp yarns for the weaving process do not need to be sized. In the case of simple yarns (in practice not very significant) up to 200 g/kg starch/starch derivate (80 %) in combination with synthetic sizing agents are applied.
Filament yarns		
- PES	40 – 60	For 90 % of PES flat yarns polyester sizing agents (which can be dispersed) are applied; the rest is sized with modified PVA and polyacrylate.
	80 – 120	This is the load for texturised yarns; about 80 g/kg for polyester sizing agents, about 120 g/kg for PVA and about 100 g/kg for polyacrylates
- PA	20 – 50	Polyacrylic acid is used as sizing agent; 50 g/kg is applied for very thin fabric only
- CV	15 – 30	Mostly for linings for which polyacrylates are used as sizing agents
- CA	15 - 60	Polyacrylates and polyvinyl acetate are applied

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
(1) the figures refer to woven fabrics with 60 % of warp yarn
(2) as wax

Table 8.6: Amounts of sizing agents applied on different types of substrates

Knowing the loads of sizing agents on the different substrates the calculation/estimation of organic loads as BOD_5 and COD is possible, provided that specific BOD_5 and COD values are available. These values are given in Table 8.7.

Kind of sizing agent	Specific COD-value (mg O_2/g)	Specific BOD_5-value (mg O_2/g)
Starch	900 – 1000 *[1]	500 – 600
CMC	800 – 1000 *[1]	50 – 90
PVA	c. 1700 *[1]	30 – 80 *[2]
Polyacrylates	900 – 1650	< 50
Galactomannans	1000 – 1150 *[1]	400
PES-dispersions	1450 – 1700	< 50
Protein sizing agents	1200	700 – 800
Protein sizing agents	1200	700 – 800

Source: [179, UBA, 2001]
Notes:
*[1] Considering the usual moisture content of commodity
*[2] For non-adapted "inocula"

Table 8.7: Specific COD and BOD_5 values for the most common sizing agents

8.4 Detergents/ wetting agents

These auxiliaries are mainly used in pretreatment operations (scouring, mercerising, bleaching) in order to allow:

- thorough wetting of the textile material
- emulsification of lipophilic impurities
- dispersion of insoluble matter and degradation products.

Non-ionic and anionic surfactants are the compounds more frequently used for this purpose (see also Section 8.1). Some examples of products available on the market are listed in Table 8.8.

Class	Examples of products available on the market	Bio-degradability (1)	Bio-eliminability (2)
Non-ionic	Alcohol and fatty alcohols ethoxylates	>90 %	80 – 85 %
	Fatty acids ethoxylates	>90 %	80 – 85 %
	Alkylphenol ethoxylates (APEOs)	~60 %	54 – 58 % (toxic metabolites)
	Fatty amines ethoxylates	60 – 80 %	72 – 73 %
Anionic	Alkyl sulphonates	>98 %	
	Alkyl aryl sulphonates	>98 %	
	Alkyl sulphates	>98 %	
	Dialkylsulphosuccinates	>98 %	
	Alkyl carboxylates (e.g. sodium palmitate, -stearate)	>98 %	
	Sulphated alkanolamides	n.d.	

Notes:
(1) OECD-test 301 E
(2) OECD-test 302 B
Source: [77, EURATEX, 2000], [218, Comm., 2000]

Table 8.8: Typical compounds used as detergents/ wetting agents

8.5 Auxiliaries containing sequestering agents

The presence of ions of alkaline earth metals (calcium and magnesium) and/or other metals (especially iron) may have important negative effects on various wet processes not only in pretreatment, but also in dyeing. Purified and softened water is used in textile finishing mills, but often this is not enough and specific auxiliary formulations containing complexing agents need to be added to the baths.

Auxiliaries with this effect are often classified according to the specific process for which they are applied (*extractants, sequestering agents/ dispersants*, etc.). Commonly used complexing agents are EDTA, NTA, DTPA, phosphonic acid and gluconic acid derivatives.

The *hydrogen peroxide stabilisers* represent another important category of auxiliaries containing complexing agents. The uncontrolled decomposition of hydrogen peroxide gives rise to OH* radicals. These radicals attack the cellulose fibre starting with oxidation of the hydroxyl groups and eventually ending with the cleavage of the cellulose molecules, decreasing the degree of polymerisation. This reaction is catalysed by heavy metals such as iron, manganese, copper and cobalt.

In order to inhibit these reactions, bleach stabilisers, containing sequestering agents, are usually applied. EDTA, DTPA, NTA, gluconates, phosphonates and polyacrylates are typical stabilisers.

Environmental problems associated with sequestering agents arise from the same properties for which they are used, which is their ability to form stable complexes with heavy metals. EDTA, NTA, and DTPA in particular form very stable metal complexes. EDTA and DTPA are also poorly eliminable compounds. There is therefore there is the risk they can pass undegraded through the common waste water treatment system and then eventually release the metals into the receiving effluent or that they may remobilise heavy metals in aquatic sediments.

NTA is biodegradable (when treated in waste water treatment plants under nitrifying conditions) and recent studies have shown that it only plays a minor role, if any, in the remobilisation of heavy metals in aquatic sediments [280, Germany, 2002].

Concerning the other organic substances used as complexing agents, gluconates are biodegradable; phosphonates are not biodegradable, but they are bioeliminable (photocatalytic degradation is also observed [77, EURATEX, 2000]).

8.6 Dyeing auxiliaries

8.6.1 General characteristics and environmental aspects

Auxiliaries are essential components in dyeing processes. This section describes the ones most commonly used to assist the dyeing process. They are presented based on their function in the process as follows:

- wetting, penetrating agents
- dispersing agents
- levelling agents
- acid donors
- antifoaming
- carriers.

Other auxiliaries such as, for example, the complexing agents that are also commonly used in dyeing processes but that can also be encountered in other operations, are described in other parts of this annex.

Commercial products are in general preparations containing several components. These are mainly surfactants, but non-surface-active substances such as water-soluble polymers and oligomers and polymer dispersions are also frequently employed.

With a few exceptions dyeing auxiliaries are released to waste water. Some of them are biodegradable (e.g. fatty alcohol ethoxylates, linear alkylbenzene sulphonates), while others have poor biodegradability, but they are sparingly soluble in water and are therefore largely eliminated by absorption on the activated sludge in waste water treatment plants. There is, however, a list of substances that are soluble in water and poorly eliminable in common waste water systems. Compounds that belong to this category and that are frequently encountered in dyeing auxiliaries are listed as follows:

	Additional remarks
- Condensation products of beta-naphthalene sulphonic acids and formaldehyde	Modified condensation products of naphthalene sulphonic acid with formaldehyde are reported to have about 70 % bioeliminability, according to test method OECD 302 B (see also Section 4.6.3)
- Lignin sulphonates	
- Acrylic acid-maleic acid co-polymers	Elimination rate depends on the content of Ca^{++} ions in the waste water
- o-phenylphenol derivatives - Methylnaphthalene derivatives	Also toxic for aquatic species
- Cyanamide-ammonia salt condensation products	
- Polyvinylpyrrolidones	
- Quaternary ammonium compounds	Also toxic for aquatic species
- Ethoxylated fatty amines	
- Alkylphenol ethoxylates	Metabolites of alkylphenol ethoxylates are reported to influence the reproduction of aquatic species by disrupting the endocrine system (see also Section 8.1)
- Chlorinated aromatic compounds such as trichlorobenzenes or dichlorotoluene (carriers)	Also characterised by high acute toxicity
- Biphenyl derivatives (carriers)	Also characterised by high acute toxicity

8.6.2 Wetting, penetrating and de-aerating agents

This group of products is perhaps the most difficult to define in terms of technical function. Wetting and de-aerating agents often perform the same function: that of expelling air from the textile assembly contained in the dye bath. The use of penetrating agents is invariably associated with the dyeing of yarns with a high twist factor, where they enhance transport of the dye into the yarn assembly. In this respect it could be argued that they are in fact a levelling agent. All the products in this class are invariably powerful surfactants.

Commonly used commercial products are mainly readily bio-eliminable compounds such as alcohol polyglycol ethers and esters (also in blends with alkane sulphone), but poorly degradable products such as ethoxylated amines can also be encountered.

8.6.3 Dispersing agents

Vat, disperse and sulphur dyes already have a high content of dispersing agents in their formulation, which allows the application of these colourants in the form of aqueous dispersions. Additional amounts of dispersants are usually added (also for other classes of dyes) in the subsequent steps of the dyeing process to maintain the stability of the dispersion throughout the dyeing (or printing) process.

Substances commonly used as dispersing agents are condensation products of naphthalene sulphonic acid with formaldehyde, lignosulphonates. Anionic and non-ionic surfactants (e.g. ethoxylated alcohols, phosphated alcohols and naphthalene sulphonates) are also applied. Environmental aspects of these substances are reported in Section 8.6.1, whereas more general information about surfactants can also be found in Section 8.1. Dispersing agents with improved bioeliminability are now available for some dye formulations (see Section 4.6.3).

8.6.4 Levelling agents

Levelling agents are used in batch dyeing processes to improve the uniform distribution of the dye in the fibre. They are probably the most important class of dyeing auxiliaries, as a grossly unlevel dyeing is of no commercial value and is difficult to correct. They are employed for different types of fibres, therefore the substances employed can be different. Nevertheless two main groups of levelling agents can be identified: products which have an affinity for the fibre and products which have an affinity for the dye. Products which have an affinity for the fibre compete with the dye for dye-sites on the fibre. In this way they reduce the rate of absorption of the dye and improve their migration. To the second group belong substances that form loosely bound complexes with the dye, reducing its mobility and in some cases neutralising the electrostatic attraction between the dye and the fibre.

The most common substances used as levelling agents are reported below, divided on the basis of the fibre to which they are applied and dyestuff.

Fibre	Dye	Possible components
Cellulose fibres	Vat dyes	Fatty alcohol ethoxylates Fatty amines ethoxylates Polyamide amines Polyvinylpyrrolidone
	Direct dyes	Non-ionic surfactants such as ethoxylated fatty alcohols, fatty amines, fatty acids, alkylphenols or propylene oxide polymers Anionic surfactants such as fatty alcohol sulphates and alkyl aryl sulphates Polyvinylpyrrolidone
Wool	Acid, metal complex and reactive dyes	Ethoxylated fatty amines Quaternary ammonium compounds Bisulphate anion $(HSO_4)^-$ Other non-ionic surfactants such as ethoxylated fatty alcohols, fatty acids, alkylphenol and fatty mercaptans may also be found in specific products
Polyamide	Acid and metal complex dyes	Anionic, cationic and non-ionic surfactants used for wool Condensation products of aromatic sulphonic acids, alkyl sulphates (also called "PA reserving/ blocking agents")
	Disperse dyes	Non-ionic surfactants
Polyester	Disperse dyes (at HT conditions)	Ethoxylated castor oil, stearic acid, alkylphenols Mixtures of alcohols, esters or ketones of medium chain length with emulsifying systems Hazardous carriers were used in the past as levelling agents, today they are no longer used in high-temperature dyeing processes
Polyacrylonitrile	Basic dyes	Quaternary ammonium salts with C_{12}-C_{14} fatty alkyl side chains (also known as retarders) Quaternary ammonium salts with aromatic ring systems

Table 8.9: Typical compounds encountered in levelling agents

Consideration of the environmental aspects associated with the use of these compounds is reported in Section 8.6.1 and more general information about surfactants can be found in Section 8.1.

8.6.5 Acid donors

The so-called acid donors represent a more sophisticated range of formulated products designed to create shifts in dye bath pH. They are hydrolisable acid esters which break down during dyeing, progressively lowering the pH. The shift of pH occurs as the acid is released by hydrolysis during heating or as one of the acid/base components is transferred to another phase such as the fibre or the air, e.g. ammonia release to air with ammonium sulphate.

They are widely used for wool and/or polyamide fibres to control the absorption of anionic dye onto the fibre. They are also employed for cotton and polyester blends when dyeing with disperse and reactive dyes in the one-bath one-step procedure.

Organic acid esters, fatty alcohol ethoxylates and aromatic sulphonates are commonly found in commercial products. They usually have good bio-eliminability.

8.6.6 Antifoaming agents

Formulated products designed to suppress foam formation are used, which do not adversely influence the quality of the resultant dyeing. The majority are based on silicone derivatives.

8.6.7 Carriers

Dyeing accelerants (so-called carriers) are used in batch dyeing of synthetic fibres (particularly polyester fibres) to promote the absorption and diffusion of disperse dyes into the fibre under low-temperature conditions. They are still important for dyeing blended fibres of wool and polyester, as wool cannot withstand dyeing under high temperature conditions (above 100 ºC). Typical carrier formulations contain 60 – 80 % of active substance and 10 – 30 % of emulsifier and sometimes a small percentage of solvent.

Typical active substances for dyeing accelerants include:

- halogenated benzenes (1,2 dichlorobenzene; 1,2,4-trichlorobenzene; dichlorotoluene)
- aromatic hydrocarbons such as alpha- and beta-methylnaphthalene, diphenyl, trimethyl benzene, etc.
- phenols such as o-phenylphenol, benzylphenol, etc.
- carboxylic acid and their esters such as methyl, butyl and benzyl benzoate, methylsalicylate, phthalic acid, dimethylphthalate, dibutylphthalate and diethylhexylphthalate
- alkyl phthalimides such as N-butylphthalimide.

Most of the above-mentioned substances are toxic to humans, aquatic organisms and sewage sludge. *Hydrophobic* carriers exhaust at about 75 – 90 % onto the substrate, while *hydrophilic* types like phenols (e.g. o-phenylphenol), benzoate derivatives, N-alkylphthalimides and methylnaphthalene are mainly found in waste water. Exception made for benzoates (biodegradable) and N-alkylphthalimide derivatives (bioeliminable), the others are all poorly degradable and may pass undegraded through the waste water treatment system. On the other hand the carriers that remain on the textile material (hydrophobic types) are partially volatilised during the subsequent heat treatments (drying or fixing processes), thus producing air emissions.

Carboxylic acid esters and alkylphthamides derivatives are the substances that are most frequently used in Europe today as carriers. However, it is reported that carriers such as methyl naphthalene, mono-, di-, tri-chlorobenzene, biphenyl, orthophenyl phenol and benzyl alcohol are still found in use [61, L. Bettens, 1999].

8.7 Printing auxiliaries

8.7.1 Auxiliaries for dye printing

Thickening agents

Thickening agents are essential components of printing pastes. They are responsible for preventing capillary flow between the threads of the fabric, thus inhibiting dye diffusion. Oil/water emulsions, used in the past as thickeners, have now been largely replaced by formulations similar to those used for warp sizes. Standard components of modern thickeners include natural polysaccharides, both unmodified and chemically modified (e.g. seed derivatives, starch degradation products, alginates) and fully synthetic polymers (mainly based on polyacrylic acid). Thanks to the improvements made in the characteristics of the starting materials, thickening agents are now supplied almost exclusively in cold-soluble form.

8.7.2 Auxiliaries for pigment printing

Thickening agents

Water-in-oil emulsions were widely used in the past as thickeners. They contained up to 70 % of white spirit (mixture of aliphatic hydrocarbons with C_{12}-C_{50} chain length), which resulted in emissions of volatile organic carbon in the exhaust air from drying and curing ovens. Half-emulsion printing pastes (oil in water) are only occasionally employed today. Nevertheless, modern thickeners can still contain approximately 10 % of mineral oils, which are ultimately found in exhaust air. New generation thickeners have been developed which do not contain any volatile solvents. They are supplied in the form of non-dusting granules [64, BASF, 1994].

Binders

The pigment has no affinity for the fibre. Therefore, in order to coat the pigment and protect it from mechanical abrasion, a binder is added to the printing paste. Binders are in general self-cross-linking polymers which reticulate during the fixation step. They are supplied as aqueous polymer dispersions, based mainly on acrylates and less commonly on butadiene and vinyl acetate.

Fixing agents

Additional fixing agents are sometimes necessary to enhance the level of wet-fastness, especially with smooth fibres such as PES. Melamine-formaldehyde condensates are used for this purpose. In order to reduce the consequent formaldehyde emissions, modified compounds of the same chemical type, but with a low formaldehyde content, are now common.

Plasticisers

Plasticisers are mainly silicones or fatty acid esters, which are used to improve the dry rubbing fastness and give a smooth dry handle to the fabric.

Emulsifiers

In high- and low solvent pigment printing pastes, the emulsifiers serve to stabilise the solvent (white spirit). In solvent-free pigment printing they are used to prevent agglomeration of the pigment, screen blocking and separation of components of the print paste [186, Ullmann's, 2000]. Non-ionic surfactants such as aryl- and alkyl polyglycol ethers are the most commonly used for this purpose.

8.8 Finishing auxiliaries

8.8.1 Easy-care finishing agents

Easy-care finishing agents are chemical finishes which are applied to woven and knitted fabrics composed of cotton, other cellulosic fibres and their blends with synthetic fibres. Their function is to reduce the propensity of cellulose-containing fabrics for wrinkling when treated under wet and dry conditions and to stabilise them against progressive shrinkage during laundering. Their action is based on the introduction of cross-links between the cellulose molecules of cotton and viscose, thus reducing swellability and extensibility of the fibre (the fabric tends to return to the state in which it was when the cross-links were introduced).

Other names also commonly used to name these finishing agents are: resin-finishing, wash-and-wear finishing, no-iron, wrinkle resistant, etc.

Recipes for resin-finishing liquors are in general aqueous solutions or dispersions which consist of a cross-linking agent, a catalyst, a wetting agent/emulsifier (mainly a non-ionic surfactant) and a number of additives.

Among the additives a distinction is drawn between those that are used to improve the handle and to compensate the adverse effects of the cross-linking agent and some others that serve to impart additional functional properties to the final textile good (e.g. water-repellents, hydrophilising agents, etc.). Only the first group of additives is discussed in this section while the others, being less specific to this finishing treatment, are described in other parts of this Annex.

Cross-linking agents

The cross-linking agents play an essential role in this finishing treatment: they are also the major components in the formulation (they represent approximately 60 to 70 % of the total preparation).

From a chemical point of view there are three distinct groups:
- cross-linking agents based on melamine and formaldehyde
- cross-linking agents based on urea and formaldehyde
- heterocyclic linking agents based on urea, formaldehyde and various other substances such as diamines and, in particular, glyoxal.

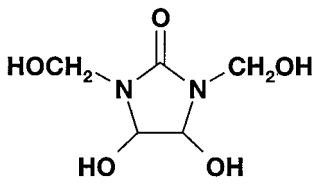
All these products may potentially produce emissions of free formaldehyde and methanol. In particular, formaldehyde is suspected of carcinogenity and its presence in these finishing agents represents a potential risk not only for waste water and exhausted air, but also for the workplace and the final user of the textile good.

Manufacturers have put much effort into producing cross-linking agents with a low to very low content of free formaldehyde and one compound is also available on the market, which is formaldehyde-free.

Existing cross-linking agents are therefore better classified as:
- formaldehyde-rich
- formaldehyde-poor or very poor
- formaldehyde-free.

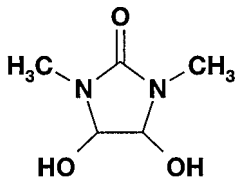
The first group includes compounds (so-called “self-crosslinking” agents) like ($HOCH_2$-NH-CO-NH-CH_2OH) hydroxymethyl urea and (CH_3OCH_2-NH-CO-NH-CH_2OCH_3) (bis(methoxymethyl) urea or the correspondent melamine derivatives (hydroxymethyl melamine and bis(methoxymethyl) melamine).

Low to very low levels of free formaldehyde are achievable with heterocyclic compounds (so-called "reactant cross-linking" agents) which are mainly based on the derivatives of the molecule better known as bis(hydroxymethyl)-dihydroxyethylene urea (see Figure below).



Modified derivatives of this compound with methanol and diethyleneglycol are among those reported to have a very low free-formaldehyde content in the product (<0.5 %, but also <0.1 % for some products is now achievable).

Among the formaldehyde-free cross-linking agents, only the compounds based on dimethyl urea and glyoxal (see Figure below) have gained a small share of the market [36, BASF, 2000]. In the absence of other sources of formaldehyde such as fixing agents and preservatives, the finishes obtained using these cross-linking agents are formaldehyde-free.



The emissions of formaldehyde, methanol and other volatile organic substances in the exhaust air (from curing and drying operations) and in the workplace (especially with melamine resins) represent the main environmental issue in the application of these agents.

Water pollution is also an issue since these active substances (ethylene urea and melamine derivatives), when in their not-cross-linked form, are water-soluble and in general hardly biodegradable. This problem is, however, restricted to residual liquors, which as a fundamental rule should not be discharged together with the other effluents in order to avoid contamination with these concentrated liquors.

Catalyst

The function of the catalyst in the resin-finishing recipe is to allow the curing reaction to be carried out at the usually employed curing temperatures (130 – 180 ºC) and times.

The most commonly used catalyst is magnesium chloride. In many cases liquid mixtures are used, based on magnesium chloride and organic acids (e.g. alpha-hydroxycarboxylic acids) or inorganic Lewis acids.

Ammonium salts (e.g. chloride, sulphate and nitrate) commonly used in the past, particularly with cross-linkers based on urea and formaldehyde or melamine, are in decline today, following the corresponding decline in importance of these cross-linking agents.

Additives (softeners, stiffening agents, etc.)

As mentioned above, easy-care recipes contain various different additives. Attention is given here only to:

- products that are added to easy-care recipes to offset the reduction in softness, tear strength and abrasion resistance that is produced on the fibre as a secondary effect of the cross-linking reaction (their content in easy-care recipes is in general in the range of 10 – 40 %): these can be dispersions of polyacrylates, polysiloxanes, polyethylene waxes (partially oxidised polyethylenes), polyurethanes
- products that are added as softeners to improve the handle of the fabric: fatty acid condensation products (cationic softners) represent the most important group. They can also be supplied as emulsified mixtures with other products (e.g. polyethylene wax)
- products that are used as stiffeners, hand builders: these can be dispersions of polyvinyl acetate, polyacrylate derivatives.

These substances are responsible for emissions of VOCs in the exhaust air from curing and drying operations.

The poor biodegradability of the above-mentioned polymer dispersions has also to be taken into account when considering water pollution.

8.8.2 Biocides

Some commonly used biocides are those that are applied in the carpet sector to impart wool fibre lifetime protection against a range of textile pests. These auxiliaries are usually known as mothproofing agents.

Currently used mothproofing agents are formulated from the following active ingredients:
- permethrin (synthetic pyrethroid)
- cyfluthrin (synthetic pyrethroid)
- sulcofuron (halogenated diphenylurea derivative).

Permethrin-based formulations account for approximately 90 % of the market. Cyfluthrin based products are only available in the UK, while sulcofuron-based products are currently not used to any significant degree.

Permethrin and synthetic pyrethroids in general are reported to have low toxicity to humans but high aquatic toxicity. Dyphenylurea derivatives may exhibit less aquatic toxicity but, in some cases, are less biodegradable [11, US EPA, 1995].

Other types of biocides are used in the textile industry, mainly as antimicrobial finishes, (e.g. hospital textile material), or as odour suppressants for socks and hosiery. The active substances used for this purpose are most commonly [77, EURATEX, 2000]:
- zinc organic compounds
- tin organic compounds
- dichlorophenyl(ester) compounds
- benzimidazole derivatives
- triclosane
- isothiazolinones (the most commonly used today).

All biocides give rise to environmental concern when they are discharged in waste water, because of their toxicity to aquatic life.

8.8.3 Antistatic agents

This section focuses on the antistatic agents that are applied as functional finishes to selected textile materials for use in static-sensitive environments. They are commonly used in the carpet sector.

From a chemical point of view, formulated products are mostly based on:
- quaternary ammonium compounds
- phosphoric acid ester derivatives.

Quaternary ammonium compounds are highly toxic to aquatic life. Furthermore, the discharge of these substances in waste water can give rise to high levels of AOX due to incomplete quaternisation (epichlorhidrine and chloromethane are often used as initial reagents).

Alkylphosphates and alkyetherphosphates used as antistatic agents are water-soluble, hard-to-treat substances which may pass undegraded through common waste water systems. Nevertheless the use of phosphoric acid esters in antistatic finishing treatment leads to emissions loads that are negligible if compared with other potential sources of this pollutant. According to [77, EURATEX, 2000], in fact, the pollution load released during pretreatment and attributable to antistatics from preparation agents is more than 100 times higher compared to the amount of antistatics discharged in waste water from antistatic finishing treatments.

On the other hand, for air emissions, the use of phosphoric esters-based antistatics may lead to the release of non-reacted alcohols (mostly n-butanol, which is very odour intensive) and phosphoric acid (corrosive).

8.8.4 Flame-retardants

When speaking about flame-retardant finishing it is useful to differentiate between durable and non-durable treatments. Durable flame-retardants react with the fibre, thereby providing permanent fire retardancy properties to the treated product. This is not the case with non-durable retardants, which although effective, are removed by laundering and are thus suitable only for fabrics which are seldom or never laundered or which can be re-treated whenever laundering is carried out.

Flame retardant (FR) agents function by different mechanisms depending on their chemical characteristics. The most commonly used FR agents in the textile sector belong to the following chemical classes:
- inorganic compounds
- halogenated organic compounds
- organo-phosphorus compounds.

Inorganic FR agents

Inorganic FR agents, used for cellulosic fibres, are water-soluble salts such as diammonium phosphate, aluminum sulphate, ammonium sulphate, etc. They are applied from aqueous solution by padding or spraying followed by drying. They are non-durable retardants, which means that they render the product flame retardant until it is laudered or otherwise exposed to water.

Other types of inorganic FR agents are used in the wool carpet sector. Although wool may be generally regarded as resistant to burning, the introduction of stringent flammability standards for floorcoverings fitted in aircraft and public service buildings necessitates the use of FR agents in some specific cases. Zirconium and titanium salts have been developed to meet the needs of this specialised market. Zirconium salts, commonly referred to as "Zirpro treatments", are the most widely used (potassium hexafluorozirconate). They do not give rise to significant water pollution. However, emissions of zirconium- and fluorine-containing compounds along with fairly high water consumption levels (four rinsing-baths are needed with the conventional IWS procedure) should be taken into account [281, Belgium, 2002].

Aluminum hydroxide ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) is another flame-retardant widely used in the carpet sector. It is commonly added to the foam coating of the carpet, partially replacing $CaCO_3$ (inactive filler). Aluminum hydroxide starts to break down at 180 to 200°C, the conversion to aluminium oxide taking place in an endothermic reaction. Aluminum hydroxide treatments do not pose significant environmental concerns.

Halogenated FR agents

Halogenated flame-retardants react in the gas phase by free-radical inhibition. The hydrogen and hydroxyl free radicals formed during the combustion process are high in energy and give rise to highly exothermic chain radical reactions (flame propagation). Halogenated flame-retardants are capable of interrupting this radical reaction. The halogen deactivates the free radical in the vapour phase according to the reaction (1):

(1) $HX + OH^* = H_2O + X^*$ (the X* radical formed is very low in energy)

The effectiveness of halogen-containing flame-retardants increases in the order F<Cl<Br<I. However, only brominated and chlorinated compounds are used in practice. Fluorine and iodine based flame retardants are not used because neither of them interfere with the combustion process at the right point (the bond between the halogen atom and carbon is too strong for fluorine, and too loose for iodine).

Brominated compounds are the most effective ones. Bromine can be bound aliphatically or aromatically; the aromatic derivatives are widely used because of their high thermal stability.

Chlorinated flame-retardants include chlorinated aliphatic and cycloaliphatic compounds. Chlorinated flame-retardants are less expensive than the brominated homologues, but higher amounts of active substance are required in order to achieve an equivalent performance. Chlorinated compounds are thermally less stable and more corrosive to the equipment compared to the brominated forms.

Compounds in which *antimony trioxide* (Sb_2O_3) is used together with halogens represent another group of halogen-containing FR. Antimony trioxide is almost totally ineffective if used on its own. However, it shows a good synergistic effect with halogens, particularly chlorine and bromine. Antimony trioxide acts as a radical interceptor and with HBr forms a dense white smoke ($SbBr_3$) that snuffs the flame by excluding oxygen from the front of the flame [303, Ullmann's, 2001]. Decabromodiphenyl ether, hexabromocyclodecane and chloroparaffins are typically used as synergistic agents.

Halogenated flame-retardants have come under intense environmental scrutiny in recent years. Their properties and their effects on the environment vary depending on the different type of chemicals used.

Polybrominated flame-retardants include the following compounds:

- polybrominated diphenyl ethers (PBDE, sometimes also referred to as PBBE)
  - pentabromodiphenyl ether (penta-BDE)
  - octabromodiphenyl ether (octa-BDE)
  - decabromodiphenyl ether (deca-BDE)
- polybromo biphenyls (PBB)
  - decabromobiphenyl
- tetrabromobisphenol A (TBBA)

Polybrominated FR used for textiles applications are almost mainly diphenyl ethers. Commercially available, technical grade PBDE, are mixtures and contain molecules with different numbers of bromine atoms. For example, technical grade octabromodiphenyl ether contains penta-BDE in low concentrations and hepta-BDE.

Penta-BDE is a persistent substance liable to biocumulate. The risk assessment, which has been carried out under Council Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risks of existing substances, identified a need for specific measures for reducing risks of penta-BDE to the environment.

As a consequence of this risk assessment there is already EU agreement for a ban on penta-BDE, which is confirmed by the inclusion of this chemical under the "Priority Hazardous Substances" targeted for priority regulatory action under the Water Framework Directive 2000/60/EC.

Penta-BDE is not reported as being used in the textiles sector. There are suspicions that deca-BDE, the major PBDE for textile applications, and octa-BDE could break down to penta-BDE and tetra-BDE after release into the environment. This theory is the subject of the EU risk assessment and OSPAR Working Groups. A ban covering deca-BDE and octa-BDE is being considered following the conclusions of the official EU risk assessments for these compounds. Deca-BDE should be prohibited from 1 January [299, Environment Daily 1054, 2001]. At Member States level, countries such as Sweden, the Netherlands and Norway are already taking actions to implement wide-ranging marketing restrictions covering the octa and deca forms of BDE, as an application of the precautionary principle.

As for chlorinated flame-retardants, short chain- (SCCP C10-13) and medium chain chlorinated paraffins (MCCP C14-17) have been the object of a risk assessment under the Council Regulation 793/93/EEC. SCCP and MCCP are acutely toxic for aquatic life. For SCCP long-term toxicity is observed in algae, fish and mussels. Medium-chain chlorinated paraffins are toxic to Daphnia, whereas no toxicity has been observed in the available experiments with fish, other invertebrates or algae. For both classes of compounds the hormonal effects seen in animals are considered unlikely to be relevant to humans [301, CIA, 2002]. No studies have been carried out on long-chain chlorinated paraffins.

Short-chain chloroparaffins (C_{10-13}) have been identified as "Priority Hazardous Substances" targeted for priority regulatory action under the Water Framework Directive 2000/60/EC. Moreover, both SCCP and MCCP are included on the List of Substances for Priority Action set under the OSPAR Convention.

Discharges of halogenated FR into waste water from textile finishing operations may come from excess liquor dumps, end-of-run bath drops and draining of washing water.

Deca-BDE is poorly water-soluble and should be largely retained by the sludge in the waste water treatment system. Chlorinated paraffins are also potentially bioeliminable by adsorption to the sludge (93 % removal from water during waste water treatment has been reported) [301, CIA, 2002]. However, since the amount/load of active substance applied on the fabric is typically in the order of 20 – 30 % w/w, the amount of FR not retained by the sludge and therefore potentially released into the environment may be significant. Process design and operation should avoid the discharge of concentrated liquors to waste water, minimise losses to the effluent, and ensure that adsorption to the sludge is effective in the waste water treatment plant.

Furthermore, special care should be taken for the disposal of the sludge and solid waste containing these halogenated compounds. All halogenated FR (less for aliphatic derivatives), are involved in the formation of dioxins and furans when submitted to high temperature treatments. Dioxins and furans can be formed in small amounts during the synthesis of these compounds and as a side reaction when they are subjected to combustion/ burnt for disposal [302, VITO, 2002]. Incineration should therefore only be carried out in properly constituted incinerators, running at consistently optimal conditions.

For the widely used antimony-organo-halogen FR systems, in addition to the considerations reported above for brominated and chlorinated compounds, dust emissions of Sb_2O_3

(carcinogenic) from dried pastes and mechanical treatment (cutting, etc.) on finished fabrics also need to be taken into account.

Phosphor-organic FR agents

Phosphorus-based flame retardants can be active in the vapour phase or in the condensed phase. Phosphine oxides and phosphate esters are thought to act in the vapour phase through the formation of PO* radicals, which terminates the highly active flame propagating radicals (OH* and H*). The condensed phase mechanism arises as a consequence of the thermal generation of phosphoric acids from the flame retardant, e.g. phosphoric acid or polyphosphoric acid. These acids act as dehydrating agents on the polymer (they decompose to form water vapour and phosphorus oxides which then react with the polymer matrix and dehydrate it, reforming phosphoric acids). The fire retardancy effect is produced via the alteration of the thermal degradation of the polymer and the formation of a very high melting point char at the interface of the polymer and the heat source [303, Ullmann's, 2001].

Organo-phosphorus compounds used in textile applications, particularly for cotton, are available as reactive (durable) and non-reactive (non-durable) systems.

There are two principle chemical types of *reactive phosphor-organic* FR agents. Both of them are halogen-free formulations.

One type (fibre-reactive systems) is widely commercialised under trade names as Pyrovatex® and Spolapret®. The phosphor-organic compound is represented by the molecule: phosphonic acid, (2-((hydroxymethyl)carbamyl)ethyl)-dimethyl ester.

The FR is applied to cotton via the pad-dry-bake technique in combination with a melamine resin, a fabric softener and phosphoric acid. After padding, the fabric is dried and cured thermally to achieve fixation. No ammonia is used in curing. Because of the presence of melamine resins as cross-linking agents, formaldehyde and methanol are evolved as off-gases (emissions are normally abated via scrubbers). Following the curing process, the fabric is washed off, resulting in some unreacted P-containing reagents being discharged to the waste water. These compounds are non-readily biodegradable and water-soluble (they are not bioeliminated by adsorption on the sludge). According to one source, this product is not toxic or harmful to aquatic organisms and shows no potential to bioaccumulate [301, CIA, 2002]. Another source concludes that too little is known about the toxicology of the compound for a health risk assessment to be made. The same source states that no summaries of the environmental toxicity and fate have been identified [304, Danish EPA, Lokke et al., 1999].

Residual finishing liquors and rinse water containing phosphor-organic flame retardant of this type should be collected and not mixed with the other effluent in the waste water treatment system [200, Sweden, 2001].

With the other type of reactive phosphor-organic FR (self-reactive systems), the fabric is impregnated with phosphonium salt and urea precondensates. The subsequent drying process step does not require complete drying. Processing temperatures are therefore low (between 60 and 100°C). After drying, the fabric is treated with ammonia to produce an insoluble polymer within the fibres. The fabric is subsequently oxidised with hydrogen peroxide and washed. In this process there is no curing treatment other than the treatment with ammonia.

The levels of formaldehyde evolved during drying are reported to be within the OEL limits for worker exposure over an eight hour period and maximum concentration limits over a fifteen minute reference period [301, CIA, 2002]. According to the same source, limits set for atmospheric emission of formaldehyde (20 mg/m^3) are achieved at the majority of finishing sites without the need to install a scrubber.

No methanol is present in the emissions and no melamine resins or cross-linking agents are used in the process.

Phosphonium salt and urea precondensates have been shown to have levels of fixation of 95 % or higher [301, CIA, 2002]. However, since washing is necessary with these flame-retardants to remove unreacted agents and by-products, some residual phosphorous organic compounds end up in the waste water treatment plant. These compounds are non-readily biodegradable and because of their water-solubility they may pass undegraded through the waste water treatment system.

Concentrated padding liquors and rinse water containing phosphor-organic flame retardants of this type should be collected and not discharged with the other effluents in the waste water treatment [200, Sweden, 2001].

According to FR manufacturers, the phosphorous compounds from these treatments do not have the capability to bioaccumulate. It is also stated that the effluent can be converted to an inorganic phosphorous effluent [301, CIA, 2002]. In this way phosphorous can be removed as phosphate, which would prevent the release of organo-phosphorous compounds into the environment.

Non-durable phosphor-organic flame-retardants do not react with the fibre. It has been reported that some of them release organic volatile compounds like glycols, alcohols, glycolether or parts of the active substances [77, EURATEX, 2000]. This information is contradicted by EFRA and CIA FR manufacturers who state that non-durable flame-retardants of this chemical classification produced by EFRA and CIA member companies do not release any of the above-mentioned compounds [301, CIA, 2002].

As articles treated *with non-durable phosphor-organic* flame-retardants are not washed after the finishing treatment (and also as the final product is rarely washed), this results in a minimisation of any release of P-containing reagents to waste water [301, CIA, 2002].

8.8.5 Hydrophobic/ Oleophobic agents

The most commonly applied commercial formulations fall under the following categories:

- wax-based repellents (paraffin -metal salt formulations)
- resin-based repellents (fatty modified melamine resins)
- silicone repellents
- fluorochemical repellents.

Wax-based repellents

These formulations consist of ca. 25 % of a paraffin and 5 – 10 % of zirconium-, aluminium-based salts. They are usually applied to natural and synthetic fibres by padding and drying without curing. The discharge of residual liquors leads to emissions of metals. Concentrations can be high in some cases. However, from a global point of view the amounts discharged can be considered negligible compared to emissions of metals from dyeing and printing.

Moreover metals like Zr and Al should not be confused with more hazardous metals such as Cu, Ni, Co, Cr used in dyeing processes (note that Zr is also used in the “Zirpo process” in carpets – see Section 8.8.4) [281, Belgium, 2002].

Concerning exhaust air emissions, the presence of paraffin waxes may produce fumes and high levels of volatile organic carbon during heat treatments.

Resin-based repellents

Resin-based repellents (mainly applied as "extenders") are produced by condensing fatty compounds (acids, alcohols or amines) with methylolated melamines. Formulations often also contain paraffin wax. They are applied by the pad-dry-cure process, often together with cross-linking agents in the presence of a catalyst.

Depending on the degree of completeness of the cross-linking reaction and on the temperature employed in heat treatments, different levels of formaldehyde and aliphatic alcohols are found in the exhaust air. The presence of paraffin wax contributes to increased levels of volatile organic carbon in the emissions.

Silicone repellents

These products are generally supplied as aqueous emulsions consisting of polysiloxane-active substances (dimethylpolysiloxane and modified derivatives), emulsifiers, hydrotropic agents (glycols) and water.

In the case of modified polysiloxanes with reactive functional groups, and depending on the drying and curing conditions, cyclic dimethylsiloxanes can be released in the exhaust air.

Fluorochemical repellents

The success of these agents, despite their high cost compared to other types of water repellents, is especially due to the fact that they are permanent and they provide both oil and water repellency.

Commercial fluorochemical repellents are mostly copolymers of fluoroalkyl acrylates and methacrylates. Marketed formulations contain the active agent together with emulsifiers (ethoxylated fatty alcohols and acids, but also fatty amines and alkylphenols) and other by-products which are often solvents such as:

- acetic acid esters (e.g. butyl/ethyl acetate)
- ketones (e.g. methylethyl keton and methylisobutyl ketone)
- diols (e.g. ethandiol, propandiol)
- glycolethers (e.g. dipropylenglycol).

Fluorochemical repellents are usually applied in combination with other finishing auxiliaries by a pad-dry-cure process. In many cases they are applied with "extenders" which can be other repellents themselves (e.g. melamine resins repellents or polyisocyanates). The use of these "extenders" allows a reduction in the required amount of fluorochemical, with a corresponding reduction in costs for this treatment.

Finishing treatments with fluorochemical repellents produce emissions of volatile organic compounds in exhaust air. These emissions are attributable to:

- the solvents contained in the formulations (as regards ketons, esters, alcohols, diols)
- the "extenders", which under high-temperature conditions give rise to cracked by-products such as alcohols and ketones, but also oximes and in particular butanoxime (which is carcinogenic)
- the organo-fluoro components which also release cracked fluor-organic by-products.

As regards water pollution, it has to be taken into account that polysiloxanes, melamine and fluorocarbon resins are all characterised by poor biodegradability and bio-eliminability.

8.8.6 Softeners

This group of chemicals is designed for hand modification of fabric. Softeners reduce the fibre/fibre friction, an effect which hand-feel describes as “soft or smooth”.

Quite often softeners are used together with resins and/or optical brighteners in sometimes complex finishing recipes.

Fabric softeners are water-based emulsions or dispersions of water-insoluble active materials such as:

- non-ionic surfactants
- cationic surfactants
- paraffin and polyethylene waxes
- organo-modified silicones.

Note that phthalates are plasticisers for e.g. PVC, but never textile softeners [195, Germany, 2001].

The formulation of the above-mentioned ingredients often requires additives such as emulsifiers and compatibilisers (e.g. glycols). Problematic APEO emulsifiers are no longer used by European producers.

As for surfactant-type softeners the trend is towards mainly non-ionic and cationic compounds.

Non-ionic softeners do not have substantivity for the fibres and are as wash-fast as the cationics. In spite of this, their usage is increasing as the volume of textiles with more permanence and increased wrinkle resistence is growing. Non-ionic surfactants such as fatty acids, fatty esters and fatty amides belong to this group.

Because of their substantivity, cationic softeners produce a more permanent softening effect than non-ionic compounds. Furthermore, they are more effective at much lower concentrations. Their substantitvity for synthetic hydrophobic fibres is limited, increasing in the order: polyester, polyamide, acetate, cotton, viscose and wool. Some disadvantages of cationic agents are their lack of compatibility with anionic compounds typically employed as detergents and soaps, etc. As such, cationic softeners are applied after the complete removal of anionic detergents from the fabric [298, Dyechem Pharma, 2001].

Cationics used as softeners are [298, Dyechem Pharma, 2001]:

- quaternary ammonium compounds such as stearyl or distearyl dimethyl ammonium chloride
- amido amines formed by reaction of a fatty acid or a glyceride and a substituted or unsubstituted short chain polyamine (e.g diethylene triamine, N, N-diethyl ethylenediamine). The amide thus formed is quaternised with acetic acid or hydrochloric acid to give the cationic softener (especially used for chlorinated wool)
- imidazolines which can be acetylated or reacted with ethylene oxide.

Polyethylene wax emulsions are widely used for towelling, where a good “bunch” hand is required, rather than in applications such as dress apparel. Among the advantages, it is worth mentioning their compatibility with cationic, non-ionic and anionic softeners [298, Dyechem Pharma, 2001].

Silicone softeners, used as emulsions or additives to other softeners, are increasing in importance. They have good effectiveness and besides softening they impart to the fabric additional properties such as water repellency.

Softeners are mostly applied by forced application (padding, spraying) from relatively concentrated solutions, which transfers all of the liquor onto the fabric [195, Germany, 2001].

In batch processing softeners are often applied by exhaustion from diluted baths on machines such as jet, overflow or winch. Here the exhaustion rate is relevant to ecological considerations of waste water loads. Machine technology with extremely short liquor ratios and skilled formulation of products help to minimise losses of active material [195, Germany, 2001].

If softeners enter the waste water, their behaviour in biological waste water treatment has to be taken into account.

Fatty derivatives generally are highly biodegradable. Cationic softeners are known to be toxic to aquatic life. Silicones and waxes are partially removed from the waste water by adsorption onto the sludge, after the stabilising emulsifiers have been degraded.

As the active ingredients of softener formulations are chemicals with high molecular weight (even polymers), the volatility is low. Volatile by-products of silicones (cyclics) are stripped before the production of the softener. Some waxes or fatty ingredients, however, may have some sensitivity towards cracking, if stenter temperatures are too high [195, Germany, 2001].

8.9 Coating compounds and auxiliaries

According to their chemical composition, coating agents can be classified as follows [179, UBA, 2001].

Coating powders

They can be based on polyolefins (especially polyethylene), polyamide 6, polyamide 6.6, copolyamides, polyester, polyurethane, polyvinylchloride, polytetrafluoroethylene.

Coating pastes

They are based on the chemicals mentioned above, but they also contain additives such as:
- dispersing agents (surfactants, often alkylphenolethoxylates)
- solubilising agents (glycols, N-methylpyrrolidone, hydrocarbons)
- foaming agents (mineral oils, fatty acids, fatty acid ammonia salts)
- softeners (especially phthalates, sulphonamides)
- thickeners (polyacrylates)
- ammonia.

Polymer dispersions (aqueous formulations)

They contain approximately 50 % water and are based on:
- poly(meth)acrylate (butyl, ethyl, methyl etc.)
- polyacrylic acid
- polyacrylonitrile
- polyacryloamide
- 1,3-polybutadiene
- polystyrene
- polyurethane
- polyvinylchloride
- polyvinylacetate
- and copolymeres of the above-mentioned polymers.

Additives are also present, as they are in coating pastes.

Melamine resins

They are produced by reaction of melamine and formaldehyde and subsequent etherification mainly with methanol in aqueous medium (water content 50 – 70 %).

Polymers dispersions (organic solvent-based formulations)

They are based on polyurethane and silicones dispersed in organic solvent.

9 ANNEX II DYES AND PIGMENTS

Textile dyes can be classified according to their chemical composition (azo, antrachinone, sulphur, triphenilmethane, indigoid, phtalocyanine, etc.) or according to their application class. At the industrial level the second method is preferred.

9.1 Acid dyes

Applicability

Acid dyes are mainly applied to polyamide (70 – 75 %) and wool (25 – 30 %). They are also used for silk and some modified acrylic fibres. Acid dyes exhibit little affinity for cellulose and polyester fibre.

Properties

Colours are generally bright and fastness to light and washing range from poor to excellent, depending on the chemical structure of the dyestuff.

Chemical characteristics and general application conditions

Acid dyes are azo (the largest group), anthraquinone, triphenylmethane, Cu phthalocyanine chromophoric systems which are made water-soluble by the introduction in the molecule of up to four sulphonate groups.

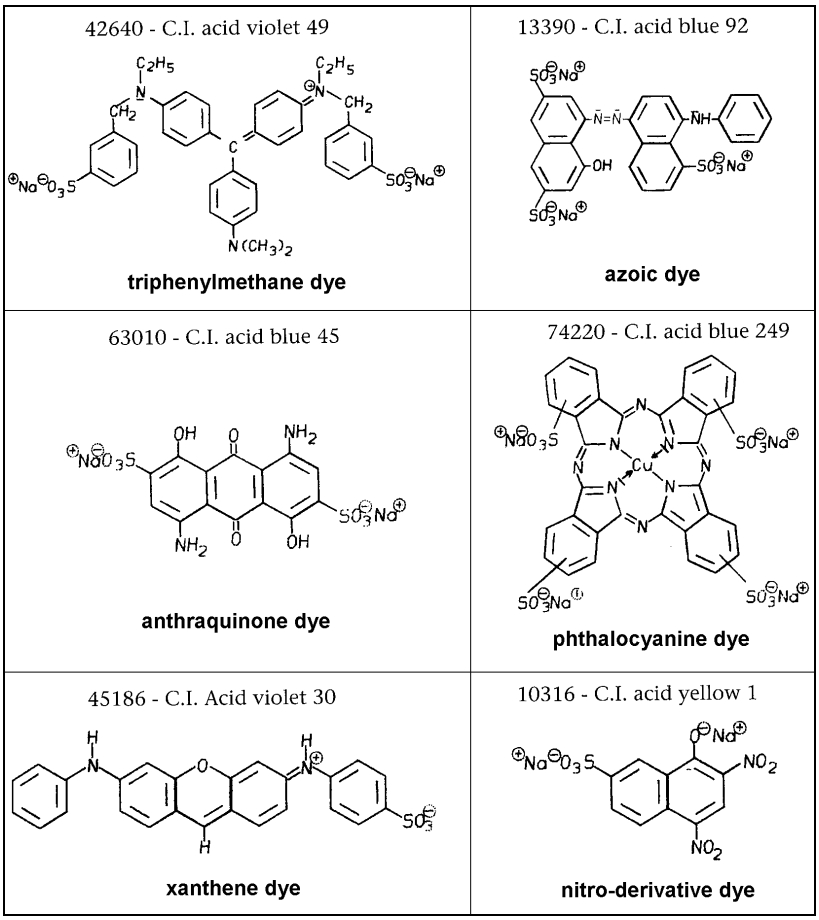
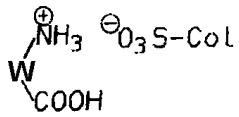


Figure 9.1: Examples of acid dyes

Their interaction with the fibre is based partly on ionic bonds between sulphonate anions and the ammonium groups of the fibre, as shown below for wool



and for polyamyde, at different pH conditions.

pH ≃ 5 $\text{Col–SO}_3^{\ominus}\ \text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{–R–.....–}\bar{\text{N}}\text{H–CO–.....–R–COOH}$

pH < 3 $\text{Col–SO}_3^{\ominus}\ \text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{–R–.....–}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H–CO–.....–R–COOH}$
$\ominus\text{O}_3\text{S–Col}$

Moreover, the fibre/dye interaction is based on secondary bonds such as Van der Waals forces. Secondary bonds are established in particular in the case of higher molecular weight dyes, which form aggregates with high affinity for the fibre.

In use, acid dyes are classified by their dyeing behaviour and wet fastness properties, rather than chemical composition, hence the generic term acid dyes includes several individual dye classes. The arbitrary classification normally adopted, in order of increasing fastness is:

- level-dyeing or equalising acid dyes
- fast acid, half-milling or perspiration-fast dyes
- acid milling dyes
- supermilling dyes.

Level-dyeing or equalising dyes are subdivided into two classes, monosulphonated (mainly for PA) and disulphonated (mainly for wool). Due to their poor affinity for the fibre, they all have very good levelling properties. Their wet fastness is, however, sometimes poor, limiting their use to pale/medium shades.

Fast acid dyes **(**also known as half-milling dyes or perspiration-fast dyes) are only used for PA. They are generally monosulphonated and exhibit superior fastness properties to level-dyeing acid dyes, while retaining some of the migration properties. The shade range available in this class is not as wide as that of the levelling or milling dyes and they therefore tend only to be used when alternatives would have poorer fastness properties.

Acid milling dyes are so named because they have a degree of fastness to the wet treatments employed when milling (mild felting) woollen fabrics. The class is further subdivided to include supermilling dyes, which have good wet fastness properties, arising from long alkyl side-chains attached to the chromophore. Due to their high molecular weight, milling dyes have a good affinity for the fibre and do not migrate well at the boil. Milling dyes are used mainly for wool for those applications where good wet fastness is required, for example in the dyeing of loose fibre which will receive a further wet treatment during hank scouring.

Depending on the class they belong to, acid dyes are applied under pH conditions that vary from strongly acidic to more neutral ones (3 – 7.5). For low-affinity dyes it is necessary to increase the level of cationisation of the fibre (by acidification) in order to improve dye uptake. Conversely, dyes with higher molecular weight and high affinity would adsorb too rapidly on the fibre if applied under such strongly acidic conditions.

The most common *chemicals and auxiliaries* applied *when dyeing* with acid dyes are:

- sodium sulphate (for level-dyeing and fast acid dyes), sodium acetate and ammonium sulphate (for acid milling dyes)
- pH regulators: acetic, formic and sulphuric acid, but also (typically for PA in the carpet sector) NaOH, NH_3 salts, phosphoric acid salts and higher (hydroxy)carboxylates
- levelling agents, mainly cationic compounds such as ethoxylated fatty amines.

The most common *chemicals and auxiliaries* applied *when printing* with acid dyes are:

- thickening agents
- solubilising agents such as urea, thiourea, thiodiglycol, glycerine
- acid donors: ammonium sulphate, tartrate or oxalate
- defoamers (e.g. silicone oils, organic and inorganic esters) and "printing oils" (mainly mineral oils)
- aftertreatment agents such as formaldehyde condensates with aromatic sulphonic acids.

Environmental issues

The environmental properties of acid dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that the following table does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	Acid dyes are in general not toxic. However, two dyes (Acid orange 156 and Acid orange 165) have been classified as *toxic* by ETAD. Acid Violet 17(triphenylmethane dye) is reported to have an *allergenic effect*
Heavy metals	
Aromatic amines	
Unfixed colourant	Degrees of fixation in batch dyeing are found to be in the range of 85 - 93 % for monosulphonated dyes and in the range of 85 - 98 % for di- and tri-sulphonated dyes
Effluent contamination by additives in the dye formulation	

Table 9.1: Overview of the ecological properties of acid dyes

9.2 Basic (cationic) dyes

Applicability

Basic dyes were initially used to dye silk and wool (using a mordant), but they exhibited poor fastness properties. Nowadays these dyestuffs are almost exclusively used on acrylic fibres, modified polyamide fibres, and blends.

Properties

On acrylic fibres fastness performances are excellent.

Chemical characteristics and general application conditions

Cationic dyes contain a quaternary amino group which can be an integral part (more common) or not of the conjugated system. Sometimes a positively-charged atom of oxygen or sulphur can be found instead of nitrogen.

Ionic bonds are formed between the cation in the dye and the anionic site on the fibre.

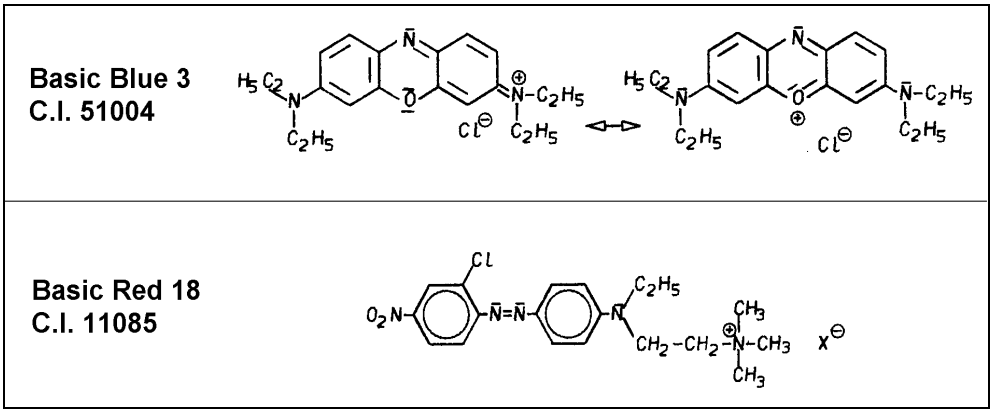


Figure 9.2: Examples of typical basic dyes

Cationic dyes are slightly soluble in water, while they show higher solubility in acetic acid, ethanol, ether and other organic solvents. In dyeing processes, they are applied in weak acid conditions. Basic dyes are strongly bound to the fibre and do not migrate easily. In order to achieve level dyeing, specific levelling auxiliaries, (also called retarders) are normally employed (unless a pH controlled absorption process is used). The most important group of retarders is represented by quaternary ammonium compounds with long alkyl side-chains (cationic retarders). Electrolytes and anionic condensation products between formaldehyde and naphthalenesulphonic acid may also be found.

Environmental issues

Many basic dyes exhibit high aquatic toxicity but, when applied properly, they show fixation degrees close to 100 %. Problems are more often attributable to improper handling procedures, spill clean-up and other upsets [11, US EPA, 1995].

The following dyestuffs have been classified as toxic by ETAD:

- Basic Blue 3, 7, 81
- Basic Red 12
- Basic Violet 16
- Basic Yellow 21.

9.3 Direct (substantive) dyes

Applicability

Direct dyes are used for dyeing cotton, rayon, linen, jute, silk and polyamide fibres.

Properties

Colours are bright and deep, but light-fastness can vary greatly depending on the dyestuff. Wash-fastness properties are also limited unless the textile is after-treated. Only occasionally are direct dyes used in direct printing processes.

Chemical characteristics and general application conditions

Direct dyes (also called substantive dyes) can be azo compounds, stilbenes, oxazines, or phtalocyanines. They always contain solubilising groups (mainly sulphonic acid groups, but carboxylic and hydroxyl groups can also be found) that ionise in aqueous solution.

Direct dyes are characterised by long planar molecular structures that allow these molecules to align with the flat cellulose macromolecules, the dye molecules being held in place mainly through Van der Waals forces and hydrogen bonds.

Direct dyes may require the use of the following *chemicals and auxiliaries* for satisfactory *dyeing*:

- electrolytes, usually sodium chloride or sodium sulphate. Their function is to favour the aggregation of dye ions on the fibre
- wetting and dispersing agents: mixtures of non-ionic and anionic surfactants are used for this aim
- aftertreatment agents: they are used to improve wet-fastness properties. So-called fixative cationic agents are the most commonly used. They are usually quaternary ammonium compounds with long hydrocarbon chains. Formaldehyde condensation products with amines, polynuclear aromatic phenols, cyanamide or dicyandiamide may also be used for this purpose.

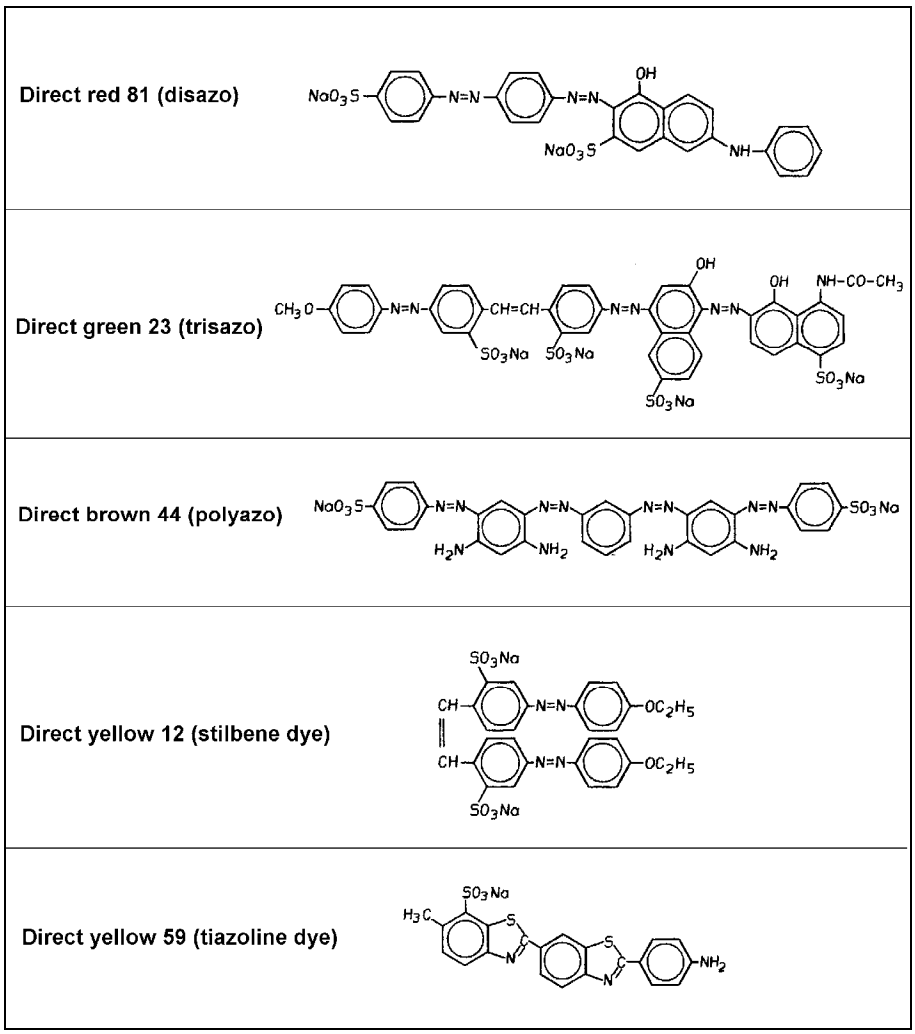


Figure 9.3: Examples of typical direct dyes

Environmental issues

The environmental properties of direct dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.2 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	Direct Orange 62 has been classified as toxic by ETAD
Heavy metals	
Aromatic amines	The main emphasis of research for direct dyes was actually on the replacement of possibly carcinogenic benzidine dyes [186, Ullmann's, 2000]
Unfixed colourant	Degree of fixation in batch dyeing processes ranges from 64 - 96 % [77, EURATEX, 2000] (70 - 95 % according to [11, US EPA, 1995])
Effluent contamination by additives in the dye formulation	

Table 9.2: Overview of the ecological properties of direct dyes

9.4 Disperse dyes

Applicability

Disperse dyes are used mainly for polyester, but also for cellulose (acetate and triacetate), polyamide and acrylic fibres.

Properties

Fastness to light is generally quite good, while fastness to washing is highly dependent on the fibre. In particular, in polyamides and acrylics they are used mostly for pastel shades because in dark shades they have limited build-up properties and poor wash fastness.

Chemical characteristics and general application conditions

Disperse dyes are characterised by the absence of solubilising groups and low molecular weight. From a chemical point of view more than 50 % of disperse dyes are simple azo compounds, about 25 % are anthraquinones and the rest are methine, nitro and naphthoquinone dyes.

The dye-fibre affinity is the result of different types of interactions:
- hydrogen bonds
- dipole-dipole interactions
- Van der Waals forces.

Disperse dyes have hydrogen atoms in their molecule, which are capable of forming hydrogen bonds with oxygen and nitrogen atoms on the fibre.

Dipole-dipole interactions result from the asymmetrical structure of the dye molecules, which makes possible electrostatic interactions between dipoles on the dye molecules and polarised bonds on the fibre.

Van der Waals forces take effect when the molecules of the fibre and colourant are aligned and close to each other. These forces are very important in polyester fibres because they can take effect between the aromatic groups of the fibre and those of the colourant.

Disperse dyes are supplied as powder and liquid products. Powder dyes contain 40 – 60 % of dispersing agents, while in liquid formulations the content of these substances is in the range of 10 – 30 %. Formaldehyde condensation products and ligninsulphonates are widely used for this purpose.

Dyeing with disperse dyes may require the use of the following *chemicals and auxiliaries*:
- dispersants: although all disperse dyes already have a high content of dispersants, they are further added to the dyeing liquor and in the final washing step
- carriers: for some fibres, dyeing with disperse dyes at temperatures below 100 ºC requires the use of carriers. This is the case with polyester, which needs the assistance of carriers to enable an even penetration of disperse dyes below boiling temperature. Because of environmental problems associated with the use of these substances, polyester is preferably dyed under pressure at temperature >100 ºC without carriers. However, carrier dyeing is still important for polyester-wool blends, as wool must not be submitted to wet treatment at temperatures significantly above 100 ºC
- thickeners: polyacrylates or alginates are usually added to the dye liquor in padding processes. Their function is to prevent migration of the dye liquor on the surface during drying
- reducing agents (mainly sodium hydrosulphite): they are added in solution with alkali in the final washing step.

Disperse dyes are widely used not only for dyeing, but also for printing synthetic fibres.

Environmental issues

The environmental properties of disperse dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.3 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	Owing to their low water-solubility, they are largely eliminated by absorption on activated sludge in the waste water treatment plant
Organic halogens (AOX)	Some disperse dyes can contain organic halogens, but they are not expected to be found in the effluent after waste water treatment (because they are easily eliminated by absorption on the activated sludge) (see also Section 2.7.8.1)
Toxicology	The following disperse dyes potentially have an allergenic effect: Disperse Red 1, 11, 17, 15; Disperse Blue 1, 3, 7, 26, 35, 102, 124; Disperse Orange 1, 3, 76; Disperse Yellow 1, 9, 39, 49, 54, 64.
Heavy metals	
Aromatic amines	These dyes are still offered by some Far East dealers and manufacturers [294, ETAD, 2001]
Unfixed colourant	Level of fixation is in the range of 88 - 99 % for continuous dyeing and 91 - 99 % for printing
Effluent contamination by additives in the dye formulation	Conventional dispersants (formaldehyde condensation compounds, lignosulphonates, etc.) are poorly biodegradable (<30 % according to [186, Ullmann's, 2000], ca. 15 % according to [18, VITO, 1998]). Some dyes are formulated with more readily eliminable dispersants (albeit not suitable for all formulations). More information is reported in Section 4.6.3

Table 9.3: Overview of the ecological properties of disperse dyes

9.5 Metal-complex dyes

Applicability

Metal-complex dyes (also called pre-metallised dyes) have great affinity for protein fibres. Among metal-complex dyes, 1:2 metal-complex dyes are also suitable for polyamide fibres.

More than 65 % of wool is today dyed with chrome dyes (see next section) or metal-complex dyes and about 30 % of PA is dyed with 1:2 metal-complex dyes.

Properties

Light-fastness is excellent, while washing fastness is not as good as with chrome dyes (particularly in darker shades).

Chemical characteristics and general application conditions

Metal-complex dyes may be broadly divided into two classes, 1:1 metal-complexes, in which one dye molecule is co-ordinated with one metal atom and 1:2 metal complexes, in which one metal atom is co-ordinated with two dye molecules. The dye molecule will be typically a monoazo structure containing additional groups such as hydroxyl, carboxyl or amino groups, which are capable of forming strong co-ordination complexes with transition metal ions,

typically chromium, cobalt, nichel and copper. Note that phthalocyanine dyes cannot be classified as metal-complex dyes.

Typical examples of pre-metallised dyes are shown in Figure 9.4 and Figure 9.5.

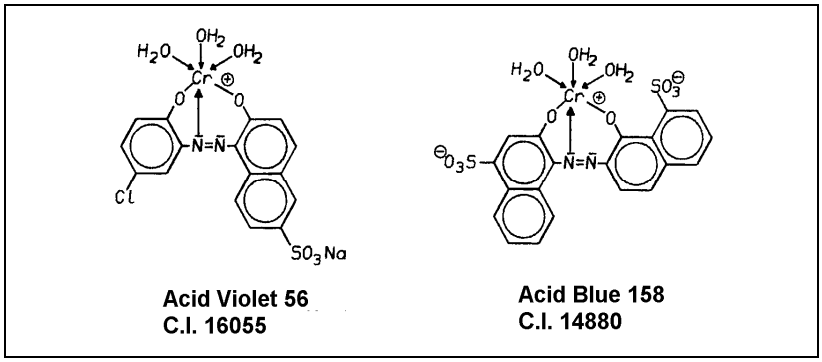


Figure 9.4: Examples of molecular structures typical of 1.1 metal-complex dyes

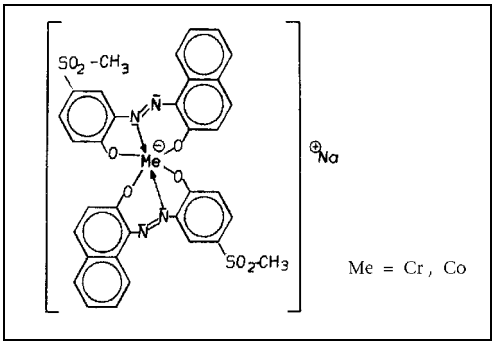


Figure 9.5: Molecular structure typical of 1.2 metal-complex dyes

Metal-complex dyes do not represent a specific application dye class. Metal-complex dyes belong in fact to many application classes of dyes (i.e. they can be found, for example, among acid, direct and reactive dyes). When used in dyeing processes, metal-complex dyes are applied in pH conditions regulated by the user class and the fibre type (wool, polyamide, etc.). The pH levels for wool range from strongly acidic (1.8 - 4 for 1:1 metal-complex dyes) to moderately acidic neutral (4 - 7 for 1:2 metal-complex dyes). For polyamide fibres higher pH conditions are becoming more and more common.

1:1 metal-complex dyes exhibit excellent level dyeing and penetration characteristics and have the ability to cover irregularities in the substrate. Their light and wet fastness properties are good even in deep shades. They are particularly suitable for yarn and for piece dyeing of carbonised wool.

1:2 metal-complex dyes are used for both wool and polyamide. They form the most important group in this class and may be divided into two sub-groups:

- weakly polar 1:2 complexes – solubilised by the inherent anionicity of the complex or containing non-ionic, hydrophilic substituents such as methylsulphone ($-SO_2CH_3$). These dyes exhibit excellent fastness to light and wet treatments and excellent penetration properties.
- strongly polar 1:2 complexes – solubilised by one or more sulphonic or carboxylic acid residues, these dyes possess lower levelling power than the weakly polar dyes mentioned above but superior wet fastness properties and are generally suitable for use in those applications where mordant dyes are used. This second group is also more suitable for dyeing polyamide fibres.

Dyeing with metal-complex dyes may require the use of the following *chemicals and auxiliaries*:

- pH regulators: sulphuric, formic, acetic acid
- electrolytes: sodium sulphate, ammonium acetate and sulphate
- levelling agents: mixtures of anionic and non-ionic surfactants (these auxiliaries are not needed when using pH controlled adsorption dyeing techniques).

Environmental issues

The environmental properties of metal-complex dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.4 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	Great differences from dye to dye (bio-eliminability can be <50 %)
Organic halogens (AOX)	Some products contain organic halogens: AOX in waste water, therefore depends on the eliminability of the dyes concerned (see also Section 2.7.8.1)
Eco-toxicity	
Heavy metals	Metals can be found in the effluent due to unfixed dye. However, Cr III and the other transition metals used in metal-complex dyes are an integral part of the chromophore (see also Section 2.7.8.1 "heavy metals")
Aromatic amines	
Unfixed colourant	Degree of fixation ranges from moderate to excellent (from 85 to 98 % and greater in some cases)
Effluent contamination by additives in the dye formulation	Inorganic salts are present in the preparation of powder dyes. These salts, however, do not present any ecological or toxicological problems [64, BASF, 1994]

Table 9.4: Overview of the ecological properties of metal complex dyes

9.6 Mordant dyes (chrome dyes)

Applicability

Mordant dyestuffs are generally used for protein (wool and silk). They are practically no longer used for polyamide fibres or for printing.

Properties

Thanks to their good levelling properties and very good wet fastness after chroming, chrome dyes are used principally to obtain dark shades (greens, blues and blacks) at moderate cost. There are disadvantages, however, in their use: long dyeing times, difficulties with shading, the risk of chemical damage to the fibre during chroming and the potential release of chromium in waste water.

Chemical characteristics and general application conditions

The *Colour Index* classifies these colourants as mordant dyes, but chromium has become the almost universally used mordant and the class is commonly referred to as chrome dyes.

From a chemical point of view they can be regarded as acid dyestuffs that contain suitable functional groups capable of forming metal complexes with chrome. They do not contain chrome in their molecule, which instead is added as dichromate, or chromate salt to allow dye fixation.

Interaction with the fibre is established through ionic bonds formed between the anionic groups of the colourant and ammonium cations available on the fibre. In addition chromium acts as a link between dye and fibre. This gives rise to a very strong bond, which is reflected in the excellent fastness obtained. Figure 9.6 shows the ionic and coordination bonds in the case of wool.

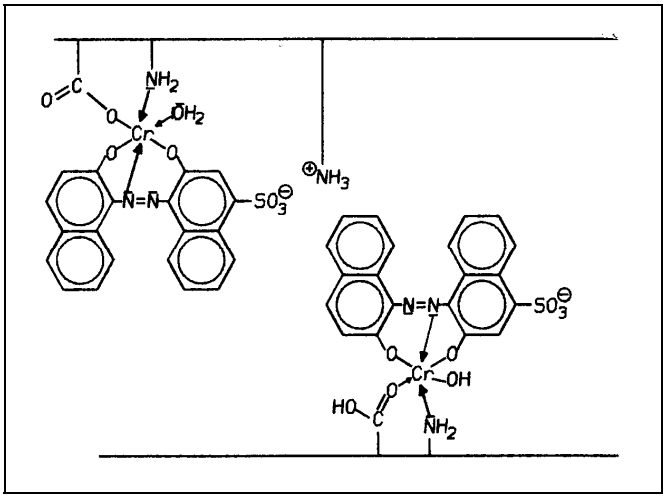


Figure 9.6: Representation of possible ionic and coordination bonds between wool and chrome dyes [69, Corbani, 1994]

The use of chrome dyes in *dyeing* processes requires the use of the following chemicals and auxiliaries:

- potassium and dichromate or chromate
- formic or acetic acid as pH regulators
- other organic acids such as tartaric and lactic acid. They are used to enhance the degree of conversion of Cr VI to Cr III
- sodium or ammonium sulphate.

Environmental issues

The environmental properties of chrome dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.5 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	
Heavy metals	Chromium present in the final colourant is not contained in the molecule, being instead added as dichromate, or chromate salt during the dyeing process to allow dye fixation (see also Section 2.7.8.1)
Aromatic amines	
Unfixed colourant	
Effluent contamination by additives in the dye formulation	

Table 9.5: Overview of the ecological properties of chrome dyes

9.7 Naphthol dyes (azoic dyes developed on the fibre)

Applicability

Azoic dyes, also known as naphthol dyes, are used for cellulosic fibres (particularly cotton), but may also be applied to viscose, cellulose acetate, linen and sometimes polyester.

Properties

Azoic dyes have excellent wet fastness properties as well as good light, chlorine and alkali fastness, while rubbing fastness is poor.

Chemical characteristics and general application conditions

From a chemical point of view naphtol dyes are very similar to azo dyes, the main difference being the absence of sulphonic solubilising groups.

They are made up of two chemically reactive compounds that are applied to the fabric in a two-stage process. The insoluble dye is synthetised directly in the fibre as the result of the coupling reaction between a diazotised base (developing agent) and a coupling component.

The coupling components are usually derivatives of the anilides of the 2-hydroxy-3-naphthoic acid (also called naphthol AS). These naphthols are available in powder form or in liquid form (in this case the solution also contains caustic soda, the naphthol concentration ranges between 30 % and 60 %).

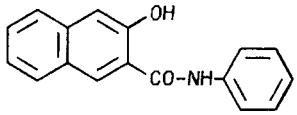
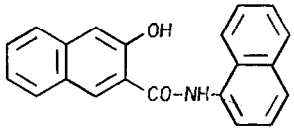
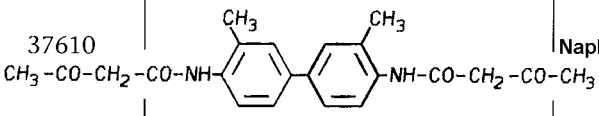
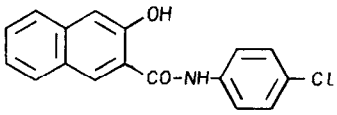
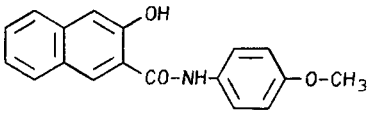
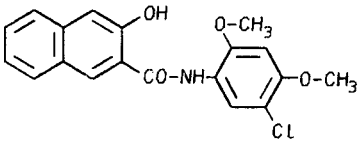
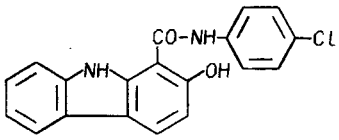
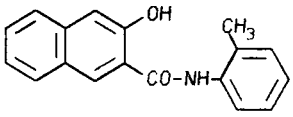
Colour Index III ed.		Formula	Name of the commercial product
Coupling component n°	Chemical composition n°		
2	37505		Naphthol AS (P,L)
4	37560		Naphthol AS-BO (P,L)
5	37610		Naphthol AS-G (P)
10	37510		Naphthol AS-E (P)
11	37535		Naphthol AS-RL (P)
12	37550		Naphthol AS-ITR (P,L)
15	37600		Naphthol AS-LB (P,L)
18	37520		Naphthol AS-D (P,L)

Figure 9.7: Examples of typical coupling components for naphthol dyes

Developing agents can be derivatives of aniline, toluidine, orto and meta anisidine, diphenyl amine. They are available as:

- free bases (fast colour bases)
- liquid bases (these formulations are aqueous dispersions of the aromatic amines, they are safer and simpler to apply than solid bases)
- fast colour salts (these are already diazotised diazonium compounds that are marketed in stabilised forms and do not need to be diazotised before use in dyeing: some examples are given in the figure below).

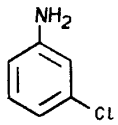
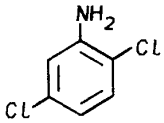
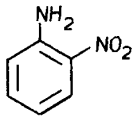
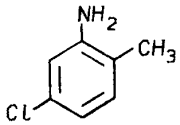
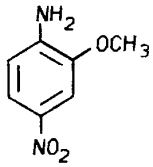
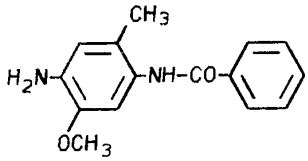
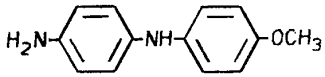
Colour Index		Formula
Diazo component nº	Chemical composition nº	
2	37005	
3	37010	
6	37025	
32	37090	
5	37125	
41	37165	
35	37255	

Figure 9.8: Examples of typical developing agents (fast colour base) for naphthol dyes

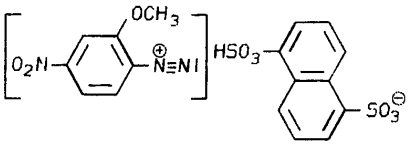
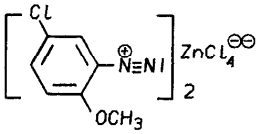
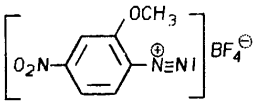
C.I. Azoic Diazo component 5 stabilised as salt with 1,5 naphthalene disulphonic acid	
C.I. Azoic Diazo component 10 stabilised as salt with zinc chloride	
C.I. Azoic Diazo component 34 stabilised as salt with borontetrafluoride	

Figure 9.9: Examples of typical fast colour salts

Application of azoic colourants involves a number of steps:

- preparation of the naphtolate solution: naphthol is converted to the naphtolate form to be able to couple with the diazonium salt
- application of the naphtholate to the fibre
- preparation of the diazotised base: in order to make the coupling reaction possible, the base must first be diazotised in the cold, using sodium nitrite and hydrochloric acid (this step can be avoided when using fast colour salts)
- formation of the azoic dye into the fibre.

Environmental issues

The environmental properties of naphtol dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.6 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	
Heavy metals	
Aromatic amines	Developing agents are all diazotisable amines or diamines or substituted anilines, toluidines, anisidines, azobenzenes or diphenylamines. Some of these amines and in particular, p-nitroaniline, chloroaniline and ß-naphtilamine are on the 1980 US EPA priority list as harmful pollutants and their use is forbidden.
Unfixed colourant	Degree of fixation in continuous dyeing processes ranges between 76 and 89 % and between 80 and 91 % in printing processes [77, EURATEX, 2000]
Effluent contamination by dispersants and additives in the dye	

Table 9.6: Overview of the ecological properties of naphthol dyes

9.8 Reactive dyes

Applicability

Reactive dyes are mainly used for dyeing cellulose fibres such as cotton and viscose, but they are also increasingly gaining importance for wool and polyamide.

Properties

They provide high wet fastness (better than the less expensive direct dyes), but their use is not always viable because of the difficulty in obtaining level dyeing. Chlorine fastness is slightly poorer than that of vat dyes, as is light fastness under severe conditions.

The range of available reactive dyes is wide and enables a large number of dyeing techniques to be used.

Chemical characteristics

Reactive dyes are unique in that they contain specific chemical groups capable of forming covalent links with the textile substrate.

The energy required to break this bond is similar to that required to degrade the substrate itself, thus accounting for the high wet fastness of these dyes.

The structure of Reactive Black 5, one of the most important reactive dyestuffs in terms of volumes consumed, is illustrated in Figure 9.10.

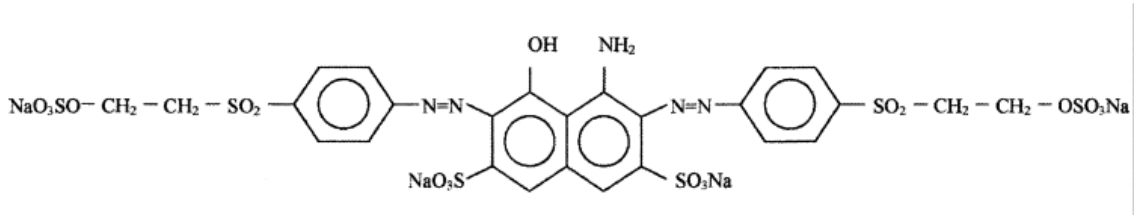


Figure 9.10: Reactive Black 5

Chemical structure of reactive dyes can be schematically represented by the following formula: Col-B-R, where:

- Col is the chromophore that is in general constituted by monoazoic, anthraquinone, phthalocyanine and metal-complex compounds
- B is the linking group between the chromophore and the reactive group
- R represents the reactive group (anchor system with the leaving group). The anchor systems are characterised by their reactivity. Based on this, they are classified as hot, warm or cold dyers.

Some typical examples of reactive systems for cellulose and wool or polyamide fibres are reported in the following tables.

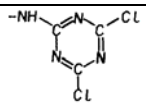
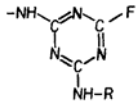
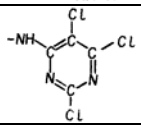
Anchor system	Denomination	Commercial name
	Dichloro-s-triazine (cold dyer)	Procion MX
	Amino-fluoro-s-triazine (warm dyer)	Cibacron F
	Trichloro-pyrimidine (hot dyer)	Cibacron T-E Dimaren X, Z
$-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$	Beta-sulphate-ethyl-sulphone (warm dyer)	Remazol

Table 9.7: Typical anchor systems for cellulose fibres

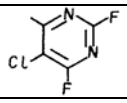
Anchor system	Denomination	Commercial name
	2,4-difluoro 5-chloro pyrimidine	Verofix Drimalan F
$-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$	Beta-sulphate-ethyl-sulphone	Remazolan
$-SO_2-NH-CH_2-CH_2-O-SO_3H$	Sulphate-ethyl sulphonamide	Levafix
$-NHCO-CBr=CH_2$	Bromoacrylamide	Lanasol

Table 9.8: Typical anchor systems for wool and polyamide fibres

The reactive groups of the colourant react with the amino groups of the fibre in the case of protein and polyamide fibres, and with the hydroxyl groups in the case of cellulose.

In both cases, depending on the anchor system, two reaction mechanisms are possible: a nucleophilic substitution mechanism or a nucleophylic addition mechanism.

An important issue to consider when dealing with reactive dyes is the fact that two competing reactions are always involved in the colouring process:
1. alcoholysis: dye + fibre → dye fixed on the fibre
2. hydrolysis: dye + water → hydrolysed dye washed away after dyeing (undesired reaction)

This fact has important consequences, especially in the case of cellulose fibres. In fact, the alkaline conditions in which reactive dyes react with cellulose fibres, increase the rate of the hydrolysis reaction. The characteristics of the resulting hydrolysed dye are such that the dye is no longer a reactive substance and it is therefore discharged in the effluent.

Dyeing cellulose fibres with reactive dyes may imply the use of the following *chemicals* and *auxiliaries*:
- alkali (sodium carbonate, bicarbonate and caustic soda)
- salt (mainly sodium chloride and sulphate)
- urea may be added to the padding liquor in continuous processes in the one-bath method (see also Section 4.6.13 for alternative techniques)
- sodium silicate may be added in the cold pad-batch method (see also Section 4.6.9).

Reactive dyes are applied to wool or polyamide fibres under different conditions. In the case of *wool and polyamide fibres*, reactivity of the amino groups is considerably higher than that of hydroxyl groups in cellulose.

Levelling properties are often achieved with the use of speciality amphoteric levelling agents.

Reactive dyes are generally applied at pH values of between 4.5 and 7, depending on depth of shade, in the presence of ammonium sulphate and the specialised levelling agents mentioned above.

In *cellulose printing*, moderately reactive dyes are generally employed (mainly mochlorotriazine systems). Highly reactive sulphoethyl sulphones are also sometimes used.

Printing with reactive dyes requires the use of:

- thickening agents (mainly polyacrylates in combination with alginates)
- urea
- alkali (e.g. sodium carbonate and bicarbonate)
- oxidising agents (mainly benzenesulphonic acid derivatives): they are used to prevent reduction of more sensitive dyes during steaming.

Environmental issues

Poor dye fixation has been a long-standing problem with reactive dyes in particular in batch dyeing of cellulose fibres, where a significant amount of salt is normally added to improve dye exhaustion (and therefore also dye fixation). On the other hand, shade reproducibility and level dyeing were the major obstacle in "right-first-time" production using the most efficient dyes (high exhaustion and fixation rate).

Research and development has been faced with a number of objectives, all of which have been or are in the process of being successfully achieved. These include [190, VITO, 2001]:

- increasing the robustness of individual dyes and dye combinations (trichromatic systems)
- enhancing reproducibility of trichromatic combinations used in most commonly applied dyeing processes
- reducing salt consumption and/or unused dye in the effluent
- improving fastness properties (e.g. light fastness, fastness to repeated laundering).

With the use of sophisticated molecular engineering techniques it has been possible to design reactive dyes (e.g. bifunctional dyes and low-salt reactive dyes) with considerably higher performances than traditional reactive dyes. These recent developments are described in more detail in Sections 4.6.10, 4.6.11 and 4.6.13.

The environmental properties of reactive dyes are assessed in Table 9.9. Note that the table does not consider the environmental issues related to chemicals (e.g. salt) and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	Because both unfixed reactive dye and its hydrolysed form are readily soluble they are difficult to eliminate in biological waste water treatment plants
Organic halogens (AOX)	Many reactive dyes contain organic halogens. However, a distinction has to be made between halogens bonded to the chromophore and halogens bonded to the anchor group (see Section 2.7.8.1 for more detailed discussion).
Eco-toxicity	
Heavy metals	Heavy metals can be present both as impurities from the production process (limits have been set by ETAD) and as an integral part of the chromophore. The latter concerns phthalocyanine dyes, which are still widely used especially for blue and turquoise shades (substitutes have not yet been found) (see also Section 2.7.8.1)
Aromatic amines	
Unfixed colourant	Fixation rate can be poor [(1)] (see also discussion in Section 2.7.8). Efforts have been made to increase the level of fixation. Some reactive dyes can reach >95 % of fixation even for cellulosic fibres (see Sections 4.6.10 and 4.6.11 for recent developments)
Effluent contamination by dispersants and additives already in the dye	
Notes: [(1)] [77, EURATEX, 2000] Fixation degree for: - cotton batch dyeing: 55 - 80 % - wool batch dyeing: 90 - 97 % - printing (general): 60 %	

Table 9.9: Overview of the ecological properties of reactive dyes

9.9 Sulphur dyes

Applicability

Sulphur dyes are mainly used for cotton and viscose substrates. They may also be used for dyeing blends of cellulose and synthetic fibres, including polyamides and polyesters. They are occasionally used for dyeing silk. Apart from black shades, sulphur dyes play almost no part in textile printing.

Properties

Bleach and wash fastness properties are very good, while light fastness varies from moderate to good. Although they encompass a broad shade range, sulphur dyes are mostly used for dark shades because lighter shades have poor resistance to light and laundering. Sulphur dyes tend to be dull compared with other dye classes.

Chemical characteristics and general application conditions

Sulphur dyes are made up of high molecular weight compounds, obtained by reaction of sulphur or sulphides with amines and phenols. Many colourants exist that contain sulphur in their molecule, but only dyestuffs which become soluble in water after reaction with sodium sulphide under alkaline conditions can be called sulphur dyes.

The exact chemical structure is not always known because these are mixtures of molecules of a high level of complexity. Amino derivatives, nitrobenzenes, nitro and aminobiphenyls, substituded phenols, substituted naphhalenes, condensed aromatic compounds, indophenols, azines, oxazine, thiazol, azine and thiazine rings can be part of these compounds. Sulphur dyes contain sulphur both as an integral part of the chromophore and in polysulphide side chains.

As has already been mentioned, sulphur dyes are insoluble in water, but after reduction under alkaline conditions they are converted into the leuco form, which is water-soluble and has high affinity for the fibre. After absorption into the fibre they are oxidised and converted to the original insoluble state.

Sulphur dyes are available in various modifications, which are classified under the following names:

- sulphur dyes - available as amorphous powders or dispersible pigments. Amorphous powders are insoluble or partially soluble in water and are brought into solution by boiling with sodium sulphide and water. Dispersible pigments can be used in this form for pad dyeing in presence of a dispersing agent. They can contain a certain amount of reducing agent already in the formulation and in this case are called "partly reduced pigments".
- leuco-sulphur dyes (ready-for-use dyes) - available in liquid form and already contain the reducing agent required for dyeing. Therefore they must simply be diluted with water before application. Low-sulphide types are also available on the market
- water-soluble sulphur dyes - available in the form of Bunte salts (Col-S-SO_3Na) obtained by treating the dye in its insoluble form (Col-S-S-Col) with sodium hydrosulphite. They can be dissolved in hot water, but they do not have affinity for the fibre. The addition of alkali and reducing agent makes them substantive for the fibre.

Sodium sulphide and sodium hydrogensulphyde are generally employed as reducing agents to bring into solution the dye (unless ready-for-use sulphur dyes are applied). Binary systems made of glucose and sodium dithionite (hydrosulphite) or thiourea dioxide are also used as alternative reducing agents.

In all processes the dye is finally fixed on the substrate by oxidation. Nowadays, hydrogen peroxide or halogen-containing compounds such as bromate, iodate and chlorite are the most commonly used oxidising agents.

Apart from the above-mentioned reducing and oxidising agents, additional chemicals and auxiliaries required when dyeing with sulphur dyes are:

- alkali (mainly caustic soda)
- salt (sodium chloride and sulphate)
- dispersing agents: usually they are naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensates, ligninsulphonates and sulphonated oils
- complexing agents: EDTA and polyphosphates are used in some cases to prevent negative effects due to the presence of alkaline-earth ions.

Environmental issues

The environmental properties of sulphur dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.10 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	Most sulphur dyes are water-insoluble after oxidation and therefore they can largely be eliminated by adsorption on the activated sludge in the waste water treatment plant
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	
Heavy metals	
Aromatic amines	
Unfixed colourant	Degree of fixation ranges between 60 and 90 % in continuous dyeing and 65 - 95 % in printing [77, EURATEX, 2000]
Effluent contamination by additives in the dye formulation	Poorly biodegradable dispersants are present. New formaldehyde condensation products with higher elimination (>70 %) are already available (see Section 4.6.3)

Table 9.10: Overview of the ecological properties of sulphur dyes

9.10 Vat dyes

Applicability

Vat dyes are used most often in dyeing and printing of cotton and cellulose fibres. They can also be applied for dyeing polyamide and polyester blends with cellulose fibres.

Properties

Vat dyes have excellent fastness properties when properly selected and are often used for fabrics that will be subjected to severe washing and bleaching conditions (towelling, industrial and military uniforms, etc.). The range of colours is wide, but shades are generally dull.

Chemical characteristics and general application conditions

From a chemical point of view, vat dyes can be distinguished into two groups: indigoid vat dyes and anthraquinoid dyes. Indigo dyes are almost exclusively used for dyeing warp yarn in the production of blue denim.

Like sulphur dyes, vat dyes are normally insoluble in water, but they become water-soluble and substantive for the fibre after reduction in alkaline conditions (vatting). They are then converted again to the original insoluble form by oxidation and in this way they remain fixed into the fibre.

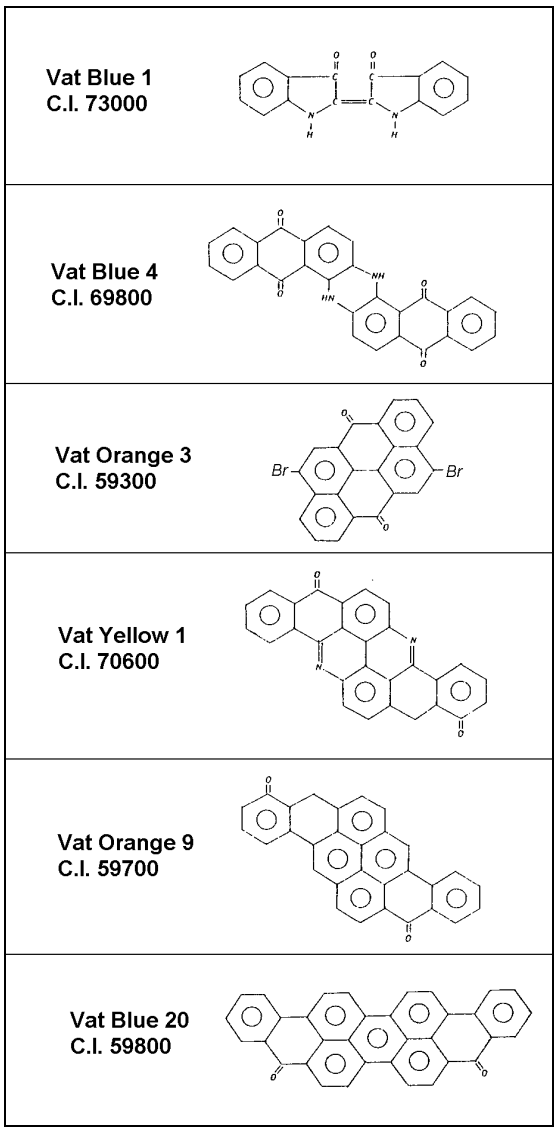


Figure 9.11: Examples of typical vat dyes

Vat dyes are preparations that basically consist of a vattable coloured pigment and a dispersing agent (mainly formaldehyde condensation products and ligninsulphonates). They are generally supplied in powder, granules and paste form.

A wide range of different techniques are used in colouring processes with vat dyes. Nevertheless, all processes involve three steps:

- vatting
- oxidation
- aftertreatment.

The step in which the reduction of the dyestuff into its leuco-form takes place is called *vatting*. Vat dyes are generally more difficult to reduce than sulphur dyes. Various reducing agents are used. Sodium dithionite (hydrosulphite) is still the most widely employed although it has some limits. Sodium dithionite is consumed by reduction of the dye and also by reaction with atmospheric oxygen, therefore an excess of reducing agent has to be used and various techniques have been proposed to reduce these losses (see also Section 4.6.6). In addition sodium dithionite cannot be used for high temperature or pad-steam dyeing processes because over-reduction can occur with sensitive dyes. In these application conditions and also for printing, sulphoxylic acid derivatives are normally preferred.

Thiourea dioxide is also sometimes used as a reducing agent, but a risk of over-reduction exists as its reduction potential is much higher than that of hydrosulphite. Furthermore the oxidation products of thiourea dioxide contribute to nitrogen and sulphur contamination of waste water.

Following increasing environmental pressures, biodegradable sulphur-free organic reducing agents such as hydroxyacetone are now available. Their reducing effect, however, is weaker than that of hydrosulphite, so they cannot replace it in all applications. Nevertheless hydroxyacetone can be used in combination with hydrosulphite, thus reducing to a certain extent the sulphite load in the effluent.

After absorption by the fibre, the dye in its soluble leuco form is converted to the original pigment by *oxidation*. This process is carried out in the course of wet treatment (washing) by addition of oxidants such as hydrogen peroxide, perborate or 3-nitrobenzenesulphonic acid to the liquor.

The final step consists in *after-treating* the material in weakly alkaline liquor with a detergent at boiling temperature. This soap treatment is not only aimed at removing pigment particles, but also allows the crystallisation of amorphous dye particles, which gives the material the final shade and the fastness properties typical of vat dyes.

Vat dyeing conditions can vary widely in terms of temperature and the amount of salt and alkali required, depending on the nature of the dye applied. Vat dyes are therefore divided into the following groups, according to their affinity for the fibre and the amount of alkali required for dyeing:

- IK dyes (I = Indanthren, K = cold) have low affinity, they are dyed at 20 – 30 ºC and require little alkali and salt to increase dye absorption
- IW dyes (W = warm) have higher affinity, they are dyed at 40 – 45 ºC with more alkali and little or no salt
- IN dyes (N = normal) are highly substantive and applied at 60 ºC and require much alkali, but no addition of salt.

The following *chemicals and auxiliaries* may be found in *dyeing* processes:

- sodium dithionite, thiourea dioxide and sulphoxilic acid derivatives as reducing agents
- caustic soda
- sodium sulphate
- polyacrylates and alginates as anti-migration agents in padding processes
- formaldehyde condensation products with naphthalenesulphonic acid and ligninsulphonates as dispersing agents
- surfactants (including ethoxylated fatty amines) and other components such as betaines, polyalkylenamines, polyvinylpyrrolidone as levelling agents
- hydrogen peroxide, perborate, 3-nitrobenzenesulphonic acid as oxidants
- soap.

The following *chemicals and auxiliaries* may be found in *printing* processes:

- thickening agents (starch esters with seed flour derivatives)
- reducing agents: various chemicals are used depending on the printing method (all-in or two-phase process), dye selected and steaming conditions. Sulphoxylic acid derivatives are the most common, but hydrosulphite can also be used (in the two-phase process when very short steaming time is required)
- alkali: potassium carbonate, sodium carbonate, sodium hydroxide
- oxidising agents (the same used for dyeing)
- soap.

Environmental issues

The environmental properties of vat dyes are assessed under the following parameters. Note, however, that Table 9.11 does not consider the environmental issues related to chemicals and auxiliaries employed in the dyeing process because these issues are dealt with in a specific annex.

Parameters of concern	Comments
Bio-eliminability	Vat dyes can be regarded as highly eliminable due to the fact that they are water-insoluble and therefore largely adsorbed on the activated sludge in the waste water treatment plant.
Organic halogens (AOX)	
Eco-toxicity	Since they are sparingly soluble they are not bio-available [64, BASF, 1994]
Heavy metals	Vat dyes contain heavy metal impurities (Cu, Fe, Mn, Ba and Pb) due to their production process (in some cases it is still difficult to keep these limits below the ETAD standards) [64, BASF, 1994]
Aromatic amines	
Unfixed colourant	Vat dyes show high exhaustion levels (70 - 95 % in continuous dyeing processes and 70 - 80 % in printing)
Effluent contamination by additives in the dye formulation	Dispersants are present in the dye formulation. As they are water-soluble and poorly degradable, they are found in the waste water. New formaldehyde condensation products with higher elimination (>70 %) are already available and more readily eliminable substitutes are being developed [186, Ullmann's, 2000] (see Section 4.6.3)

Table 9.11: Overview of the ecological properties of vat dyes

9.11 Pigments

Pigments are widely used in printing processes (pigment printing).

Pigments are insoluble in water and organic solvents. Organic pigments are for a large part derived from benzoids. Inorganic pigments are derivatives of metals such as titanium, zinc, barium, lead, iron, molybdenum, antimony, zirconium, calcium, aluminium, magnesium, cadmium or chromium.

10 ANNEX III WET PROCESSES: MACHINERY AND TECHNIQUES

10.1 Loose fibre

10.1.1 Autoclave

Various types of machines are used for processing fibres in loose form. These include conical pan machines, pear-shaped machines and radial flow machines. They are used for all wet operations, that is, pretreatment, dyeing, application of finishing agents and washing.

In conical pan machines (Figure 10.1) the fibre is packed into a removable fibre carrier, which is located onto a central spigot in the base of the vessel. Liquor circulation is provided, via this connection, by an external pump. Associated pipework allows liquor to be circulated either from the base of the pack or from the top.

Pear-shapes machines have a removable perforated base plate through which liquor is circulated via an impeller, returning to the dyeing vessel via a weir. Fibre is loaded directly into these machines and a further perforated plate is positioned on top. Liquor circulation packs the fibre into the base of the machine between the two plates. To unload the machine both plates are removed by crane and the fibre manually removed.

Radial flow machines are characterised by a fibre carrier, equipped with a central perforated column from which liquor flows across the pack to the perforated walls of the carrier.

Loose fibre is typically packed into these machines manually. Capacity varies between 200 - 300 kg, with a working volume equivalent to between 7 and 10 litres per kg fibre. The low packing density in these machines allows liquor to circulate freely through the fibre pack at modest pressures, thus minimising mechanical damage to the fibre while ensuring level dyeing.

The bath is heated by closed steam coils in the base of the machine. In many cases the level of automation on these machines is low and temperature may be controlled manually with a simple steam valve. In other cases electro/pneumatic programmers or logic controllers may be installed to regulate time / temperature and to control the direction of liquor circulation.

Autoclaves can be equipped for operation at higher pressure (this is not the case when they are used for dyeing wool fibres).

Autoclaves of all designs may be fitted with an external holding tank, capable of accommodating at least the volume of the dyeing vessel. Such tanks are used to facilitate re-use of liquors in more than one dyeing. Occasionally more than one dyeing vessel may be connected to a common tank, allowing liquor to be shared between vessels.

The liquor ratio for loose fibre can vary between 1:4 to 1:12, depending on the type of machine, level of loading, type of fibre, etc. [32, ENco, 2001]

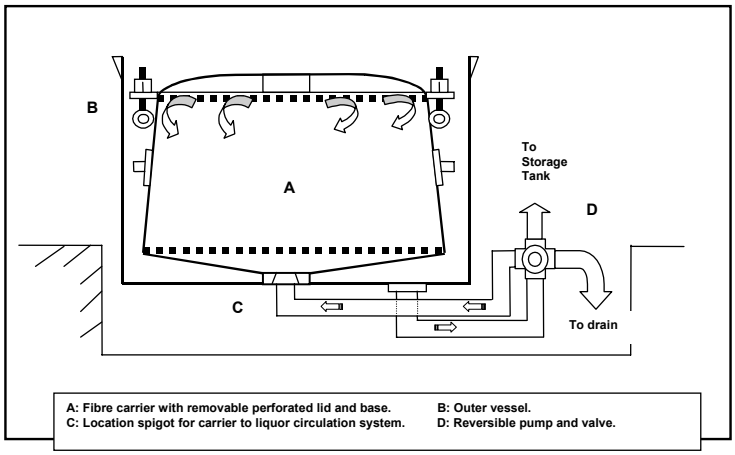


Figure 10.1: Schematic layout of a conical pan loose fibre dyeing machine [32, ENco, 2001]

10.2 Yarn

Yarn can be processed either in hank form or in package. Different machines are used depending on the method chosen. They are used for all wet operations, that is, pretreatment, dyeing, application of finishing agents and washing.

10.2.1 Hank dyeing machines

Hank dyeing machines are mostly of the single stick (Hussong) design, in which hanks are hung from the underside of the dyeing vessel lid on removable sticks. (Figure 10.2) The lid is lowered vertically onto the dyeing vessel, which consists of a simple box with a perforated false bottom. Liquor is circulated by a reversible impeller, located vertically in a weir chamber at one end of the machine. Heating is typically by closed steam coils beneath the false bottom and on smaller machines by live steam injection. Temperature control is provided by electro-mechanical or programmable logic controllers. These devices may also control/time the timing of chemical and dye additions and any required cooling cycles. Machine capacities vary from 10 kg sample machines to 1000 kg machines. These larger machines may be coupled together in pairs with interconnecting pipework in such a way that yarn loads of up to 4000 kg can be dyed while still retaining the flexibility to dye individual 1000 kg lots.

Variations of this design may utilise a horizontal circulation impeller passing through a sealing gland at the base of the weir chamber. Such machines invariably have a concave bottom, which is said to improve circulation and reduce fibre to liquor ratio by a small margin. [32, ENco, 2001]

Liquor ratios from 1:15 to 1:25 are typical for these machines.

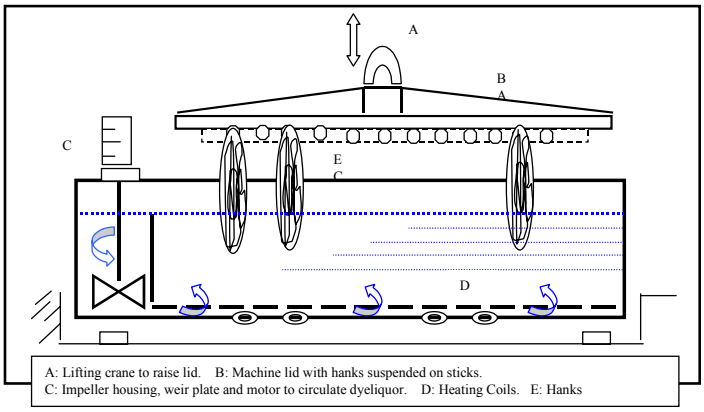


Figure 10.2: Schematic diagram of a Hussong type hank dying machine [32, ENco, 2001]

10.2.2 Package dyeing machines

Three basic types of machine may be used for package dyeing wool yarns: horizontal or vertical spindle machines or tube type machines.

Horizontal spindle machines may be rectangular in design, similar to hank dyeing machines, but modified to take frames, onto which yarn packages are inserted horizontally, or alternatively may be a horizontal autoclave into which is wheeled the carrier containing the yarn packages. Both types operate with high flow rate pumps, which are necessary to give good circulation of the dye liquor. These machines are usually used for bulky yarns, which are wound onto soft packages, again to increase dye liquor penetration.

Vertical spindle machines are the most commonly used (see Figure 10.3). The packages may be press packed onto vertical carrier spindles to increase payload, assist in dye liquor circulation and minimise liquor to fibre ratio.

Tube type machines consist of a number of vertical or horizontal tubes into which package carriers are inserted, the tubes forming individual dyeing vessels linked by common pipework and circulation pumps. These machines are more flexible than the above types because individual tubes can be blanked off to vary the overall load capacity of the machine.

Liquor ratios employed in package dyeing are close to 1:12 (typically from 1:8 to 1:15). Machines with capacities of up to 500 kg are used in dyeing carpet yarns, with the facility to link two or more machine together when dyeing larger single batches. [32, ENco, 2001]

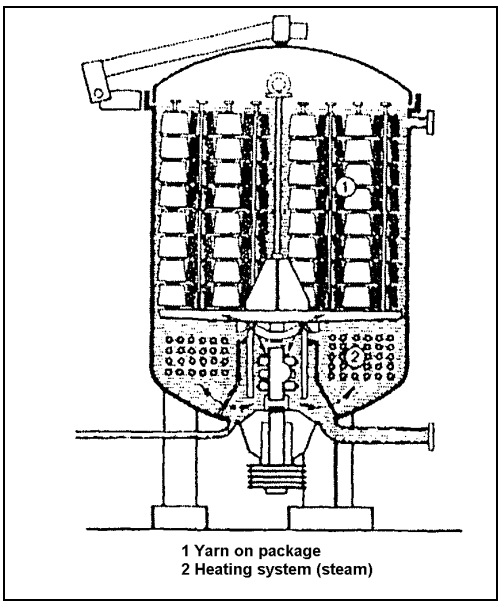


Figure 10.3: Schematic layout of a package dyeing machine
[186, Ullmann's, 2000]

10.3 Fabric in rope form

Wet treatments on fabrics in rope form can be carried out both in batch and in continuous processes.

10.3.1 Batch processes

10.3.1.1 Winch beck

The common element in all winch beck machines is the winch mechanism used to move the fabric. The winch draws the fabric via a guide roller out of the bath and returns it in folds into the bath. In the conventional winch beck (see Figure 10.4), the bath stands still, while the fabric is kept in circulation by a reel positioned in the upper part of the machine. In modern winches both the bath and the fabric are kept in circulation, which improves homogenisation and exchange of the liquor with the fabric.

Greige goods are loaded into the winch either in rope form or in open width, which means that the winches must be 5 - 6 meters in width. The ends of the fabric piece to be dyed are sewn together to form endless loops over the rotating boom (winch).

Winch becks are primarily machines for dyeing, but for practical reasons both preparation and dyeing are normally carried out in the same machine.

These machines are essentially operated at atmospheric pressure although the development of synthetic fibres has led to the production of pressurised machines (HT machines may reach 130 – 140 ºC).

Winch beck is a very versatile machine and it can be used for all types of fabric. It is a very common technique for dyeing carpets (they are usually dyed in full width).

Typical bath ratios vary from 1:15 to 1:40 (typically 1:30 in the carpet sector) [171, GuT, 2001], which makes this technique fairly expensive due to high water and energy consumption. However, recent technological developments have been made to improve its environmental performance (see Section 4.6.20)

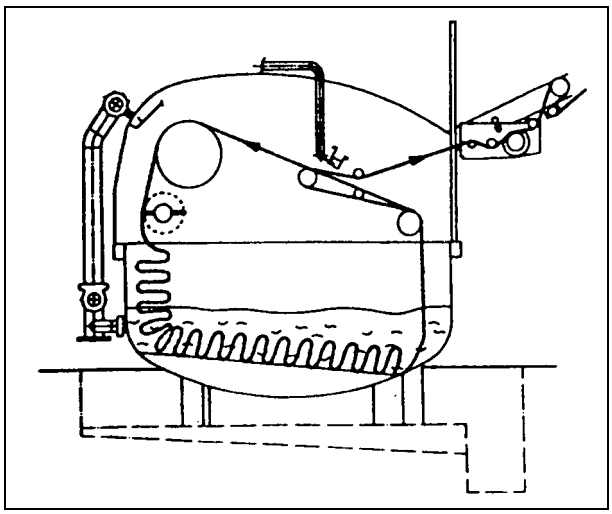


Figure 10.4: Schematic representation of a winch beck dyeing machine [186, Ullmann's, 2000]

10.3.1.2 Jet

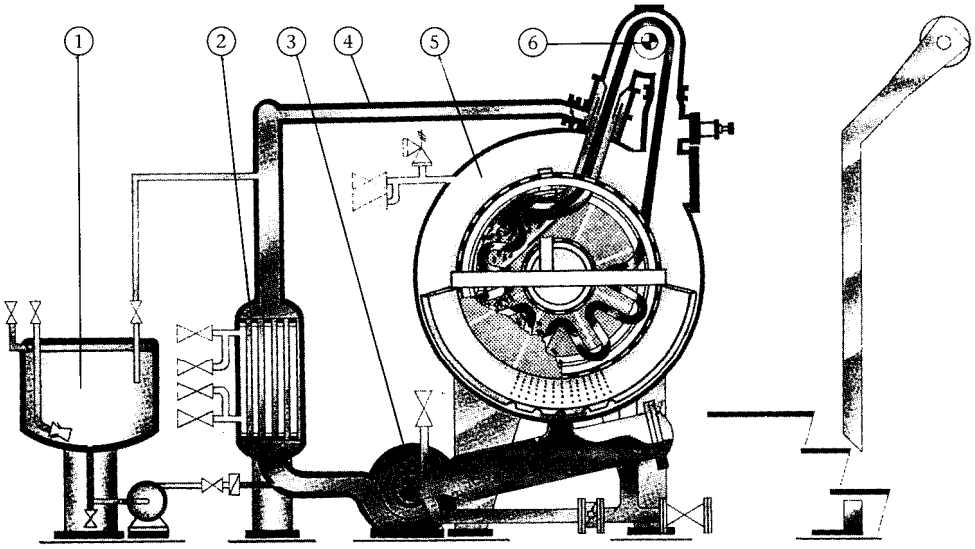
Jet machines (see Figure 10.5) have been designed with the aim of eliminating some of the problems associated with the use of winch machines.

The reel is eliminated and the fabric is placed in a closed tubular system. A jet of dye liquor is supplied through a venturi to transport the fabric through the tube. Turbulence created by the jet aids in dye penetration and prevents the fabric from touching the walls of the tube.

Since the fabric is frequently exposed to high liquor concentrations within the transport tube, relatively little dye bath is needed in the bottom of the vessel: just enough to ensure smooth movement from rear to front. Advantages of this machine are therefore low consumption of water and short treatment time (e.g. short dyeing time). Typical liquor ratios vary between 1:4 and 1:20, ranging from 1:4 to 1:10 for fabric and from 1:6 to 1:20 for carpet (lower values apply to synthetic fibres while higher values are typical for cotton) [171, GuT, 2001].

Jets can usually be operated at high temperatures, which makes them very suitable for dyeing polyester fibres. A disadvantage, however, is the high mechanical stress on the textile, caused by the speed difference between the bath and the fabric. For this reason jets are not suitable for some delicate fabrics.

Depending on the shape of the fabric storage area (long shape machine or J-box compact machine), the type of nozzle and its position (above or below the level of the bath) various types of jets exist. Overflow, soft-flow and airflow dyeing machines can be regarded as developments of the conventional jet. The main features of these machines are reported in the following sections, while the latest developments in this dyeing technology are further described in Section 4.6.21.



1 Dyestuffs and auxiliaries feeding container
2 Heat exchanger
3 Pump for the circulation of the liquor
4 High pressure pipework
5 Dyeing drum
6 Winch

Figure 10.5: Schematic representation of a jet dyeing machine [186, Ullmann's, 2000]

10.3.1.3 Overflow

Overflows (see Figure 10.6) have been designed for delicate knitted and woven fabrics made of natural and synthetic fibres. They are also found in the carpet sector.

The main difference between jet and overflows machines remains in the fact that in jet machines the fabric is transported by the bath flowing at high speed through the nozzle, while with overflows the fabric is transported by the gravitational force of the liquor overflow.

A winch (usually not motor driven) is located in the upper part of the machine and the fabric hangs over it. A longer length of textile hangs from the exit side of the winch than from the inlet side. Gravitational forces pull the longer length of textile downward more strongly than the shorter. The fabric is therefore soaked in the bath without any tension (transportation is very gentle).

Different designs are available on the market and some of them can operate under pressure and consequently at higher temperatures.

Typical liquor ratios for overflows range between 1:12 and 1:20.

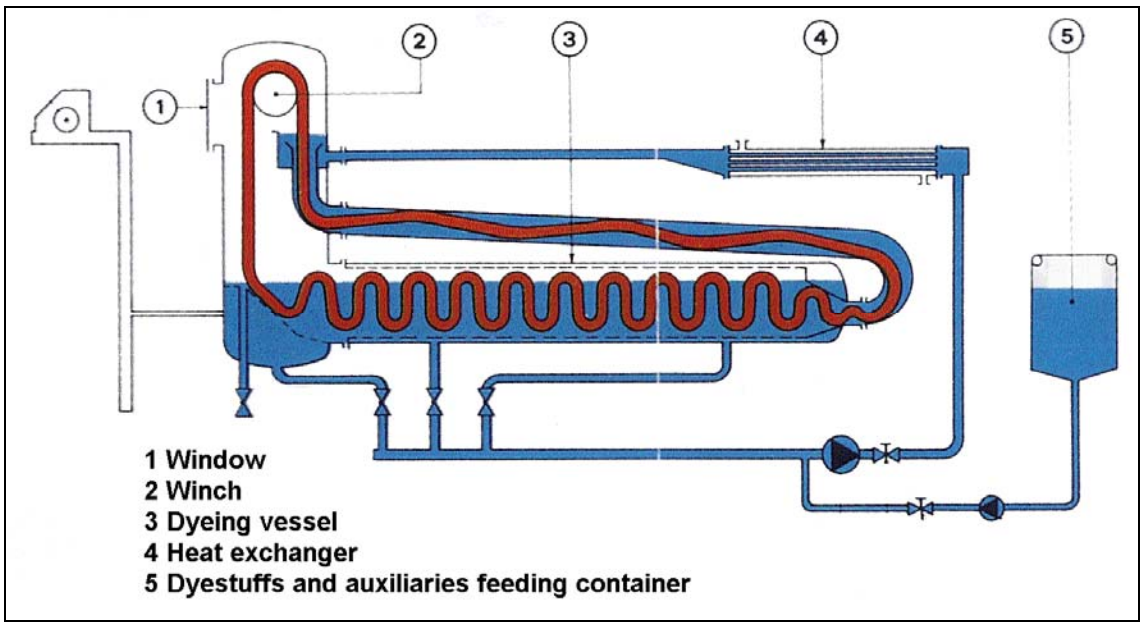


Figure 10.6: Schematic representation of an overflow dyeing machine [69, Corbani, 1994]

10.3.1.4 Soft-flow

The so-called "soft-flow" machines use the same transport tube principle as overflow machines where the fabric is transported in a stream of dye liquor. However, while in overflow machines the reel is not motor driven, in soft-flow equipment the reel and the jet work in constant harmony to remove the fabric from the front of the storage area, expose it briefly to a high concentration of liquor within the transport tube, then return it to the rear of the vessel. The soft flow machines are more gentle on the fabric than conventional jet overflow machines.

10.3.1.5 Airflow

The difference between air jet (see Figure 10.7) and jet machines is that in the former an air jet instead of a water jet keeps the fabric in circulation. The fabric passes into the storage area which contains a very small amount of free liquor. As a result, a reduction in water, energy and chemicals consumption can be achieved.

Because of the short liquor ratios achievable (from 1:2 to 1:5) the dye must be highly water-soluble.

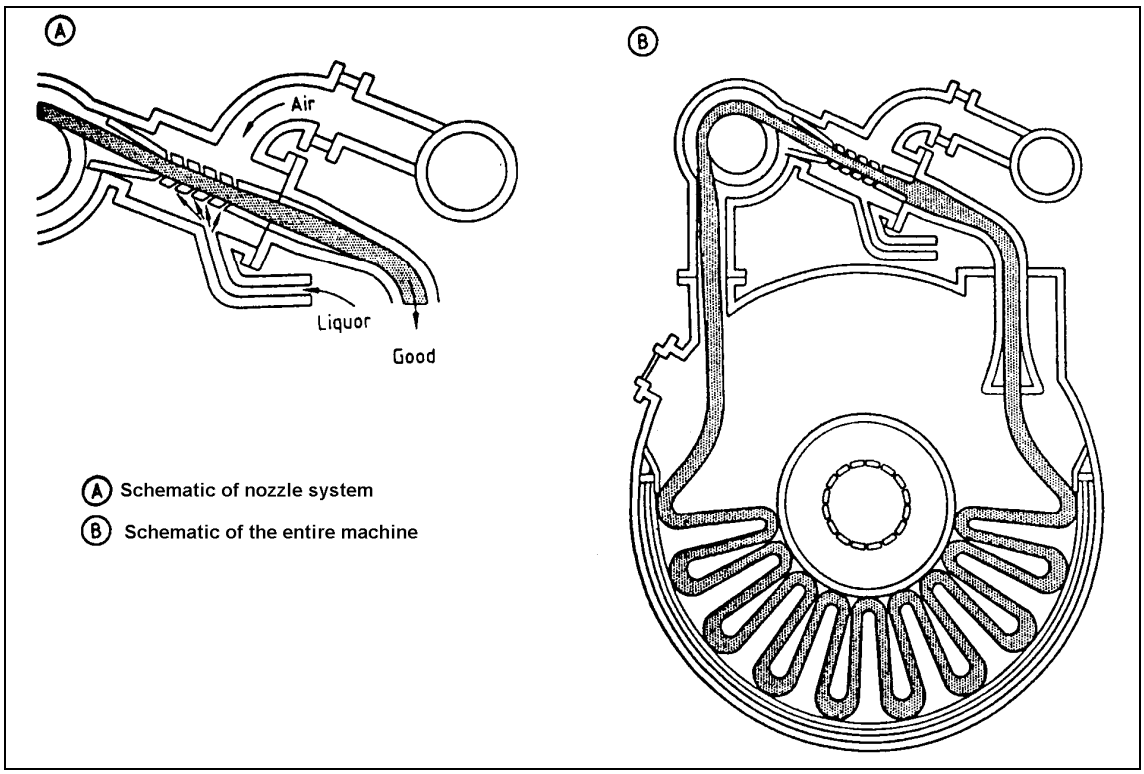


Figure 10.7: Schematic representation of jet dyeing machine
[186, Ullmann's, 2000]

10.3.2 Continuous processes

Machines for treatment in continuous processes of fabrics in rope form are essentially composed of the following parts:

- a padding device for impregnating the fabric in rope form
- a storage area for the fixation of the chemicals applied
- a washing machine for fabric in rope form.

The padding device is composed of a long basin equipped with two or three rotating rollers at the inlet and another two at the outlet. The basin contains a concentrated solution of the chemicals and auxiliaries that have to be applied (desizing agents, bleaching agents, etc.). The fabric is pressed by the rotating rollers at the inlet in order to obtain a homogeneous absorption of the chemicals and the elimination of air. The other two rollers only squeeze the fabric. After squeezing, the fabric retains only a relatively low amount of bath. As a result high concentrations of the chemicals are needed, moreover the solutions must be adequately stabilised to avoid unwanted oxidation reactions, etc.

The storage area (also called reaction chamber) can have different shapes: one typical model is the J-Box. The J-Box is filled to 1/3 of its capacity with the treatment bath.

The main advantage of this technique is the high production capacity. On the other hand there is the risk of longitudinal creases, which can negatively affect the dyeing process. As a result this technique is mainly applied for white end-products for pretreatment operations (e.g. bleaching).

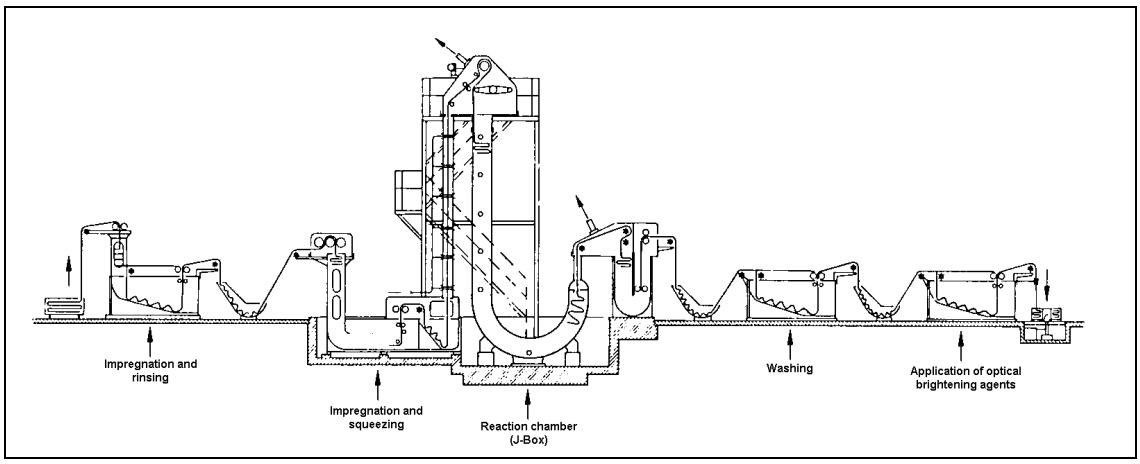


Figure 10.8: Example of continuous process for knitted fabric in rope form [69, Corbani, 1994]

10.4 Fabric in open-width

10.4.1 Batch processes

10.4.1.1 Beam

The fabric is wound in open-width on a perforated cylinder called a beam (see Figure 10.9). The fabric is stationary and the bath is pumped through the beam. The direction of the flow is normally from the inside to the outside of the roll of textile.

The ends of the beam are covered with metal sheets before the fabric is wound on, to prevent a short circuit of the liquor.

Beams can operate both under pressure and at atmospheric pressure.

These machines are suitable for pretreatment operations like scouring and bleaching and also for dyeing of lightweight, wide and delicate goods. One disadvantage is represented by the risk of non-homogeneous penetration of chemicals and auxiliaries used for the treatment.

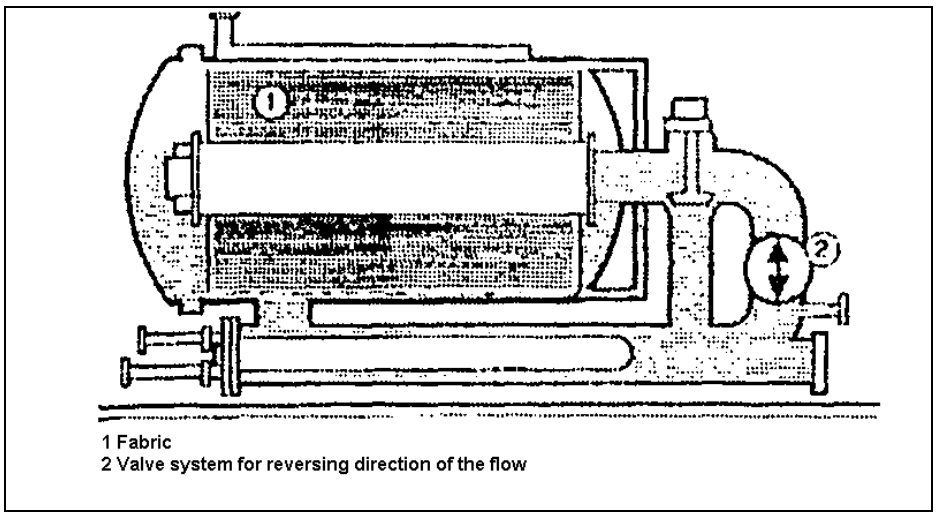


Figure 10.9: Schematic representation of a beam dyeing machine [18, VITO, 1998]

10.4.1.2 Jigger

A jigger (see Figure 10.10) is composed of a trapezoidal tub containing the bath and two rolls on which the fabric is alternatively wound. In this type of machine the bath is stationary while the fabric is in motion. The fabric, initially wound on the first roll, flows through the bath and then is wound on the other one; the rotation is then reversed and the cycle continues. The fabric is led in its path by a few small guide rollers.

HT jiggers are also produced, allowing treatments at temperatures above 100 ºC. This type of machine is used not only for dyeing, but also for various wet treatments on fabrics in full width.

The main disadvantage of this system is the risk of non-homogeneity between the initial and final part of the roll. This is due to variations in feed speed and tension of the fabric, or temperature and chemicals concentration in the bath during the period of the treatment. However, in modern jiggers tension of the fabric is kept constant during the whole process, thanks to special devices.

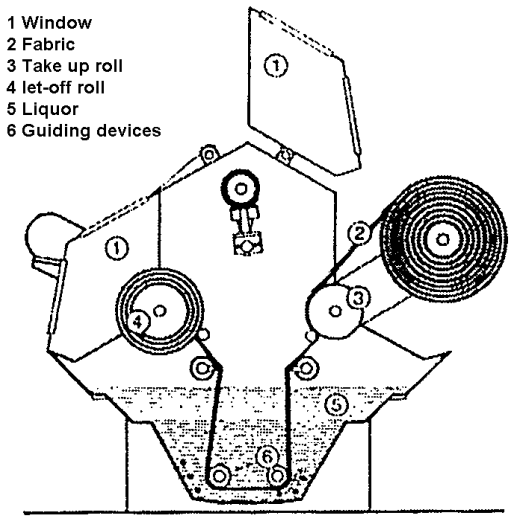


Figure 10.10: Schematic representation of a jigger
[18, VITO, 1998]

10.4.2 Semi-continuous and continuous processes

Some of the most widely used continuous and semi-continuous processes are:

- pad-batch
- pad-roll
- pad-jig
- pad-steam
- pad-dry
- thermosol.

They are briefly described in the following sections.

Typical treatment steps in both semi-continuous and continuous processes are:

- application of the dye or finishing agent either by impregnation (using a padding device) or by means of other types of application systems (see Figure 10.12)
- storage/fixation, which can be carried out in different ways depending on the process applied (e.g. dry heat, steam)
- washing in continuous mode in open width.

Padding machines (foulards) are used to apply dyestuffs or other chemicals onto the fabric in open-width form. The fabric passes through the pad trough where it picks up the liquor. After leaving the pad trough, the fabric is squeezed between rubber rolls. The amount of liquor picked up depends mainly on the pressure produced by the two rolls, the speed at which the fabric is transported and the type of substrate. The level in the trough is automatically maintained to compensate for liquor picked up by the fabric. The liquor is kept in circulation to avoid differences in temperature and/or concentration.

Different designs of foulards exist: some examples are shown in Figure 10.11.

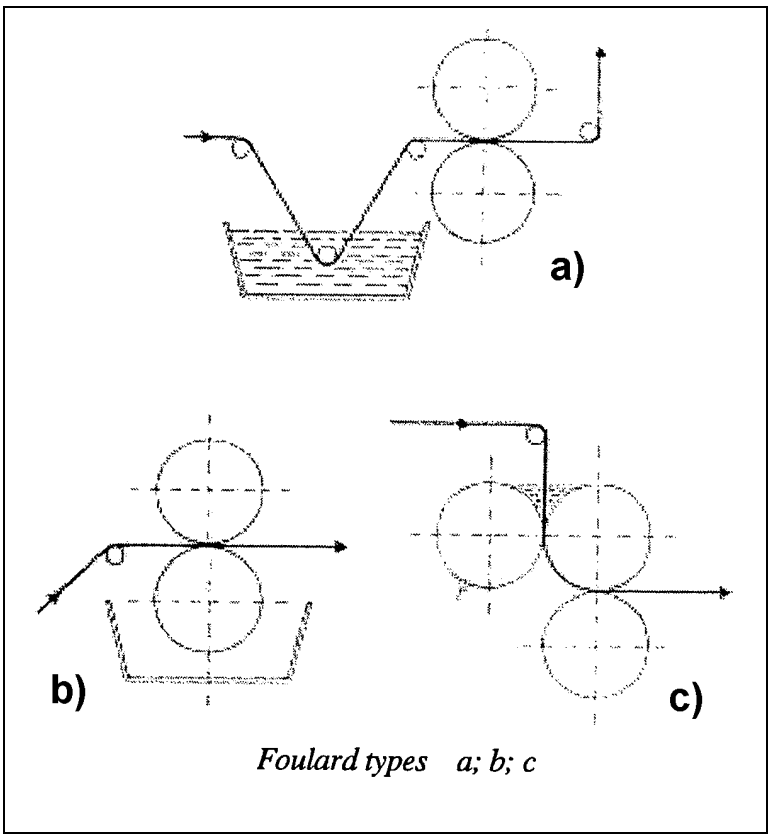


Figure 10.11: Foulard types
[18, VITO, 1998]

Padding is the most common application technique in textile finishing, but other application systems (see figure below) are more common in the carpet industry. Due to their higher ecological performance, some of them are increasingly used in the textile finishing sector.

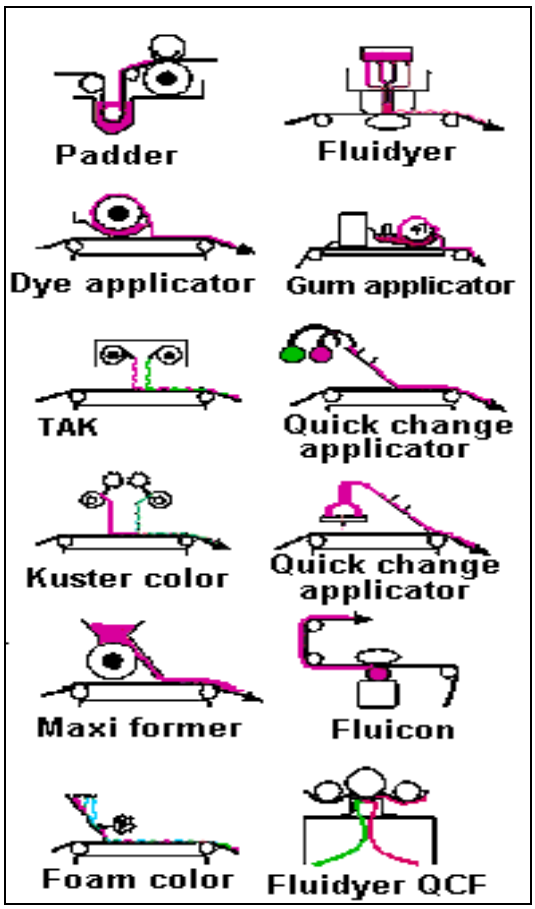


Figure 10.12: Illustration of some of the most important dye/finish applicators [211, Kuster, 2001]

10.4.2.1 Pad-batch process (semi-continuous)

This process includes an impregnation step on a padding machine.

After being squeezed, the fabric is wound onto a roll and stored at room temperature. The roll is kept in slow rotation until the desired chemical processes (e.g. fixation of the dyestuffs, etc.) are complete. At the end the fabric is washed in an open-width washing machine.

This process is commonly used for pretreatment (e.g. desizing) and dyeing (mainly with direct and reactive dyes). It is characterised by low water and energy consumption (about 50 – 80 % less than conventional systems) and good repeatability.

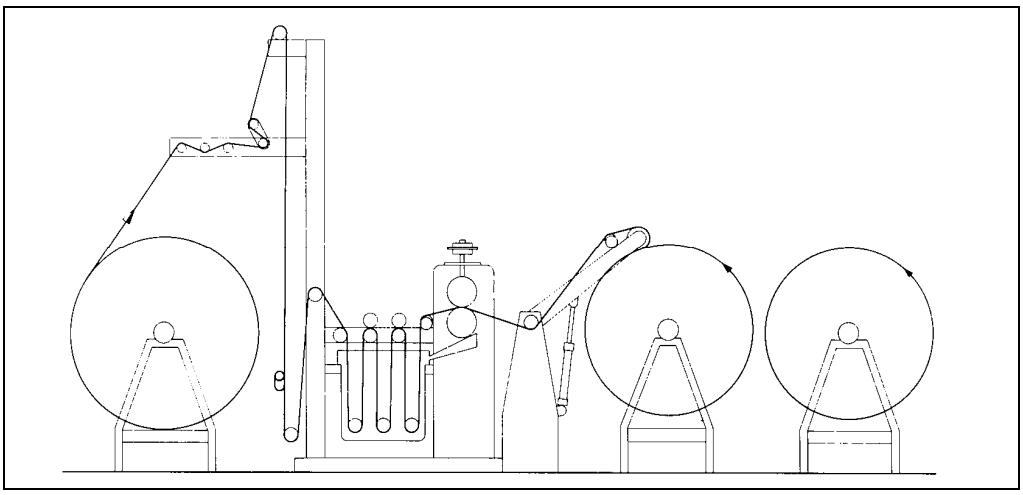


Figure 10.13: Schematic layout of a pad-batch plant
[69, Corbani, 1994]

10.4.2.2 Pad-roll process (semi-continuous)

This process is similar to pad-batch, but in this case the fabric, after padding, passes through an infrared oven. It is then rolled and kept in slow rotation in a hot steam chamber until fixation, or other chemical processes are complete. The fabric is then washed in an open-width washing machine.

10.4.2.3 Pad-jig process (semi-continuous)

This process is generally used as a dyeing technique, mainly used for heavy weight fabrics with direct and reactive dyes.

In this process the fabric passes through a padding machine where it is impregnated with the dyeing bath, then the dyestuff is fixed on a jigger.

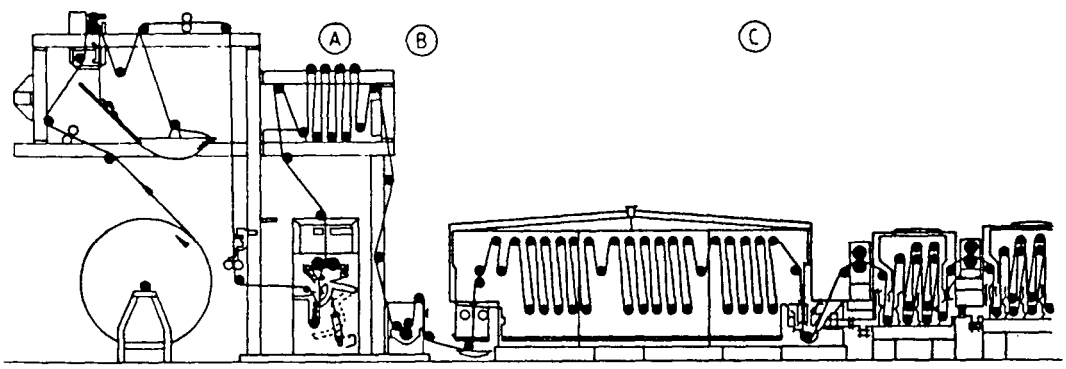
Sometimes the fabric can be dried in a hot-flue drier after padding, before entering the jigger.

The application of the dyestuff by padding allows for homogeneous dyeing and time saving when compared to traditional jigger dyeing processes.

10.4.2.4 Pad-steam process (continuous)

This technique is mainly used for scouring woven fabric and dyeing. It is particularly suitable for the application of direct, vat, sulphur and reactive dyestuffs.

It includes the following steps:
- impregnation by padding
- steaming (at about 100 ºC)
- additional impregnation of the fabric with developing agents (e.g. reducing agents in vat or sulphur dyeing)
- washing and rinsing.



A) Padding of liquor (Bicoflex foulard) and air passage
B) Kiss padding of chemicals
C) Steaming and aftertreatment

Figure 10.14: Schematic representation of a pad-steam plant (wet steam) for dyeing with vat dyes [186, Ullmann's, 2000]

10.4.2.5 Pad-dry process (continuous)

This process includes the following steps:
- impregnation by padding
- intermediate drying (optional)
- fixation in hot-flue
- washing.

10.4.2.6 Thermosol process (continuous)

This process is specific for dyeing with disperse dyestuffs polyester or cotton/polyester blends.

The process includes the following steps:
- impregnation in the dyeing liquor
- pre-drying in an infrared oven
- drying in hot-flue
- passage through a stenter frame for thermal fixation at 200 ºC of the disperse dyes to the PES.

An alkaline reductive aftertreatment is then carried out or, in the case of cotton/polyester blends, the second dye is developed according to the procedure typical of its class, using in general pad-steam, pad-jig or pad-batch processes.

11 ANNEX IV: TYPICAL RECIPES (WITH SOME ASSOCIATED EMISSION FACTOR) IN THE TEXTILE SECTOR

The following information is based on [179, UBA, 2001] with reference to:
[7, UBA, 1994]
Schönberger, H.; Kaps, U.
Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie
UBA-Texte 3/94 (1994)

11.1 Pretreatment

11.1.1 Cotton and cotton blends

WOVEN FABRIC

Enzymatic desizing

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Enzyme	5	
Complexing agent	1	
Surfactant	1 - 8	For discontinuous processes, e.g. desizing in a winch with liquor ratio of 1:20, up to 30 g Telquel/kg textile substrate are applied
Water consumption (l/kg textile substrate)	4 - 6	

Table 1: Standard recipe for enzymatic desizing of woven fabric consisting of CO and CO blends

Removal of water-insoluble sizing agents by cold oxidative desizing

It is a semi-continuous process. The liquor for oxidative desizing is added at room temperature in a padder with a pick-up of 70 – 80 %. Reaction takes place with a retention time of 16 - 24 h (max. 72 h). The fabric is then thoroughly rinsed.

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
NaOH (100 %)	10 - 20		Usually applied as 33 % or 50 % solution
H_2O_2 (100 %)	15 - 25		Usually applied as 33 % or 50 % solution
Surfactants	1.5 - 3		As surfactants a mixture of non-ionic (about 70 % average, e.g. ethoxylated fatty alcohol) and anionic surfactants (about 30 %, especially alkylsulphonates but also alkyl sulphates and linear alkylbenzene-sulphonates) are applied
Complexing agents	2 - 4		As complexing agents polyacrylates and phosphonates are applied but not EDTA or DTPA
$MgSO_4$ (100 %)	0.15 - 0.3		Usually applied as 40 % solution
Water glass (100 %)	5 - 8		Usually applied as 40 % solution
Na-peroxodisulphate (100 %)	3 - 6		Usually applied as 20 % solution
Water consumption (l/kg textile substrate)	4 – 6 or 8 - 12		4 - 6 l/kg in case of multi-usage of water or high efficient washing compartments; otherwise 8 - 12 l/kg

Table 2: Standard recipe for the desizing of woven fabric consisting of CO and CO blends sized with water-insoluble sizing agents

Removal of water-soluble sizing agents

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
Complexing agent	1	3 – 15	As complexing agents polyacrylates and phosphonates are applied but not EDTA or DTPA
Surfactant	1 – 3	4 – 20	As surfactants a mixture of non-ionic (about 70 % average, e.g. ethoxilated fatty alcohol) and anionic surfactants (about 30 %, especially alkylsulphonates but also alkyl sulphates and linear alkylbenzene-sulphonates) are applied; also to a minor extent alkylether sulphates and alkylethoxy-phosphoric esters. For recovery of sizing agents desizing is carried out without surfactants; but then more washing compartments are needed in order to stay under a residual content of sizing agents of 1.2 %. Very often surfactant formulations already contain defoaming agents (0.1 – 1 g/kg); if not dosage of defoaming agents is needed. Usually polysiloxanes are used (very low dosage) and to a minor extent hydrocarbons (higher dosage) and trialkyl phosphoric esters
Soda or NaOH (100 %)	0 - 3 0 - 2	0 – 3 0 – 2	
Water consumption (l/kg textile substrate)	4 – 6 or 8 - 12	ca. 50 (winch)	4 - 6 l/kg for multi-usage of water otherwise 8 - 12 l/kg; in continuous processes washing water from bleaching and/or scouring is used for desizing

Table 3: Standard recipe for the desizing of woven fabric consisting of CO and CO blends sized with water-soluble sizing agents

Scouring

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
NaOH (100 %)	20 – 80	20 - 80	The quantity depends both on the percentage of cotton in blends and on the applied processes.
Complexing agents	1 – 6	3 - 30	Some suppliers for complexing agents do not recommend more than 2 g/kg for continuous processes. The application of complexing agents is necessary to extract calcium. For this purpose NTA is not efficient enough. Normally a mixture of different complexing agents such as phosphonates, gluconates, polyphosphates, NTA, polyacrylates (in some cases are still in use EDTA and DTPA). The use of complexing agents can be reduced significantly if an acidic treatment is carried out prior to scouring (in Germany this possibility is very seldom practised). In some cases combinations of complexing agents and reducing agents are used.
Surfactant	5 - 6	5 - 30	Some suppliers recommend 2 – 4 g/kg for continuous processes. The composition concerns the one which is given for desizing of water-soluble sizing agents (see Table 3)
Water consumption (l/kg textile substrate)	8 - 10	ca. 50	Rinsing is included for continuous processes the consumption can be lower if water-recycling is practised.

Table 4: Standard recipe for scouring of woven fabric consisting of CO and CO blends

Bleaching

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
H_2O_2 (100 %)	5 - 15	5 – 15	Stabilised by phosphoric acid and organic stabilisers
NaOH (100 %)	4 – 10	4 – 30	At the beginning of the bleaching process the phosphoric acid is neutralised and looses its stabilising effect
Complexing agents [(1)]	0 - 2	0 – 2	For complexing calcium and heavy metal ions the same compounds are used as for scouring; magnesium may not be complexed because it is needed for the stabilisation of H_2O_2
Organic stabiliser [(1)]	0 - 10	0 –20	For the stabilisation of H_2O_2, many products are available which contain complexing agents for calcium and heavy metal ions, such as gluconate, NTA/EDTA/DTPA, polyacrylates and phosphonates; in Germany DTPA is no longer applied and EDTA only to a minor extent
Surfactant	2 - 5	2 – 10	The same compounds are applied as for desizing and scouring (see Tables 3 and 4)
Sodium silicate [(1)]	8 - 20		Sodium silicate acts as pH buffer, alkali supplier, anti-catalyte and stabiliser
Water consumption (l/kg textile substrate)	6 - 12	ca. 50	Rinsing is included

[(1)] The consumption of complexing agents, organic and inorganic (silicate) stabilisers vary in total from 0 – 20g/kg. As for scouring, the consumption can be significantly reduced by acidic pretreatment.

Table 5: Standard recipe for bleaching of woven fabric consisting of CO and CO blends

Mercerisation

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
NaOH (100 %)	200 - 300	
Wetting agent	0 - 10	A wetting agent is only applied in case of dry-in-wet-mercerisation (raw mercerisation). They consist of short chain anionic compounds such as alkylsulphates
Complexing agent	2	Only for raw mercerisation. The same chemicals are used as for scouring (see Table 4)

Table 6: Standard recipe for mercerisation of woven fabric consisting of CO and CO blends

Alkali treatment

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
KOH (100 %) or NaOH (100 %)	200 – 300 60 - 230	
Sandoflex A	60 – 80 ml	The product is a liquid formulation with a concentration of active compounds of 50 %. It consists of sulphuric acid esters, a fatty acid derivate and an alkylsulphonate
Wetting agent	5	

Table 7: Standard recipe for alkali treatment of woven fabric consisting of CO and CO blends

KNIT FABRIC

Pretreatment of knit fabric does not need desizing because sizing agents are not present.

"Light scouring" is applied if bleaching is not needed; i.e. it is applied for fabric to be dyed in dark shades (black, brown, dark marine or turquoise etc.). "Light scouring" is also called "alkali pre-washing"; a precise definition is not available.

Usually bleaching is only applied for full bleach qualities which are not dyed subsequently or which are dyed in light and medium shades. However, because of logistics some mills bleach all kind of qualities. In the case of continuous processes bleaching is usually performed in a single stage. There are exceptional cases in which the combined bleaching process with peracetic acid/hydrogen peroxide/optical brightener is applied.

In many cases so-called combination bleaching, consisting of a two-stage bleaching with sodium hypochlorite and hydrogen peroxide has been replaced by two-stage hydrogen peroxide bleaching and one-stage bleaching with reducing agents. An acidic pretreatment, which requires a lower dosage of complexing agents in the subsequent bleaching stage is usually carried out in one-stage, similarly to woven cotton fabric or cotton blends.

The consumption of chemicals for pretreatment of knit fabric is similar to that for woven fabric.

Neutral/acetic demineralisation

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Inorganic or organic acid	0 - 2	
Complexing agents	1 - 3	The same chemicals are applied as for scouring of woven fabric (see Table 4)
Surfactant	1 - 3	The same chemicals are applied as for desizing of water-soluble sizing agents (see Table 3)
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 8: Standard recipe for neutral/acidic demineralisation of knit fabric consisting of CO and CO blends

"Light scouring" process (alkali pre-wash)

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Soda or NaOH (as 100 %)	ca. 50 ca. 50	There is a wide range of alkali quantities applied
Surfactant	1 - 3	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 9: Standard recipe for "light scouring" of knit fabric consisting of CO and CO blends

Bleaching with hypochlorite

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
NaOCl (as active chlorine)	5 – 6	ca. 30	
NaOH (100 %)	1 – 3	5 - 15	
Surfactant	2 – 5	2 - 10	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	n.d.	

Table 10: Standard recipe for bleaching with hypochlorite of knit fabric consisting of CO and CO blends

Bleaching with hydrogen peroxide

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)		Remarks
	Continuous and optimised process	Discontinuous process	
H_2O_2 (100 %)	5 - 15	5 – 15	
NaOH (100 %)	4 – 10	4 - 30	Usually the lower dosage is applied because for knit fabric seed shells are already removed to a high extent
Complexing agents	0 - 2	0 - 2	See Table 5
Organic stabiliser	0 – 10	0 - 20	See Table 5
Surfactant	2 – 5	2 - 10	See Table 5
Sodium silicate	8 – 20	0 - 20	See Table 5
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	n.d.	

Table 11: Standard recipe for bleaching with hydrogen peroxide of knit fabric consisting of CO and CO Blends

11.1.2 Viscose

WOVEN FABRIC

Usually viscose is treated with alkali. Only exceptionally is subsequent bleaching with hydrogen peroxide carried out. Thereby the applied quantities of chemicals are lower than for cotton because viscose does not contain natural by-products which need to be removed.

Alkali treatment

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
NaOH (100 %)	40 – 60	Normally strength of applied caustic soda lye is 6°Bé
Surfactant	3 – 20	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 12: Standard recipe for alkali treatment of woven fabric consisting of viscose

Scouring

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
NaOH (100 %)	ca. 30	When the scouring process is applied as a single stage
Surfactant	3 - 20	
Water consumption (l/kg textile substrate)	ca. 10	

Table 13: Standard recipe for scouring of woven fabric consisting of viscose

KNIT FABRIC

Knit fabric consisting of viscose is not a common product. The standard recipe for bleaching concerns cotton. However the dosage of caustic soda and hydrogen peroxide is reduced to 40 - 70 %.

11.1.3 Man-made fibres (woven and knit fabric)

Woven fabric and knit fabric consisting of man-made fibres are usually washed in order to remove sizing agents and preparation agents which are normally water-soluble. Scouring is not carried out. The application of bleaching of PES and PAN with chlorite is no longer common.

STANDARD RECIPES FOR WASHING (CONTINUOUS AND DISCONTINUOUS PROCESSES)

Woven fabric

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Alkali	0 – 2	For pH-adjustment depending on the kind of sizing agents; normally NaOH, soda or ammonia hydroxide are used, seldom sodium phosphate
Complexing agents	0.5 – 15	
Surfactant	0.5 – 30	
Water consumption (l/kg textile substrate)	4 – 8	In case of micro fibres up to 60 l/kg

Table 14: Standard recipe for washing of woven fabric consisting of man-made fibres

Knit fabric

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Complexing agents	0 – 10	Polyacrylates are predominantly applied, less often polyphosphates
Surfactant	2 – 20	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 15: Standard recipe for washing of knit fabric consisting of man-made fibres

BLEACHING

Reductive bleaching of polyamide

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Sodium dithionite containing formulation	10 – 30	
Optical brightener	5 – 15	
Surfactant	1 – 2	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 16: Standard recipe for reductive bleaching and optical brightening of polyamid

Bleaching of PES or PAN with sodium chlorite

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
$NaClO_2$ (100 %)	5 – 15	
Formic acid pH 2.5 – 3.5 or oxalic acid pH 2.5	n.d.	Additionally contains buffer salts and stabilisers
Corrosion inhibitor (Chemistry = ?)	10 – 20	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 17: Standard recipe for the bleaching of PES and PAN with sodium chlorite

11.1.4 Wool

Raw wool scouring

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Soda	n.d.	
Surfactant	n.d.	Non-ionic types
Water consumption (l/kg textile substrate)	ca. 4	For optimised continuous process

Table 18: Standard recipe for the raw wool scouring

Carbonising

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
H_2SO_4 (100 %)	35 – 70	
Surfactant	1 - 3	
Water consumption (l/kg textile substrate)	ca. 3	For optimised continuous process

Table 19: Standard recipe for wool carbonising

Washing and felting

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Soda or ammonia (100 %)	0 – 5 ca. 2.5	
Surfactant	3 – 20	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 20: Standard recipe for wool washing and felting

Bleaching

For full bleach qualities, the standard process for wool bleaching is the application of a combination of oxidation (hydrogen peroxide) with subsequent reductive bleaching (3 g/l reducing agent, e.g. stabilised sodium dithionite and 0.5 g/l surfactant). For wool pre-bleaching either hydrogen peroxide or reducing agents can be used. With regard to the standard recipe for wool bleaching it has to be stressed that the dosage of chemicals can vary considerably depending on time and temperature of the process.

Chemical	(g Telquel/kg textile substrate)	Explanations
H_2O_2 (100 %)	50 - 75	Because of high dosage the process is often carried out on standing bath
Complexing agents (stabiliser)	5 - 30	
Ammonia (100 %)	0 - 20	pH 8 – 9 with buffer system (usually on base of sodium tripolyphosphate)
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 21: Standard recipe for bleaching of wool

In some cases acidic hydrogen peroxide bleaching is applied. Then an activator instead of a stabiliser is used. After bleaching rinsing takes place and reductive bleaching (40 – 80 g reducing agents/kg wool) at 60 °C for 30 minutes is carried out. Finally optical brighteners can be added.

In general, especially for bleaching of yarn and knit fabric with hydrogen peroxide, stabilisers based on protein derivates and modified phosphoric esters (lecithine types) are used. These stabilisers also act as dispersing agents. Also fatty acid amides are in use; they do no stabilise the bleaching bath only but also serve as a softening agent.

Hercosett-anti-felt-finishing

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
NaOCl (as active chlorine)	n.d.	
H_2SO_4 (100 %)	n.d.	
Surfactant	n.d.	
Soda	n.d.	
Na_2SO_3	n.d.	
Polyamide resin	n.d.	
Softening agent	n.d.	
$NaHCO_3$	n.d.	
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 22: Standard recipe for Hercosett-anti-felt-finishinf of wool

Pretreatment for printing

Pretreatment with chlorine-containing substances

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Dichloroisocyanurate (1.2 – 3.8 % active chlorine)	20 - 60	
Formic/acetic/sulphuric acid	10 - 30	
Sodium disulphites or dithionite	20 – 40	
Surfactant	2 – 5	
Polymers (100 %)	10 – 30	Mainly cationic products
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 23: Standard recipe for the pretreatment for printing of wool with chlorine-containing substances

Pretreatment without chlorine-containing substances

Chemicals	(g Telquel/kg textile substrate)	Remarks
Peroxomonosulphates	20 - 60	
Sodium sulphite or dithionite	20 - 60	
Surfactant	2 - 5	
Polymers (100 %)	10 - 30	Mainly cationic but padding with anionic polymers is also common. Cationic and anionic polymers are also applied without pre-oxidation
Water consumption (l/kg textile substrate)	n.d.	

Table 24: Standard recipe for the pretreatment for printing of wool without chlorine-containing substances

11.2 Dyeing

Component	(ml/l)	Remarks
Reactive dyestuffs	x (g/l)	
NaOH 38°Bé	20 - 40	
Water glass 37/40° Bé	30 - 50	Today, there are recipes available without water glass, using alkali only
Wetting agent	1 - 2	
Complexing and sequestering agents	1 - 3	Mainly phosphonates and polyacrylates in order to minimise silicate deposits
Urea (45 %)	about 200 g/l	Applied for reactive dyestuffs with comparatively low water solubility

Table 1: Typical recipe for padding liquors for cold pad batch dyeing of cellulosic fibres (CO and CV) with reactive dyestuffs

Component	(g/l)
Sulphur dyestuffs	x
NaOH 38°Bé	20 - 30
Anti-foaming agent	1 - 2
Wetting agent	1.5 - 3
Reducing agent (liquid)	20 - 30

Table 2: Typical recipe for padding liquors for the application of sulphur dyestuffs (for dyeing of cellulosics (CO and CV)

Component	(g/l)
Vat dyestuffs	x
Wetting agent	1 - 2
Sequestering agents	1 - 3
Anti-migration agent	10 - 15
For reduction	
NaOH 38°Bé	60 - 120
Na-dithionite	60 - 100
Wetting agent	1 - 2

Table 3: Typical recipe for padding liquors for the application of vat dyestuffs (for dyeing of cellulosics (CO and CV)

Component	(g/l)
Vat and disperse dyestuffs	x
Wetting agent	1 - 2
Sequestering agents	1 - 3
Anti-migration agent	10 - 15
Acetic acid (60 %)	0.5 - 1

Table 4: Typical recipe for padding liquors for the application of vat and disperse dyestuffs (for dyeing of cellulosics/PES blends with one padding liquor)

11.3 Printing

Component	Composition %
Reactive dyestuff liquid	7
Alginate thickener	2
Ludigol	1
$NaHCO_3$	3
Water	88

Table 1: Typical composition of printing pastes with reactive dyestuffs (COD: ca. 55000 g/kg)

Component	Composition %
Vat dyestuff liquid	4.3
Thickener	5.0
Rongalit C	10.6
K_2CO_3	11
Urea	2
Sorbit	5
De-aerating agent	0.2
Water	61.9

Table 2: Typical composition of printing pastes with vat dyestuffs (COD: ca. 160000 g/kg)

Component	Composition %
Pigment dough	4
Acrylate thickener	3
Emulsifier	1
Binder	12
Cross-linking agent	1
Softening agent	1
Water	78

Table 3: Typical composition of pigment printing pastes (COD: ca. 300000 g/kg)

Component	Composition %
Disperse dyestuff	2.6
Tamarinds thickener	7.0
Dispersing agents	0.5
Monosodium phosphate	2.8
Water	87.1

Table 4: Typical composition of printing pastes with disperse dyestuffs

11.4 Finishing

Typical recipes for padding liquors in textile finishing are summarised in Table 1, while Table 2 to Table 17 report the substrate emission factors to air for some common auxiliary formulations listed in the “Textile Auxiliaries Buyers’Guide” ([65, TEGEWA, 2000]).

Effect	Substrate	Process temperature (°C)	Recipe
Softening	PES/CV/CO	150	Softening agent: 130 g/l Foaming agent: 15 g/l
Softening	PES	170	Softening agent: 40 g/l
Softening	CO/PES	160	Softening agent: 20 g/l
Softening	PES/WO	130	Softening agent: 5 g/l
Softening, optical brightener, antielectrostatic	PES	185	Softening agent: 5 g/l Optical brightener: 19 g/l Antielectrostatic agent: 6 g/l Wetting agent: 2 g/l Levelling agent; 2 g/l
Softening, stiffening	CO	120	Starch: 50 g/l Softening agent 1: 30 g/l Softening agent 2: 15 g/l Wetting agent: 2 g/l
Hydrophobic, conditioning	PES	160 - 190	Hydrophobic agent: 52 g/l Conditioning agent: 27 g/l
Hydrophobic	PES	160 - 190	Hydrophobic agent: 90 g/l
Hydrophobic	PAC/PES	180	Hydrophobic agent: 40 g/l Acetic acid: 2 g/l
Non-slip	PAC	160	Non-slip agent: 50 g/l
Non-slip	PES/WO	130	Non-slip agent: 30 g/l
Easycare	CO/PES	130 - 170	Crosslinking agent: 50 g/l Catalyst: 7 g/l Acid: 0.5 g/l
Easycare	PES	155	Non-creasing agent (formaldehyde-free): 25 g/l Additive for easycare: 10 g/l Dispersing agent: 1 g/l Levelling agent: 5 g/l
Easycare, softening, optical brightening	CO	100 - 150	Softening agent: 35 g/l Condition agent: 10 g/l Optical brightener: 25 g/l Crosslinking agent: 50 g/l
Easycare, softening, dyeing aftertreatment	CO/EL	170	Softening agent: 30 g/l Crosslinking agent: 20 g/l Dyeing aftertreatment: 10 g/l Catalyst: 8 g/l Acetic acid: 1 g/l
Easycare, softening, optical brightening	CO	150	Crosslinking agent: 100 g/l Softening agent 1: 40 g/l Softening agent 2: 40 g/l Catalyst 1: 30 g/l Catalyst 2: 5 mg/l Optical brightener: 2 g/l
Easycare, softening	CV/PA 6	180	Crosslinking agent: 65 g/l Catalyst 1: 20 g/l Catalyst 2: 0.2 g/l Softening agent 1: 50 g/l Softening agent 2: 15 g/l
Easycare, softening, anti-slip	LI/CO	180	Crosslinking agent: 70 g/l Catalyst: 40 g/l Anti-slip agent: 35 g/l Softening agent 1: 10 g/l Softening agent 2: 40 g/l Deaeration agent: 2 g/l
Anti-electrostatic, anti-slip	PES	100	Anti-slip agent: 90 g/l Anti-electrostatic agent: 5 g/l
Anti-electrostatic, optical brigthening	PES	190	Optical brightener: 9 g/l Anti-electrostatic agent: 7 g/l
Flame retardant	CO	145	Flame retarder: 160 g/l

Table 1: Typical recipes in textile finishing

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions (Curing temperature (°C); Curing time (min)); Substrate
A	Mineral oils	500 - 800	190 ºC, 2 min (PES)
B	Conventional fatty acid esters	100 - 250	190 ºC, 2 min (PES)
C	Steric hindered fatty acid esters	50 - 100	190 ºC, 2 min (PES)
D	Polyolesters	20 - 200	190 ºC, 2 min (PES)
E	Polyester-/polyethercarbonates	10 - 50	190 ºC, 2 min (PES)

Table 2: Textile substrate specific emission factors of different compounds in preparation agents at certain conditions

	Organic-C (g/kg)	Formaldehyde (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	14	4	170 ºC; 4 min (CO)
B	15	5	170 ºC; 3 min (CO/PES)
C	2	6	180 ºC; 1.5 min (CO)
D	15	4	170 ºC; 3 min (CO/PES)
E	20	4	170 ºC; 3 min (CO)
F	5	15	190 ºC; 1.5 min (PES)
G	23	3	150 ºC; 2 min (CO)
H	5	3	170 ºC; 3 min (CO)

Table 3: Substance specific emission factors to air (organic carbon and formaldehyde) of easycare finishing agents based on dimethyloldihydroxyethen urea derivatives

	Organic-C (g/kg)	Formaldehyde (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	13	6	160 ºC; 1 min (PES)
B	33	19	190 ºC; 1.5 min (PES)
C	24	31	170 ºC; 1.5 min (CO)
D	21	51	170 ºC; 3 min (CO)
E	7	5	150 ºC; 3 min (CO)
F	11	4	170 ºC; 3 min (CO)

Table 4: Substance specific emission factors to air (organic carbon and formaldehyde) of easycare finishing agents based on melamine derivatives

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Fatty acid ethoxylate, hydrocarbons	112	190 ºC; 1.5 min (PES)
B	Silicone	22	160 ºC; 2 min (PES)
C	Hydrocarbons (80 %)	573	170 ºC; 4 min (CO)
D	Hydrocarbons	737	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 5: Substance specific emission factors to air of anti-foaming agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Fatty alcohol ethoxylate	64	150 ºC; 2 min (WO)
B	Fatty alcohol derivative	31	190 ºC; 1.5 min (PES)
C	Tributylphosphate	239	170 ºC; 4 min (CO)
D	Tributylphosphate	228	170 ºC; 4 min (CO)
E	Tributylphosphate	335	190 ºC; 1.5 min (PES)
F	Phosphoric acid esters	45	170 ºC; 4 min (BW)
G	Fatty alcohol ethoxylate	81	190 ºC; 1.5 min (PES)
H	Fatty alcohol ethoxylate	294	190 ºC; 1.5 min (PES)
I	Alkansulphonates	142	150 ºC; 1.5 min (PES)

Table 6: Substance specific emission factors to air of wetting agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Polysiloxane	19	170 ºC; 4 min (CO)
B	Polysiloxane	10	170 ºC; 4 min (CO)
C	Polysiloxane	3	170 ºC; 3 min (CO)
D	Polysiloxane	17	160 ºC; 0.5 min (CO)
E	Polysiloxane, polyethylene	0.6	170 ºC; 4 min (CO)
F	Polysiloxan	17	170 ºC; 4 min (CO)
G	Fatty acid derivative	1.9	170 ºC; 3 min (CO)
H	Fatty acid derivative	4	170 ºC; 4 min (CO)
I	Fatty acid derivative	5	170 ºC; 2 min (CO)
K	Fatty acid derivative	2	170 ºC; 3 min (CO)
L	Fatty acid derivative	1	170 ºC; 4 min (CO)
M	Fatty acid derivative, waxes	38	180 ºC; 1.5 min (PES)

Table 7: Substance specific emission factors to air of softening agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Aromatic carboxylic acid derivative	357	150 ºC; 4 min (PES)
B	Aromatic esters	219	190 ºC; 1 min (PES)
C	o-phenylphenol	354	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 8: Substance specific emission factors to air of carriers

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Phosphonic acid derivative	124	190 ºC; 1.5 min (PES)
B	Phosphonic acid derivative	37	100 ºC; 1 min (PES)
C	Inorganic salts	2	170 ºC; 3 min (CO)
D	Organic-P-compound	19; formaldehyde: 30 g/kg	160 ºC; 3.5 min (CO)
E	Organic P-compound	0.2; formaldehyde: 3.6 g/kg	120 ºC; 2 min (CO)
F	Alkylphosphate	109	150 ºC; 2 min (PES)
G	Inorganic/organic salts salts	12	110 ºC; 2 min (PES)
H	Organic P-compound	24	175 ºC; 1 min (PES)
I	N-and P-containing compound	0.2	150 ºC; 3 min (CO)
K	Inorganic/organic salts	3	110 ºC; 2 min (PES)
L	N-and P-containíng compound	30	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 9: Substance specific emission factors to air of flame-retardants

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Fluorocarbon resin	43	190 ºC; 1.5 min (PES)
B	Fluorocarbon resin	47 42	190 ºC; 1.5 min (PES) 170 ºC; 4 min (CO)
C	Fluorocarbon resin	23	150 ºC; 4 min (CO)
D	Fluorocarbon resin	19 9	150 ºC; 3 min (CO) 170 ºC; 3 min (PES)
E	Fluorocarbon resin	22	150 ºC; 3 min (PES)
G	Various. Fluorocarbon resins (same producer)	13; 15; 5; 7 22; 8; 13; 37	170 ºC; 4 min (CO) 190 ºC; 1.5 min (PES)
H	Paraffin, inorganic salt	43	120 ºC; 2 min (CO)
I	Paraffin, Zr-salt	15	150 ºC; 4 min (CO)
K	Paraffin	29	170 ºC; 3 min (CO)
L	Polysiloxane	37	150 ºC; 3 min (CO)
M	Polyurethane derivative	25	170 ºC; 3 min (CO)
N	Melamine derivative	19; formaldehyde: 2 g/kg	140 ºC; 4 min (CO)

Table 10: Substance specific emission factors to air of repellents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Paraffin, polyethylene	75	190 ºC; 1.5 min (PES)
B	Fatty acid ester	13	170 ºC; 4 min (CO)
C	Wax	67	190 ºC; 1.5 min (PS)
D	Paraffin	79	190 ºC; 1.5 min (PES)
E	Wax	172	190 ºC; 1.5 min (PES)
F	Fatty acid derivative	5	170 ºC; 1.5 min (CO)
G	Fatty acid derivative	2	140 ºC; 2 min (CO)
H	Fatty acid derivative	3	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 11: Substance specific emission factors to air of conditioning agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Diaminostilbene disulphonic acid	2	170 ºC: 3 min (BW)
B	Pyrazoline derivative	32	190 ºC; 1.5 min (PES)
C	Diaminostilbene disulphonic acid	3	170 ºC; 3 min (BW)
D	Benzoxazol derivative	2	190 ºC; 1.5 min (PS)
E	Distyrylbenzene derivtive	18	190 ºC; 1.5 min (PS)
F	Pyrene and oxazol derivatives	22	190 ºC; 1.5 min (PS)
G	Benzoxazol derivative	11	190 ºC; 1.5 min (PS)

Table 12: Substance specific emission factors to air of optical brighteners

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Org. salt	72	150 ºC; 3 min (PES)
B	Alkylphosphate	27	190 ºC; 1.5 min (PES)
C	Polyglykolether	7	150 ºC; 3 min (PES)
D	Org. P-compound	14	170 ºC; 1 min (PES)
E	Quaternary ammonium compound	4	190 ºC; 1.5 min (PES)
F	Alkylphosphate	5	190 ºC; 1.5 min (PES)
G	Quaternary ammonium compound	24	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 13: Substance specific emission factors to air of anti-electrostatic agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Polyvinyl alcohol	3	170 ºC; 1.5 min (CO)
B	Starch derivative	1	160 ºC; 4 min (CO)
C	Polyacrylate	2	170 ºC; 1.5 min (CO)

Table 14: Substance specific emission factors to air of filling and stiffening agents

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Quaternary ammonia compound	3	170 ºC; 1.5 min (CO)
B	Quaternary ammonia compound	3	170 ºC; 4 min (CO)
C	Quaternary ammonia compound	< 1	180 ºC; 1 min (CO)
C	Quaternary ammonia compound	17	190 ºC; 1.5 min (PES)

Table 15: Substance specific emission factors to air of after-treatment agents for fastness improvement

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Heterocyclic ompounds	5	170 ºC; 4 min (CO)
B	Aromatic compounds	47 241	170 ºC; 4 min (CO) 190 ºC; 1.5 min (PES)
C	Isothiazolinone	55	190 ºC; 1.5 min (PES)
D	Isothiazolinone	46 302	170 ºC; 4 min (CO) 190 ºC; 1 min (pES)

Table 16: Substance specific emission factors to air of antimicrobiotics

	Active ingredients	Organic-C (g/kg)	Testing conditions Curing temperature (°C); Curing time (min); Substrate
A	Silicic acid	0.6 3.7	100 ºC; 0.5 min (CO) 170 ºC; 3 min (PES)
B	Silicic acid	1.3 2.8	170 ºC; 3 min (CO) 170 ºC; 1.5 min (PES)

Table 17: Substance specific emission factors to air of non-slip, ladder-proof agents

12 ANNEX V: TYPICAL POLLUTANTS (AND POTENTIAL SOURCES) IN AIR EMISSIONS FROM TEXTILE PROCESSES

Substance	Possible Source
Aliphatic hydrocarbons (C1-C40)	Preparation agents, wetting agents, printing
Aromatic hydrocarbons	Carriers, Machine cleaning
Ketones	Various products
Alcohols (low molecular)	Various products
Esters (low molecular)	Various products
Siloxanes	Softening agents
Carboxylic acids (e.g. acetic acid)	pH-adjustment
Fatty acids	By-product in surfactants
Fatty alcohols	By-product in surfactants
Fatty esters	By-product in surfactants
Fatty amines	By-product in surfactants
Aminoalcohols	By-product in surfactants
Dioles, polyoles	By-product in surfactants
Glycolether	By-product in surfactants
Aliphatic, aromatic ethers	Various products

Table 1: Chemical compounds with less dangerous properties which may be present in waste gas [179, UBA, 2001]

Substance	Possible source
Acetaldehyde	Polyvinylacetate, acetic acid
Acroleine	Decomposition of glycerol
Acrylates (methyl, ethyl, butyl)	Coating agents and binders for non-wovens
Acrylic acid	Polymers, thickeners
Aliphatic amines	Polymers (esp. polyurethanes)
Ammonia	Foaming agents, thickeners
2- aminoethanol	Wetting agents, softeners
Benzylalcohol	Carriers
Biphenyl	Carriers
Bis (2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine, N, N	Softeners
Butine-1,4 diol	Fluorocarbon resins
Caprolactam	Polyamide 6 powder/textiles
Chloromethane (methylchloride)	Quaternary ammonium compounds
Chlorinated aromatic hydrocarbons	Carriers
Chloroethanol	Decomposition of flameretardants (chlorinated P-ester)
Chloroparaffins	Flame-retardants
Dichloroethene	Polyvinylidenechloride
Dichloromethane	Solvent cleaning
Diethylenetriamine	Softeners
Di(ethylhexyl)phtalate	Dyeing auxiliaries/polymerdispersinons
Diglycidylether	Epoxide resins
Diisocyanatetoluene, 2,4-	Fluorocarbon resin-extender
Diisocyanatetoluene, 2,6-	Fluorocarbon resin-extender
N,N-dimethylacetamide	Fibre solvent (polyamide 6.6, metaramide)
Dimethylethylamine, 1,1-	Rare
Dioxane, 1,4-	Surfactants (ethoxilate)
Diphenylmethane-2,4 diisocyanate	Extender, polyurethanes
Diphenylmethane-4,4' diisocyanate	Extender, polyurethanes
Dipropylenetriamine	Softeners
Epoxy-1-propanol, 2,3-	Some antistatics
Acetic acid-(2-ethoxiethyl)-ester	Softeners/fluorocarbon resins
Ethoxyethanol	Softeners/fluorocarbon resins
Ethanedialdehyde (glyoxal)	Crosslinkers

Substance	Possible source
Ethylenediamine	Softeners
Fluoroorganics, low molecular	Fluorocarbon resins
Formaldehyde	Crosslinkers, conservation agent, stenter off-gas
Formic acid	Various recipes
Hexamethylendiamine	Polycondensationproducts
Hexamethylenediisocyanate	Fluorocarbon resins, polyurethane
Hexanone, 2-	Fluorocarbon resins
Hydrogen chloride	Catalyst
Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl-Isocyanate,3	Fluorocarbon resins, polyurethane
Methoxy-1-propanol, 2-	Rare
Methoxypropylacetate	Rare
Monochloroacetic acid, Na-salt	Rare
Monochloroacetic acid, 1-methylethylester	Rare
Monochloroacetic acid, ethylester	Rare
Monochloroacetic acid, methylester	Rare
N-alkylmorpholine	Non wovens coating
Sodiumtrichloroacetate	Rare
Oxalic acid	Bleaching auxiliary
Tetrachloroethene	Dry cleaning
Thiourea	Dyeing auxiliary
Trichloroacetic acid	Rare
Triethylamine	Special crosslinkers
Trikresylphosphate (ooo, oom, oop, omm, omp, opp)	Flame-retardants
Trimethylphosphate	Flame-retardants
tin derivatives, organic, inorganic	Fluorocarbon resins, Hydrophobing agents biocides
Vinylacetate	Polyvinylacetate

Table 2: Substances with more dangerous properties which may be present in waste gas [179, UBA, 2001]

Substance	Possible source
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Crackproducts in off-gass (very low)
PCDD/PCDF (Br, Cl, F)	Crackproducts in off-gass (very low)
Bischloromethylether	Strongest synthetic carcinogenic, spontaneous formation when working with formaldehyde and hydrogenchloride (very low)
Arsenictrioxide/antimonytrioxide	Flame-retardants
Dimethylsulphate	Quaternary ammonium compounds
Ethylenimine	Flame-retardants
Acrylonitrile	Polymer dispersions
1,3-butadiene	Polymer dispersions
2-vinylcyclohexen	Polymer dispersions
Epichlorohydrine	Polycondensation products
1,2-epoxypropane (propyleneoxide)	Surfactants (propoxilate)
Ethyleneoxide	Surfactants (ethoxilate)
Vinylchloride	Polymer dispersions (PVC)
Acrylamide	Reactive polymers, flame-retardants
Butanoneoxime	Fluorocarbon resins, polyurethanes
Pentachlorophenol	Pesticide
Propyleneimine	Flame-retardant and polyurethane crosslinker
N-vinylpyrrolidon	Polyvinylpyrrolidone dispersions

Table 3: Substances with cancerogenic properties which may be present in waste gas [179, UBA, 2001]

13 ANNEX VI: AUXILIARIES CLASSIFICATION TOOLS

13.1 Tegewa scheme

The "Method of classification of textile auxiliaries according to their waste water relevance" provides a logic system for the classification of textile auxiliaries in 3 classes of relevance:

Class I	Minor relevance to waste water
Class II	Relevant to waste water
Class III	High relevance to waste water

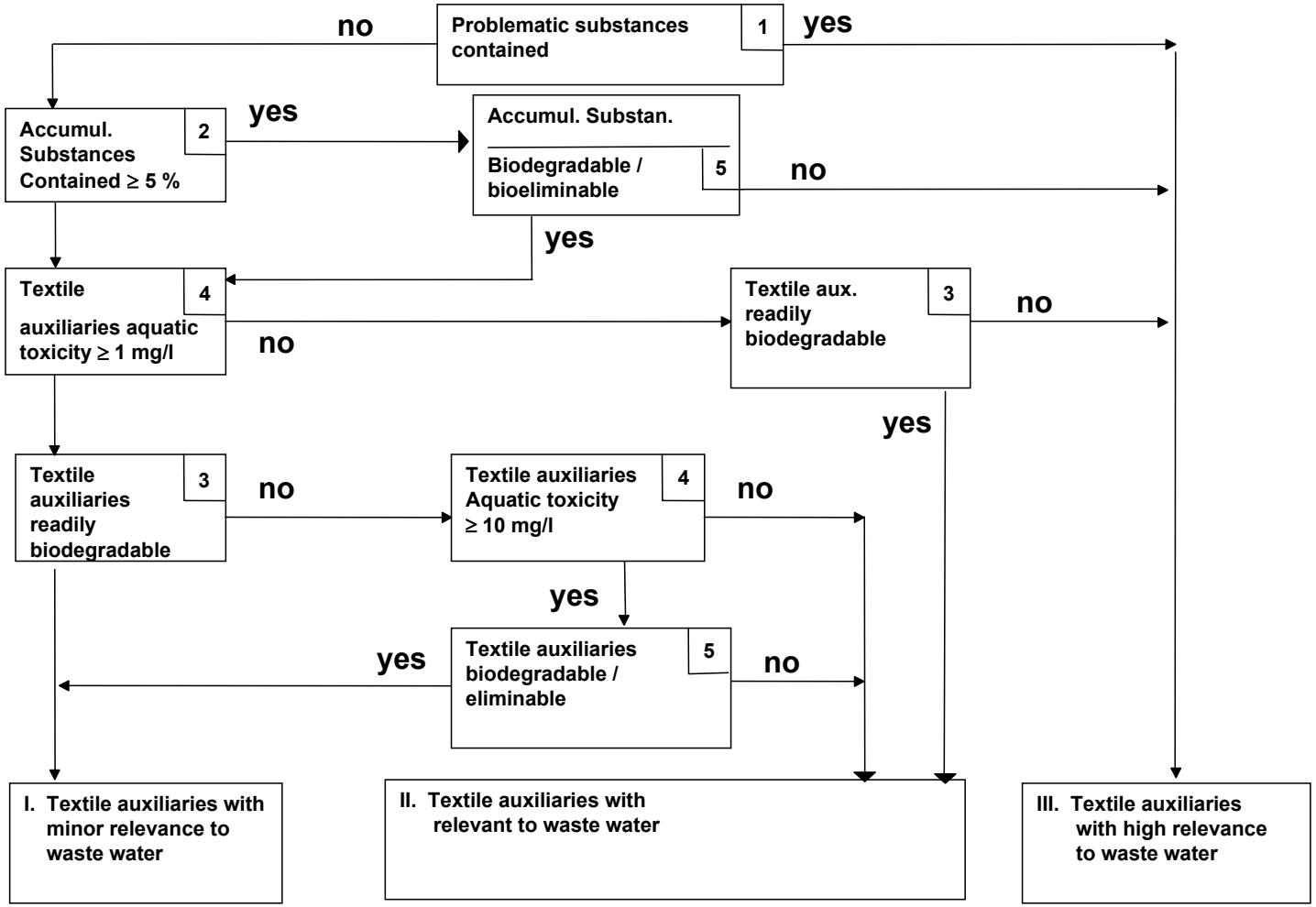
The main criteria for the classification are the content of certain harmful (including bioaccumulative) substances, biological degradation or elimination and aquatic toxicity of the sold products (see scheme on next page).

The introduction of the classification concept rests essentially on the following pillars:

- Classification by producers on their own responsibility, guided by the association of textile auxiliaries suppliers, called TEGEWA (TEGEWA = Verband der TExtilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, GErbstoff- und WAschrohstoff-Industrie e.V., D-60329 Frankfurt)
- Screening of correct classification of textile auxiliaries in the three classes by an expert.
- A monitoring report on the effectiveness of the voluntary commitment which will be communicated to the authorities. For this purpose numbers and quantities of textile auxiliaries classified in classes I, II and III and sold in Europe are collected by a neutral consultant from the manufacturers.
- The triggering of market mechanisms towards the development of environmentally sounder products.

It is not claimed that the classification concept allows a differentiated ecotoxicological evaluation of textile auxiliaries. The purpose of the classification concept is rather to allow users to select textile auxiliaries also from ecological aspects. Ecological competition is intended to trigger a trend towards the development of environmentally more compatible textile auxiliaries. The German Association of the Textile Finishing Industry (TVI-Verband, D-Eschborn) is officially supporting this concept and has signed and published a self-commitment to recommend the textile finishing industries to use classified products only and preferably such of classes I and II (“TVI-Verband, 1997”).

A classification of the textile auxiliary is possible both on the basis of data of the preparation and on the basis of data of the ingredients by calculating mean values for the ingredients. For data to be newly determined, it is recommended to determine those data on the basis of the ingredients.


Problematic substances contained
1
no
yes
Accumul. Substances Contained ≥ 5 %
2
yes
Accumul. Substan.
Biodegradable / bioeliminable
5
no
yes
Textile auxiliaries aquatic toxicity ≥ 1 mg/l
4
no
Textile aux. readily biodegradable
3
no
yes
Textile auxiliaries readily biodegradable
3
no
Textile auxiliaries Aquatic toxicity ≥ 10 mg/l
4
no
yes
Textile auxiliaries biodegradable / eliminable
5
yes
no
I. Textile auxiliaries with minor relevance to waste water
II. Textile auxiliaries with relevant to waste water
III. Textile auxiliaries with high relevance to waste water

Footnotes mentioned in the classification scheme:

1. Problematic substances are

1.1 CMR substances which are - according to Annex I to Directive 67/548/EEC -
- classified as "carcinogenic" cat. 1 or cat. 2 and labelled with R45 (May cause cancer) or R49 (May cause cancer by inhalation),
- classified as "mutagenic" cat. 1 or cat. 2 and labelled with R46 (May cause heritable genetic damage) or R60 (May impair fertility),
- classified as "toxic for reproduction" cat. 1 or cat. 2 and labelled with R61 (May cause harm to the unborn child).

1.2 Ingredients which have an aquatic toxicity (definition see footnote 4) of < 0.1 mg/l and are not readily biodegradable (definition see footnote 3),

1.3 Low-molecular halogen hydrocarbons (halogen share > 5 %, chain length C1 - C12),

1.4 Arsenic and arsenic compounds,

1.5 Lead and lead compounds,

1.6 Cadmium and cadmium compounds,

1.7 Tri- and tetra-organotin compounds,

1.8 Mercury and mercury compounds,

1.9 APEO,

1.10 EDTA, DTPA.

2. In connection with classifications made within this voluntary commitment, substances shall be considered "accumulative" which are labelled either with R-phrase 53 "May cause long-term adverse effects in the aquatic environment" alone, or with R53 in combination with other R-phrases.

3. Readily biodegradable = OECD tests 301 A-F with > 60 % BOD/COD or CO_2 formation, respectively, or > 70 % DOC reduction in 28 days.

4. Aquatic toxicity of textile auxiliaries =
LC 50 daphnia (if not available to be substituted by fish).

5. Biodegradable/eliminable = OECD test 302 B: > 70 % DOC reduction in 28 days, or OECD test 302 C: > 60 % O_2 consumption, or Proof of a > 70 % reduction in precipitation typical of sewage treatment plants.

Note:
For textile auxiliaries the evaluation "readily biodegradable (3)", "aquatic toxicity" (4), and "biodegradable/bioeliminable" (5) can be made not only on the basis of test data of the ready-for-use preparation but also on the basis of valid data obtained by calculating mean values for the various ingredients.

13.2 SCORE System

1. SUMMARY

The score system is an administrative method of sorting chemicals on the basis of information especially from the chemical supplier's specification sheets. The sorting permits a priority selection of chemicals which, because of actual consumption and information on environmental behaviour, should be subject to closer examination.

The score system is based on the parameters usually considered to be the most interesting in connection with characterisation of substances injurious to the environment of industrial sewage. The parameter A is a score on the estimated amount of chemical, which is discharged into the environment as waste water. B is a score on biodegradability, and C is a score on bioaccumulation. The structure of the score system appears from the table in Chapter 2.

Together, A, B and C indicate the potential presence of the substance in the environment; (exposure); how much of, how long and how is the substance present in the aquatic environment. A influences the effect of B and C, while B influences the effect of C. The total score, which is obtained by multiplying the score for A, B and C, is called the exposure score.

Effects of chemical exposure depend on the toxicity of the chemical. The toxicity (D) should be evaluated concurrently in proportion to the exposure.

Each parameter is given a numerical value between 1 and 4 with 4 indicating the most critical environmental impact. Missing information involves highest score. The result is that each substance can be given a score as to exposure (A x B x C), and independent of this, a score as to toxicity (D). Subsequently, it will be possible to make a ranking of the chemicals.

Application of the system implies that the system is worked into the waste water permits or environmental approvals of the companies. Hereafter, the companies should send in information on consumption of chemicals as well as environmental data. The first time, information on all chemicals employed should be submitted, but following, reporting of new chemicals may take place concurrently with the employment of these. At least once a year, the statement of consumption should be updated.

The Federation of Danish Textile and Clothing Industries is prepared to act as "consultant" for the individual companies, and it has established a data base management system for storing of information on chemicals and calculation of score. By means of the data base facilities, it will thus be possible to print out a list of the employed chemicals and the calculated score (a Score Report) specifically for each company. This list could subsequently be supplemented with a detailed analysis of the chemicals, which were given a high score.

The information now available should form the basis of the environmental authority's (municipality/county) evaluation as to possible "interventions".

2. DESCRIPTION OF THE SCORE SYSTEM

The score system is an administrative method of sorting chemicals on the basis of information especially from the chemical supplier's specification sheets. The sorting permits a priority selection of those chemicals, which should be subject to closer examination because of actual consumption and environmental behaviour.

The score system is based on the parameters usually considered to be the most interesting in connection with characterisation of substances injurious to the environment of industrial sewage.

A Discharged amount of substance
B Biodegradability
C Bioaccumulation
D Toxicity

A-score is based on estimatet amount of chemical, which is discharged into enviroment as waste water. B-score is based on biodegradability and C-score on bioaccumulation.

Together the parameters A, B and C indicate the potential presence of the substance *(exposure)* in the environment; how much of, how long and where is the substance present in the aquatic environment. A influences the effect of B and C, while B influences the effect of C. Thus,

exposure score is obtained by multiplying A, B and C.

The effect of presence of a substance in the environment depends on its toxicity (D). The **toxicity score** should be evaluated concurrently and independently in proportion to the exposure score.

The exposure score (AxBxC) and toxicity score (D) are estimated for each chemical. Subsequently it will be possible to make a ranking of the chemicals.

How to use the score system?

On basis of information from especially the chemical supplier's specification sheets each parameter is given a numerical value between 1 and 4 with 4 indicating the most critical environmental impact. Missing information involves highest score.

It is advisable that the data used as score basis have been obtained according to internationally approved methods of examination.

Within the parameters B and C and D, data on different levels are used. The highest level represents data generated on basis of examination conditions, which are most comparable with a natural aquatic environment. As regards the parameter C, data obtained from standardised bioaccumulation tests with fish are thus more realistic than data from examinations based on determination of the distribution of the substance in a two-phased mixture of octanol and water (Pow -data). However, Pow has a more direct correlation with bioaccumulation than solubility data.

EXPOSURE SCORE (AxBxC)

SCORE FIGURE: PARAMETER	1	2	3	4
A Discharged amount of substance kg/week kg/year	 < 1 < 50	 1 - 10 50 - 500	 > 10 - 100 > 500 - 5000	 > 100 > 5000
B Biodegradability Surface water (%) Sludge culture (%) BOD/COD ratio	 > 60(50 - 100)	 10 - 60 > 70 > 0.5	 < 10 20 - 70	 < 20 ≤ 0.5
C Bioaccumulation Bioconcentration Factor **(BCF)** Or **C1, C2, C3**	 < 100			 ≥ 100
C1 if MW > 1000 g/mol	*			
C2 if 500 = or <MW = or < 1000 g/mol Pow data Water solubility g/litre	 < 1000 > 10	 ≥ 1000 10 - 2	 < 2	
C3 if MW < 500 g/mol Pow data Water solubility g/litre	 < 1000 > 100	 100 - 2	 < 2 - 0.02	 ≥ 1000 < 0.02
No information				*

TOXICITY SCORE (D)

SCORE FIGURE: PARAMETER	1	2	3	4
D Effect concentration divided by effluent concentration	> 1000	1000 - 101	100 - 10	< 10
No information				*

Implementation

Application of the system implies that the system is worked into the waste water permits or environmental approvals of the companies. Hereafter the companies should send in information on consumption of chemicals as well as environmental data.The first time, information on all chemicals employed should be submitted, but following, reporting of new chemicals may take place concurrently with the employment of these. At least once a year, the statement of consumption should be updated.

The *Federation of Danish Textile and Clothing* is prepared to act as "consultant" for the individual companies, and it has established a data base management system for storing of information on chemicals and calculation of score. By means of the data base facilities, it will thus be possible to print out a list of the employed chemicals and the calculated score (a *Score Report)* specifically for each company. This list could subsequently be supplemented with a detailed analysis of the chemicals, which were given a high score.

The Score Report forms the basis of the erivironmental authority's (municipality and county) dialog with the companies and evaluation as to possible interventions.

Information

The Score System is worked out by a working group representing the municipalities in Ringkøbing County, Ringkøbing County and Federation of Danish Textile and Clothing in Denmark.

The Score System was implemented in 1992 in Ringkøbing County, it was worked into the waste water permits or environmental approvals of the companies. The reader is wellcome to contact Ringkøbing County, Damstræde 2, 6950 Ringkøbing, Denmark for further information about the system and experiences from the use of the system.

Information including The Compendium with Guidelines to the Sorting System for sorting af Chemicals can also be found on the web site.

13.3 Dutch General Policy Scheme

Summary

The lead-up to the grant of a permit under the Dutch Pollution of Surface Waters Act comprises three phases: information provision, establishing measures to be taken to control emissions, and assessing any residual emissions. The assessment of substances and preparations relates mainly to the 'information provision' phase. However, the data required to assess a substance or preparation are equally relevant to the assessment of residual emissions (immission assessment). The implementation of the Pollution of Surface Waters Act demands an understanding of the toxicity of individual substances and preparations to the aquatic environment.

This report describes both the general method of assessment and the procedure for informing the competent authority (via the user) of the water toxicity of individual substances and preparations. The general method of assessment is designed to apply to direct and indirect discharges under the Pollution of Surface Waters Act, but can also be used to assess substances and preparations involved in indirect discharges falling under the Environmental Protection Act. The method employs parameters and criteria which comply with European regulations regarding the classification and characteristics of substances and preparations, but couples to the properties of substances a set level of effort to limit pollution at source. The method can be used wherever it is necessary to determine the water toxicity of substances and preparations.

This means that companies can use it if they need to supply information on substances and preparations to competent authorities in relation to permit or licence applications under the two aforementioned Acts or, for example, to demonstrate that a decision to use a particular substance or preparation will contribute to the on-going reduction of pressure on the environment.

It should be remembered that the general assessment method is a means of using various properties of substances to categorise them with regard to their toxicity to the aquatic environment. It will not indicate what measures should be taken in a specific case to prevent or reduce emissions. Nor can it be used to assess residual emissions.

With regard to the procedure, it should be stressed that responsibility for supplying information to the competent authority still lies with the applicant for a permit or licence under the relevant Acts. This is a blanket rule and therefore also applies to information about any basic or auxiliary substance, and any intermediate or final product which may find its way into waste water.

However, producers wishing to preserve confidentiality regarding the composition of their preparations do not always provide complete information to users. This means that users are in turn unable to pass it on to the competent authority.

For this reason, and for the sake of efficiency, producers are expected to use the general method of assessment to assess substances and preparations and to supply wholesalers and users with the results of the assessment, together with information about the relevant substances and preparations. The procedure is in line with the widely supported programmes of ’responsible care’ and ’product stewardship’ within the chemical industry. The private sector is launching international programmes to identify the missing data necessary for the assessment of the toxicity of a large number of substances.

The procedure described in this report can be used to resolve the dilemma between the need of applicants for permits under the Pollution of Surface Waters Act to supply information on the toxicity of preparations and the desire of producers to protect information on the composition of their preparations. The description of the procedure is accompanied by a discussion of possible means of monitoring and enforcement.

In addition to describing the general method of assessment and the procedure, the report focuses on points relevant to their application. It ends with conclusions and recommendations.

1 Procedure

Assessment of substances and preparations within the context of the implementation of the water discharge policy.

This chapter deals with the procedure for providing the authorities with information about substances and preparations by means of the user.

Key issues are the information that must be provided, the verifiability of this information and the enforceability of the procedure.

1.1 Introduction

The Pollution of Surface Waters Act prescribes that anyone applying for a permit under this act is obliged to provide information to enable the competent authorities to review the application. This obligation also applies to information about raw and auxiliary materials and partly processed and finished products that are used by companies and may be discharged into the surface water. Due to the confidentiality of information about the composition of preparations, producers and suppliers are not always willing to provide this information. In this situation, the customer does not have the exact information. A request to observe secrecy with regard to part of the permit applications by the user does not solve this problem, because in the confidential section of the application the water quality manager cannot be provided with any information about the preparation.

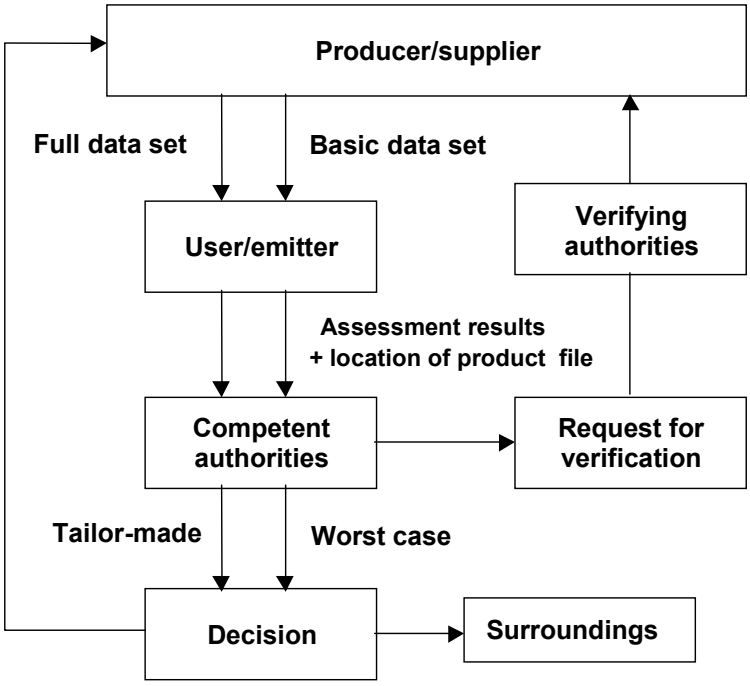
To solve this bottleneck, a procedure has been designed to help users, authorities and third parties to gain sufficient insight into the aquatic harmfulness of a substance or preparation, while guaranteeing the confidentiality of the information vis-à-vis the producer or supplier.

Producers and suppliers of substances and preparations play an important part in the provision of information and the assessment of substances and preparations in accordance with the GAM. The working group dealing with the effects on the market of the deregulation of legislation concerning permits granted under the Pollution of Surface Waters Act has recommended to encourage that in consultation with the corporate sector a system is set up within certain branches, which will make all standard information about raw and auxiliary materials relating to the permit-application procedure accessible to all parties involved. This working group has proposed to link up with the initiatives taken by the Integrated Water Management Committee. The Dutch cabinet has adopted this recommendation.

1.2 Procedure

Producers of substances and preparations play an important part in the procedure. In fact, if there are any details available about substances and preparations, it is most likely the producers who have this information. Besides, it is not efficient to have numerous users collect the data of properties of the same substances and preparations. The most obvious approach is to have the producer/supplier collect the data and assess the substances. This is in line with Directive 86/609/EEC, which deals with the protection of animals used for experimental and other scientific purposes. The procedure distinguishes between the submission of a basic set3 and a full set of information about substances and preparations.

The following figure represents the proposed procedure in diagram form.



1.2.1 Full data set

The full data set for assessing substances and preparations contains the answers to the questions below, plus the results of the assessment. This information must be made available through the commercial chain to the user, who can pass this on to the authorities dealing with the permits.

Substances

The details of each substance required to carry out the GAM are:

- Is the substance carcinogenic (R-45), insofar as is known?
- Is the substance mutagenic (R-46), insofar as is known?
- What is the acute toxicity to water organisms (LC50), preferably for four trophic levels, but in any case for crustaceans or fish.
- What is the degree of biodegradability?
- What is the Log Pow?
- What is the BCF? (optional)
- What is the water solubility if the acute toxicity to water organisms cannot be determined.

Preparations

For preparations, the results of the GAM must be given, as well as the exact composition of the preparation and information about the substances of each component.

! Basic set should not be confused with Base-set according to Annex 7 of the Substances Directive. Assessment of substances and preparations within the context of the implementation of the water discharge policy

1.2.2 Basic data set

Producers may provide only a basic set of information about substances or the composition of a preparation, if the substance or preparation is assessed in accordance with the GAM.

Substances

If the producer/supplier assesses the substance and provides only a basic set of information, then it is in principle enough to indicate its aquatic harmfulness and the place at which the substance file is available for inspection by the (verifying) authorities. In this case, the authorities will apply a worst-case approach to the water quality test (i.e. assessment of residual discharge after introduction of btm/bpm), based on the most harmful properties that have resulted to this category. In other words: if a substance falls into category {6} of aquatic harmfulness according to the GAM, it is assumed that the substance has an acute toxicity to water organisms of 1 mg/l and is persistent. If this results in additional decontamination measures, then a more accurate water quality test may be carried out if the producer provides more exact data about the properties of the substance.

Preparations

In principle, users must be provided with the following basic data set for preparations:

- results of assessment of the preparation in accordance with the GAM
- components in the category of aquatic harmfulness of 'black-list substance, may cause hereditary damage and/or cancer', as well as the rough quantities of the components that make up the preparation
- components with abatement effort A and the rough quantities of these components in the preparation
- the place at which the product file is available for inspection by the (verifying) authorities.

The exact composition of the preparation is only known to the producer or supplier.

In the case of preparations, too, the authorities will base the water quality test on the most harmful properties, which have led to the category of aquatic harmfulness, if the producer fails to state the exact composition.

If this results in additional measures, then the producer may ensure that a more accurate water quality test is carried out by providing more exact data about the composition of the preparation.

1.3 Verifiability

To assess substances and preparations, information is necessary. But it is impossible to verify whether all the information provided is correct.

Users and authorities must be able to trust that the assessment is based on the correct information and that the assessment itself has been carried out correctly. Those who carry out the assessment, the producers of substances and preparations, are responsible for this. The details of properties of substances may be determined by or under the authority of the producer.

For many existing substances, the information stored in databases may be used. In both cases, the details are preferably verified by certified laboratories (Good Laboratory Practice) in accordance with standardised methods. Any information about properties or substances that may have been assessed before standard test methods and the GLP came into force, may be used if valid conclusions can be drawn on the basis of this information. This is dealt with by the technical guidelines in Directive 93/67/EEC and Regulation 1488/94 for risk assessment of new and existing substances.

To reduce the risk of errors in the assessment, a software application has been made of the GAM. However, both the corporate sector and the government value a form of verification, which may be carried out in various ways.

1.3.1 Verification by authorities

In case of doubt (but also simply as a random test), the authorities must be able to verify whether the information provided is correct and whether the assessment is carried out correctly. It is proposed to use the same procedure as that used in the verification of information for the assessment of effects on humans and the environment. In other words, the authorities (for example, in the shape of the Inspectorate for the Environment) will be permitted to inspect the product file, at their request. Of course, the user and the authorities must know by whom and where the product file is kept. This file must also contain the information that has been used for the assessment of preparations.

1.3.2 Verification by the corporate sector

Apart from the authorities, the corporate sector may organise the verification themselves. For example, an independent, certified body may be designated to carry out or verify the assessment. The assessment may also form part of a section of the business operations that may be certified. This means that in environmental audits within the scope of the certification, the auditor will then verify whether the assessment has been carried out correctly. But the protocols for this will have to be set up first.

1.3.3 Product liability

Apart from this, the producer is at all times responsible for the correctness of information provided. On the other hand, the customer must also verify whether the information is correct, for example, by comparing the properties to those of other products. In this way, the user of a hazardous product that has been incorrectly categorised by the producer may prevent the incorrect use of the product.

However, if the user of a product has been misled by its supplier and the user could not reasonably have known this, then the producer can be held liable. According to criminal law, the user will always be liable. But based on product liability, the user is able to recover any damage from the producer in civil proceedings.

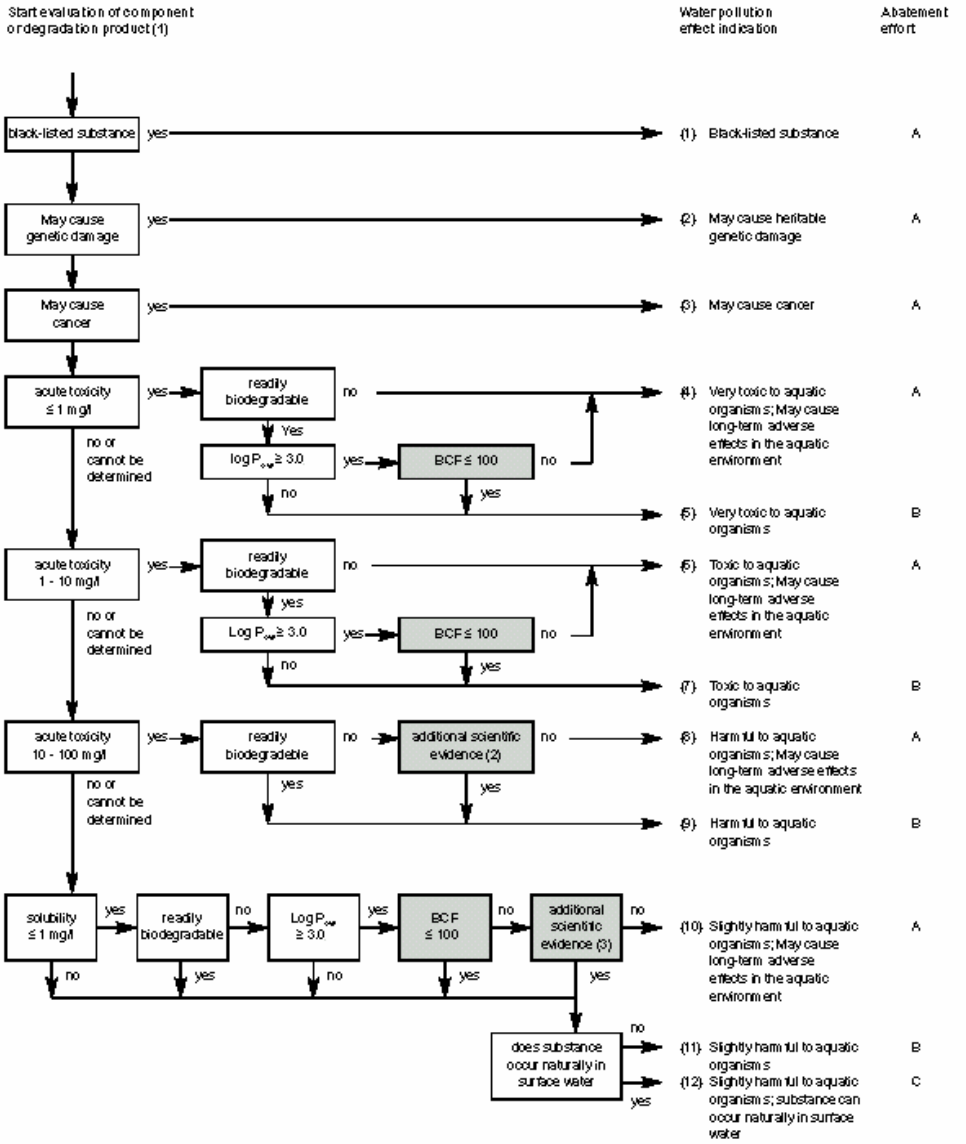
In the Netherlands, the Environment Inspectorate verifies whether the information provided is correct. If misleading information has been provided, steps can be taken. The EU member countries have entered into agreements in the event that companies from EU countries are involved.

1.4 Enforceability

In the permit-application procedure, the information provided must be verified; usually, the body that grants the permits (competent authorities) verifies the information itself. After that, the manner in which the permit is formulated determines its enforceability. For example, the wording of the conditions must provide clear legal grounds to allow for measures to be taken if other substances are discharged than those mentioned in the permit. In enforcing the permit conditions, special attention may be paid, for instance, to the availability of information about raw and auxiliary materials, as well as partly processed and finished products that are used by a company and may be discharged into the waste water.

Enforcers also ought to be alert if the permit allows the holder, for example, to change any raw or auxiliary materials, provided that the authorities are notified, whether in advance or afterwards.

Table B-4.1
Hazard identification test for substances



(1) If research and/or the literature indicates that the degradation products of a substance are harmful, these products must also be subjected to a hazard identification test.

(2) If a substance/degradation product does not present a potential long-term and/or delayed danger to the aquatic environment, classification abatement effort A can decay. The additional scientific evidence can compromise the following studies:

I) proof of rapid biodegradation in an aquatic environment;

II) no chronic toxicity effects at a concentration of 1 mg/l.

(See also notes to additional scientific evidence)

(3) See 2, on the understanding that there must be no chronic toxicity effects at the solubility limit instead of 1 mg/l.

(See also notes to additional scientific evidence)

Facultative test, if data lacking follow 'no' route

Abatement effort A: approach as for black-listed substances or substances with comparable characteristics.

Abatement effort B: approach as for relatively hazardous substances.

Abatement effort C: approach as for relatively harmless substances.

Table B-5.1
General Assessment Methodology for preparations

Category of substance	Classification of preparation (category of aquatic harmfulness and decontamination effort)											
	Contains black-list substance	Mutagenic	Carcinogenic	Very toxic to aquatic organisms; contains substances that are harmful to the aquatic environment	Very toxic to aquatic organisms	Toxic to aquatic organisms; contains substances that are harmful to the aquatic environment	Toxic to aquatic organisms	Harmful to aquatic organisms; contains substances that are harmful to the aquatic environment	Harmful to aquatic organisms	Slightly harmful to aquatic organisms; contains substances that are harmful to the aquatic environment	Slightly harmful to aquatic organisms	Slightly harmful to aquatic organisms; contains substances occurring naturally in surface water
	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	B	C
(1) Black-list substance	≥ 0,1%										< 0,1	
(2) May cause heritable genetic damage		≥ 0,1%									< 0,1	
(3) May cause cancer			≥ 0,1%								< 0,1	
(4) Very toxic to aquatic organisms; may cause long-term adverse effects in the aquatic environment				≥ 25%		2,5 ≤ conc < 25%		0,25 ≤ conc < 2,5%			< 0,25%	
(5) Very toxic to aquatic organisms (in combination with (4))					≥ 25%		2,5 ≤ conc < 25%		0,25 ≤ conc < 2,5%		< 0,25%	
(6) Toxic to aquatic organisms; may cause long-term adverse effects in the aquatic environment (in combination with (4))						≥ 25%		2,5 ≤ conc < 25%			< 2,5%	
(7) Toxic to aquatic organisms (in combination with (4), (5) and (6))							≥ 25%		2,5 ≤ conc < 25%		< 2,5%	
(8) Harmful to aquatic organisms; may cause long-term adverse effects in the aquatic environment (in combination with (4) and (6))								≥ 25%			< 25%	
(9) Harmful to aquatic organisms (in combination with (4), (5), (6), (7) en (8))									≥ 25%		< 25%	
(10) Slightly harmful to aquatic organisms; may cause long-term adverse effects in the aquatic environment (in combination with (4), (5) and (8))										≥ 25%	< 25%	
(11) Slightly harmful to aquatic organisms											≥ 1%	
(12) Slightly harmful to aquatic organisms; natural occurrence in surface water												100%

14 ADVANCED OXIDATION PROCESSES (FENTON REACTION)

The Fenton reaction involves an advanced oxidation process. Advanced oxidation processes (which are a particular case of chemical oxidation processes) are oxidation processes that produce active oxygen species that react as powerful and clean oxidants.

The Fenton process is based on the redox oxidation of hydrogen peroxide to produce the OH* radical. Other methods to produce the OH* radical from H_2O_2 are for example H_2O_2 and UV, ozone/ H_2O_2 and ozone/UV.

The Fenton reaction is based on H_2O_2 and Fe^{2+} at pH 3. At pH 3, the first hydrolysed form of ferric ion ($Fe(OH)^{++}$) is in equilibrium with water, thereby controlling the rate of production of free OH* radical from the decomposition of H_2O_2.

There is evidence from recent research in advanced oxidation processes to assume the following pathway: $Fe^{2+} + HO\text{-}OH \rightarrow Fe(OH)^{++} + OH^*$.

In the absence of organics the generated OH* radical slowly further reacts consuming hydrogen peroxide. However, in the presence of organics (R-H) the following reaction takes place:

1. $R\text{-}H + OH^* \rightarrow R^* + H_2O$

Organic radicals are formed that react further by complex chain mechanisms or become terminated by deactivation and radical-radical combination. This process may occur in the absence or presence of oxygen gas (O_2). In the presence of oxygen gas, the alkyl radicals (R*) produced by advanced oxidation, react very rapidly and the formation of the peroxyl radical occurs:

2. $R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$

(Ground state molecular oxygen is consumed instead of the oxygen from the more expensive hydrogen peroxide).

The peroxyl radical may or may not be stable (which can slow down the oxidation process). In any case, oxygen is chemically introduced into the organic molecule and thus consumed, leading to the oxidation of organic molecules to more hydrophilic and usually more biodegradable intermediates. This is known as a clean route (unlike chlorination where chlorine atoms are introduced into the organic molecule).

The OH* radical is (after fluorine) the most powerful oxidant in nature and reacts in an aspecific way with any substance containing at least one hydrogen atom.

With the Fenton reaction there is no risk of an accumulation of oxygen. Therefore potentially dangerous reactions in the presence of VOCs cannot occur. Moreover as the H_2O_2 is present in very low concentrations (about 0.1 %) it should never be possible to reach explosive mixtures. On the contrary O_2 is consumed by the reaction in the above-mentioned conditions.

It was stated earlier that OH* is a very powerful oxidant. However, there are some dyes or groups that react more slowly than other groups (e.g. antraquinone dyes react 100 times more slowly than azo dyes because the product of the degradation is regenerated into the original one). However, what is interesting about Fenton is that the dyes that react slowly or not efficiently with the OH* radical are often removable by precipitation or complexation with iron (III), which is a reaction product of the Fenton process. As a result less iron (II) is consumed for nothing!

Moreover, in the enhanced system (the Enhanced Thermal Fenton ETF and the Enhanced Photo Fenton) the intention is to concentrate the reactants and to reactivate the iron(III) by reduction (thermally, via radiation UV-VIS, or via electrochemistry).

In conclusion, the Fenton reaction is a very efficient process for treating highly-loaded segregated streams with a high concentration of non readily biodegradable substances.