

Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej

Kierownik pracy: mgr inż. Mariusz Miłułka

Autorzy:

dr inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz

dr inż. Bogumił Gajdzicki

dr inż. Waldemar Machnowski

dr inż. Renata Żyła

mgr inż. Joanna Lewartowska

Katarzyna Grzywacz

mgr inż. Ewa Strzelecka-Jastrząb

Przedmowa

Przedstawione Państwu opracowanie wykonane zostało w ramach trójstronnej umowy zawartej pomiędzy Narodowym Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwem Środowiska a Instytutem Ochrony Środowiska w Warszawie.

Realizacja pracy odbywała się we współpracy z Instytutem Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach, Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, Ośrodkiem Produkcyjno Wdrożeniowym „Ekochem” Sp. Z o.o. w Szczecinie, pod kierunkiem Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie, który pełnił rolę koordynatora.

Podstawowym celem tego opracowania jest charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej.

Ww. charakterystyka objęła:

- przegląd technologii i instalacji w krajach Unii Europejskiej
- ocenę technologii w aspekcie bazy surowcowej, materiałochłonności, energochłonności
- przegląd metod i instalacji ograniczania emisji substancji do środowiska
- zestawienie źródeł emisji oraz rodzajów i ilości substancji wprowadzanych do środowiska
- wymagania prawne w zakresie ograniczania i kontroli emisji w krajach UE
- standardy emisyjne w krajach UE
- najlepsze dostępne techniki rekomendowane przez Komisję Europejską

W ramach opracowania dokonano przeglądu dokumentu referencyjnego w sprawie najlepszych dostępnych technik w przemyśle włókienniczym: ”Textile processing” opracowanego przez Techniczną Grupę Roboczą przy Europejskim biurze IPPC w Sewilli, raportów opracowanych przez stowarzyszenia producentów oraz organizacje międzynarodowe w tym UNECE, OECD, CEFIC, dyrektyw UE oraz rekomendacji dotyczących BAT i BEP zawartych w PARCOM 94/5.

SPIS TREŚCI

1. Przegląd technologii i instalacji w przemyśle włókienniczym w krajach UE	5
1.1. Wstęp.....	5
1.2. Zarys mechanicznych procesów przetwarzania surowców włókienniczych	6
1.2.1. Wytwarzanie przędzy	6
1.2.2. Wytwarzanie płaskich wyrobów włókienniczych (tkanin i dzianin)	6
1.3. Pranie wstępne włókien wełny surowej	8
1.3.1. Pranie wodne	8
1.3.2. Pranie rozpuszczalnikowe	8
1.3.3. Aspekt środowiskowy prania wstępnego wełny surowej.....	9
1.4. Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych – stosowane technologie i urządzenia.....	9
1.4.1. Obróbka wstępna	9
1.4.2. Barwienie	13
1.4.3. Drukowanie wyrobów włókienniczych.....	21
1.4.4. Wykończanie wyrobów włókienniczych	24
1.4.5. Tendencje rozwojowe technik i technologii chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.....	26
2. Ocena technologii w aspekcie bazy surowcowej, materiałochłonności i energochłonności	29
2.1. Wstęp.....	29
2.2. Wstępne pranie włókien wełny surowej (ang. scouring)	29
2.2.1. Pranie wodne	30
2.2.2. Pranie rozpuszczalnikowe	33
2.3. Technologie chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.....	34
2.3.1. Analiza procesów chemicznej obróbki luźnego włókna, taśmy czesankowej i przędzy	34
2.3.2. Analiza procesów chemicznej obróbki dzianin.....	36
2.3.3. Analiza procesów obróbki chemicznej tkanin	39
2.4. Przemysł dywanowy	43
2.4.1. Barwienie luźnego włókna	43
2.4.2. Barwiarnie przędzy dywanowej wełnianej i mieszanek z wełną	44
2.4.3. Wytwarzanie dywanów	45
3. Metody i techniki ograniczenia emisji zanieczyszczeń.....	46
3.1. Oczyszczanie ścieków włókienniczych przy niskim obciążeniu osadu czynnego	46
3.2. Oczyszczanie mieszaniny ścieków z około 60% odzyskiem wody	47
3.3. Recykling ścieków włókienniczych przez oczyszczanie wybranych strumieni za pomocą technik membranowych.....	50
3.4. Oczyszczanie i odzysk ścieków zawierających pasty pigmentowe	53
3.5. Anaerobowe usuwanie barwników z pozostałości kąpieli napawających oraz past drukarskich.....	55
3.6. Oczyszczanie wybranych niebiodegradowalnych ścieków przez utlenianie chemiczne.	56
3.7. Oczyszczanie ścieków przez flokulację/strącanie i spalanie powstałego osadu	57
3.8. Oczyszczanie mieszaniny ścieków metodami biologicznymi i fizykochemicznymi.....	58
3.9. Techniki zmniejszające emisję zanieczyszczeń do powietrza	60
3.10. Oczyszczanie ścieków z procesu prania wełny	62

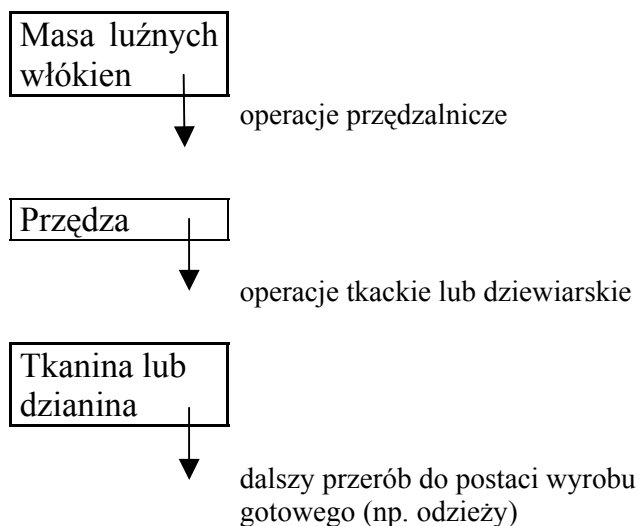
4.	Zestawienie źródeł emisji, oraz rodzajów i ilości substancji wprowadzanych do środowiska.....	65
4.1.	Wstęp.....	65
4.2.	Pranie wełny.....	65
4.2.1.	Wodne pranie wełny.....	65
4.2.2.	Pranie wełny rozpuszczalnikami.....	68
4.3.	Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.....	69
4.3.1.	Procesy chemicznej obróbki luźnego włókna, taśmy czesankowej, przędzy i wyczesów.....	70
4.3.2.	Procesy chemicznej obróbki dzianin.....	77
4.3.3.	Procesy chemicznej obróbki tkanin.....	82
4.4.	Przemysł dywanowy.....	97
4.4.1.	Barwiarnie przędzy dywanowej wełnianej i mieszanek z wełną.....	97
4.4.2.	Wytwarzanie dywanów.....	100
4.5.	Ogólne zagadnienia związane z odpadami powstającymi w przemyśle włókienniczym.....	102
5.	Wymagania prawne w zakresie ograniczenia i kontroli emisji w krajach UE.....	103
5.1.	Podstawowe akty prawne Unii Europejskiej w zakresie ograniczenia i kontroli emisji zanieczyszczeń do środowiska odnoszące się do zakładów przemysłu włókienniczego...	103
5.2.	Wymagania wybranych aktów prawnych Unii Europejskiej zakresie ograniczenia i kontroli emisji, których postanowienia odnoszą się do branży przemysłu włókienniczego.....	105
5.2.1.	Dyrektywa Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC).....	105
5.2.2.	Dyrektywa Rady 76/464/EWG w sprawie zanieczyszczenia powodowanego przez niektóre niebezpieczne substancje odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty oraz Dyrektywy „córki”.....	106
5.2.3.	Dyrektywa Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych.....	107
5.2.4.	Dyrektywa Rady 99/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji.....	108
6.1.	Standardy emisyjne obowiązujące w krajach Unii Europejskiej na mocy obowiązujących dyrektyw unijnych.....	110
6.1.1.	Dyrektywa Rady 83/513/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów kadmu.....	110
6.1.2.	Dyrektywa Rady 84/491/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów sześciochlorocykloheksanu.....	111
6.1.3.	Dyrektywa Rady 86/280/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do Dyrektywy 76/464/EWG.....	111
6.1.4.	Dyrektywa Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych.....	112
6.1.5.	Dyrektywa Rady 99/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji.....	113
6.2.	Standardy emisyjne krajowe.....	115
6.2.1.	Niemcy.....	115
6.2.2.	Wielka Brytania.....	119
7.	Najlepsze dostępne techniki (BAT) rekomendowane przez Radę Unii Europejskiej do stosowania w przemyśle włókienniczym. Graniczne wielkości emisyjne proponowane przez Komisję Europejską.....	120

7.1. Wprowadzenie.....	120
7.2. Omówienie technik i technologii uznanych za BAT w przemyśle włókienniczym ...	122
7.2.1. Odmierzanie i dystrybucja chemikaliów.....	122
7.2.2. Wybór i użycie środków chemicznych	122
7.2.3. Selekcja surowców włókienniczych.....	123
7.2.4. Zarządzanie wodą i energią.....	124
7.2.5. Zarządzanie strumieniami ścieków	125
7.2.6. Pranie wstępne włókien wełny surowej	125
7.2.7 Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych	127
7.2.8 Obróbka ścieków i zagospodarowanie odpadów	132
8. Europejski znak ekologiczny dla wyrobów włókienniczych	134

1. Przegląd technologii i instalacji w przemyśle włókienniczym w krajach UE

1.1. Wstęp

Procesy technologiczne realizowane w przemyśle włókienniczym dotyczą przerobu włókien naturalnych (pozyskiwanych z roślin lub zwierząt) i włókien chemicznych (wytwarzanych z surowców naturalnych lub syntetycznych). W wyniku kolejnych etapów tego przerobu włókna przyjmują postać wyrobów, co ilustruje poniższe zestawienie.



Podany wyżej ciąg kolejnych przekształceń surowca włókienniczego, utworzony jest przez operacje przędzalnicze, tkackie i dziewiarskie, noszące charakter procesów mechanicznych. Równoległe do tego mechanicznego przerobu, na kolejnych jego etapach, poszczególne postacie surowca/wyrobu tekstylnego, tj. włókno, przędza, tkanina lub dzianina, mogą podlegać operacjom wykończalniczym o charakterze chemicznym. Termin *operacje wykończalnicze* obejmuje szereg jednostkowych procesów technologicznych, w szczególności:

- obróbkę wstępną i bielenie,
- barwienie,
- drukowanie,
- apreturowanie,
- pranie,
- suszenie.

Od rodzaju wyrobu włókienniczego, jego przeznaczenia użytkowego i przyjętej technologii wytwarzania zależy dobór i kolejność stosowania ww. jednostkowych operacji technologicznych. Niektóre spośród nich (np. barwienie, drukowanie) – w przypadku

konkretnego wyrobu włókienniczego – mogą w ogóle nie być wykonywane; inne zaś (pranie, suszenie) mogą być powtarzane kilkakrotnie podczas realizacji procesu produkcyjnego.

1.2. Zarys mechanicznych procesów przetwarzania surowców włókienniczych

1.2.1. Wytwarzanie przędzy

Pierwszym procesem, jakiemu podlegają włókna naturalne oraz cięte (odcinkowe) włókna chemiczne jest przetwarzanie ich w postać przędzy. Dokonuje się tego w wyniku poddania masy luźnych włókien operacjom mechanicznym, poprzedzającym proces przędzenia (rozluźnianie, mieszanie i zgrzeblenie włókien), a następnie przędzeniu właściwemu. Istnieją dwa podstawowe systemy przędzenia:

- system wełniarski (w tym czesankowy): *stosowany do otrzymywania przędz z włókien wełny (100%) oraz przędz mieszkankowych, zawierających w swym składzie włókna wełny i włókna syntetyczne (np. poliestrowe, poliakrylonitrylowe lub poliamidowe).*
- system bawełniarski: *stosowany do otrzymywania przędz czysto bawełnianych oraz przędz zawierających w swym składzie włókna bawełny i włókna chemiczne (np. poliestrowe, wiskozowe lub poliamidowe).*

Aspekt środowiskowy operacji przędzalniczych

Kolejne operacje prowadzące do wytworzenia przędzy, którym poddawane są włókna w stanie suchym, nie powodują, w czasie trwania tych operacji, praktycznie żadnych skutków środowiskowych w odniesieniu do wody (ścieków) i powietrza. Należy jednak odnotować, że podczas operacji przędzalniczych stosowane są substancje chemiczne, które nanosi się na włókna w ilości 2-5% w celu bezzakłócenia przebiegu kolejnych etapów procesu wytwarzania przędzy.

Powszechnie stosuje się kilka rodzajów trudnodegradowalnych związków chemicznych, m.in. oleje mineralne i silikonowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które w etapie obróbki wykończalniczej zostają całkowicie usunięte z przędzy, bądź też z wytworzonej z niej tkaniny lub dzianiny. Najczęściej usuwanie ww. preparacji przędzalniczych następuje w wyniku obróbki materiału tekstylnego w wodnych kąpielach piorących, a to oznacza przedostawanie się tych substancji do ścieków.

W licznych przypadkach tkanina lub dzianina, zanim poddana zostanie operacji prania, podlega wysokotemperaturowej obróbce termicznej. Wówczas substancje znajdujące się na wyrobie, naniesione w procesie przędzenia, ulegają degradacji termicznej i jako lotne produkty rozpadu stanowią zanieczyszczenie powietrza odlotowego.

1.2.2. Wytwarzanie płaskich wyrobów włókienniczych (tkanin i dzianin)

Przędza stanowi materiał wyjściowy do produkcji dwóch podstawowych asortymentów płaskich wyrobów włókienniczych – tkanin i dzianin.

Wytwarzanie tkanin

Przygotowanie przędzy do przerobu na krosnach, w celu wytworzenia tkaniny, wymaga wykonania operacji wstępnej, tzw. klejenia osnów. Operacja ta polega na naniesieniu na przędze osnowowe substancji, które zapewniają zwiększenie ich wytrzymałości na naprężenia rozciągające powstające w czasie procesu tkania, co w efekcie zapewnia odpowiednio wysoką wydajność tego procesu. Stosowane są dwa podstawowe rodzaje tych substancji, nazywanych również klejonkami tkackimi lub, częściej, klejonkami. Są to:

- klejonki na bazie polisacharydów (skrobia i jej pochodne – np. karboksymetyloskrobia, pochodne celulozy – np. karboksymetyloceluloza [CMC]),
- klejonki na bazie polimerów syntetycznych (alkohol poliwinylowy [PAV], poliocetan winylu, poliakrylany).

Proces tkania, jako przerób odpowiednio przygotowanej (klejonej) przędzy osnowowej i wątkowej na krośnie, nie stwarza żadnych zagrożeń środowiskowych; zużywana jest jedynie energia elektryczna.

Aspekt środowiskowy procesów tkackich

Skutki środowiskowe procesów tkackich, a dokładniej – skutki operacji klejenia przędz osnowowych, ujawniają się w oddziale wykończalni, gdy surowa tkanina poddawana jest tzw. obróbce wstępnej, mającej na celu możliwie całkowite usunięcie z niej klejonek tkackich. Jest ono warunkiem koniecznym, umożliwiającym właściwe, skuteczne przeprowadzenie następnych operacji wykończalniczych, takich jak bielenie, barwienie, drukowanie, czy apreturowanie tkaniny.

Klejonki usuwane są z surowych tkanin w wyniku operacji prania (odklejania) w kąpielach wodnych, co powoduje, że w efekcie przedostają się do ścieków, stanowiąc bardzo duże ich obciążenie. Szacuje się, że przeciętnie 30-70% ładunku zanieczyszczeń ścieków powstających w przemyśle włókienniczym jest spowodowany obecnością w tych ściekach klejonek tkackich. Stąd też wiele uwagi poświęca się technikom umożliwiającym odzyskiwanie klejonek (szczególnie syntetycznych) z kąpeli piorących w celu ponownego ich wykorzystania.

Wytwarzanie dzianin

Przędza przeznaczona do wytwarzania dzianin poddawana jest specjalnemu przygotowaniu poprzez nanoszenie preparacji poślizgowych w celu ograniczenia naprężeń w procesie dziania, wynikających z tarcia pomiędzy przędzą i elementami prowadzącymi maszyny oraz igłami dziewiarskimi. Prawidłowy przebieg operacji dziania wymaga również użycia olejów mineralnych do smarowania igieł dziewiarskich. Substancje te przenoszone są na wytwarzane dzianiny w ilości zależnej od rodzaju maszyny i prędkości procesu. Zwykle stanowią 0,3-1% masy wyrobu dziewiarskiego.

Proces dziania, jako mechaniczne przetwarzanie przędzy w płaski wyrób włókienniczy, nie powoduje praktycznie żadnych negatywnych skutków środowiskowych.

Aspekt środowiskowy procesów dziewiarskich

Preparacje наносzone na przędze dziewiarskie oraz oleje mineralne, przenoszące się na dzianiny w procesie dziania, usuwane są z wyrobów dziewiarskich w wyniku operacji prania wstępnego, poprzedzającego właściwe operacje wykończalnicze, m.in. bielenie, barwienie, drukowanie. Oznacza to zanieczyszczanie ścieków wykończalniczych. Stopień obciążenia ścieków na skutek prania wstępnego wyrobów dziewiarskich zależy od ilości i jakości środowiskowej zastosowanych preparacji i olejów.

1.3 Pranie wstępne włókien wełny surowej

Włókna wełny, bezpośrednio po strzyżeniu owiec, zawierają znaczne ilości substancji towarzyszących, których usunięcie jest niezbędne w celu umożliwienia dalszego przerobu włókienniczego (wytworzenia przędzy). Tymi naturalnymi zanieczyszczeniami wełny surowej, nazywanej również wełną potną, są:

- tłuszcz 2-25% (w stosunku do masy wełny surowej),
- sucha pozostałość potu owcy 2-12%,
- brud 5-40%.

Wymienione zanieczyszczenia usuwane są w operacji prania wstępnego włókien wełny. Najczęściej dokonuje się tego na drodze obróbki w wodnych kąpielach piorących ; jedynie kilka fabryk w świecie stosuje metodę prania w rozpuszczalnikach organicznych.

1.3.1 Pranie wodne

Operacja polega na obróbce włókien wełny kolejno w kilku (4 – 8) przedziałach pralnicy, pomiędzy którymi następuje przepływ kąpieli piorącej na zasadzie przeciwprądu. Skuteczne usuwanie tłuszczopotu i brudu z wełny wymaga stosowania detergentów i środków alkalicznych oraz temperatury prania w granicach 55-70°C.

Nowoczesne pralnice do prania wstępnego włókien wełny wyposażone są w systemy umożliwiające efektywne odzyskiwanie tłuszczu i zawracanie kąpieli piorącej (po regeneracji) do ponownego użycia. Dzięki temu znacznemu obniżeniu ulega jednostkowe zużycie wody.

1.3. Pranie rozpuszczalnikowe

Jedną z bardziej znanych technologii bezwodnego prania wełny surowej jest system WOOLTECH oparty na wykorzystaniu trichloroetylenu. Usuwanie tłuszczu i pozostałych zanieczyszczeń następuje tu w wyniku obróbki włókien wełny w kolejnych (3 – 4) sekcjach pralnicy. Po opuszczeniu ostatniej sekcji, wełna poddawana jest odwirowaniu w celu usunięcia rozpuszczalnika, a następnie suszeniu. Cała instalacja (łącznie z wirówką i suszarką) jest w pełni hermetyczna. Układ recyklingu rozpuszczalnika oraz dwustopniowy system usuwania (destrukcji) śladowych ilości trichloroetylenu uwalniających się z instalacji, zapobiegający jego emisji do atmosfery, zapewnia technologii WOOLTECH wysokie walory środowiskowe.

1.3.3 Aspekt środowiskowy prania wstępnego wełny surowej

Pranie wstępne włókien wełny surowej powoduje duże zagrożenia środowiskowe, przejawiające się głównie zanieczyszczeniem ścieków. Na skutek tej operacji do ścieków przedostają się m.in.:

- duży ładunek zanieczyszczeń organicznych w postaci zawiesin oraz w formie rozpuszczonej,
- pestycydy (np. środki stosowane do ochrony owiec przed pasożytami),
- detergenty.

W przypadku rozpuszczalnikowej metody prania wstępnego wełny potnej, np. system WOOLTECH, mimo stosowania zabezpieczeń, należy liczyć się z emisją do środowiska śladowych ilości trichloroetylenu.

1.4 Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych – stosowane technologie i urządzenia

1.4.1 Obróbka wstępna

Jednostkowym operacjom technologicznym, składającym się na obróbkę wstępną, mogą być poddawane wszystkie surowce włókiennicze na różnych etapach przetworzenia, tj. w formie luźnych włókien, przędzy oraz tkanin i dzianin. Celem tego etapu wykończenia wyrobów włókienniczych jest usunięcie naturalnych zanieczyszczeń włókien oraz tych wszystkich substancji chemicznych, nanoszonych na wyroby we wcześniejszych fazach przerobu (w procesie przędzenia, tkanin, dziania), które mogłyby utrudnić przebieg dalszych operacji wykończalniczych takich jak: bielenie, barwienie, apreturowanie. Wyrobom włókienniczym należy nadać odpowiedni, równomierny poziom zdolności sorpcyjnej m.in. w odniesieniu do barwników i/lub środków apreterskich.

Dobór i kolejność operacji jednostkowych uzależniony jest od rodzaju surowca (bawełna, wełna, włókna chemiczne) i formy wyrobu (przędza, tkanina, dzianina).

Wyroby z włókien bawełny i innych włókien celulozowych

Obróbka wstępna tego ważnego asortymentu tekstyliów (m.in. tkanin bawełnianych i poliestrowo-bawełnianych, wyrobów ze sztucznych włókien celulozowych oraz ich mieszanek z włóknami syntetycznymi) należy do najbardziej złożonych, energo- i wodochłonnych procesów wykończalniczych o wyraźnie negatywnym oddziaływaniu na środowisko. Wykonywane są tu następujące operacje jednostkowe:

Opalanie dokonywane w tzw. opalarkach poprzez szybkie przeprowadzenie wyrobu nad płomieniem palnika gazowego, ma na celu usunięcie wszelkich włókien elementarnych oraz fragmentów przędzy wystających ponad powierzchnię wyrobu.

Odklejanie ma na celu usunięcie z tkanin klejonek tkackich. Stosowane metody odklejania uwarunkowane są rodzajem klejunki, którą należy usunąć z tkaniny. W przypadku klejonek

skrobiowych stosowane jest *odklejanie enzymatyczne*, polegające na użyciu środków enzymatycznych do degradacji skrobi w celu ułatwienia jej usunięcia z tkaniny. Operacje odklejania enzymatycznego dokonywane są metodą napawanie-parowanie (*pad-steam*), a także metodą okresową (np. w barwiarkach zwrotnych) oraz metodą *pad-batch*.

W przypadku rozpuszczalnych w wodzie klejonek syntetycznych, do ich usunięcia z tkaniny wystarczy zazwyczaj pranie w kąpeli wodnej zawierającej węglan sodowy i środki zwilżające.

Proces prania przeprowadzany jest zwykle w pralnicach szerokościowych, ale stosowana jest również metoda napawanie-parowanie (*pad-steam*).

Merceryzacja ma na celu zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i poprawę stabilności wymiarowej oraz nadanie połysku wyrobom bawełnianym. Operacja ta powoduje również poprawę właściwości sorpcyjnych włókien bawełny. Dokonywana jest zwykle w odniesieniu do tkanin i dzianin, rzadziej – przędzy. Najczęściej stosowaną metodą merceryzacji jest obróbka wyrobu bawełnianego, w stanie naprężonym, w roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu 270-300 g/l w temperaturze 10-20°C w czasie 40-50 sekund.

Alternatywą wyżej określonego procesu merceryzacji jest obróbka tekstyliów bezwodnym ciekłym amoniakiem, prowadząca do uzyskiwania podobnych efektów. Znacznie bardziej rozpowszechnioną metodą merceryzacji jest technologia z zastosowaniem wodorotlenku sodowego. Technologia polegająca na obróbce ciekłym amoniakiem stosowana jest w Europie jedynie w kilku zakładach.

Bielenie wyrobów z włókien celulozowych ma na celu usunięcie naturalnej barwy włókien bawełny, lnu, konopi, spowodowanej obecnością na tych włóknach barwnych zanieczyszczeń, których nie można usunąć na drodze prania. Operacja bielenia może być pominięta w przypadku, gdy wyrób przeznaczony jest do barwienia na ciemne kolory. Jeśli natomiast wyrobowi nadawany jest jasny kolor, lub w ogóle nie jest przewidywane jego barwienie, wykonanie operacji bielenia jest niezbędne. Bieleniu poddawane są tekstylia zarówno w postaci przędzy, tkanin i dzianin. Najczęściej stosowanymi środkami bielącymi są:

- *nadtlenek wodoru (H_2O_2)*: obróbka wyrobu w roztworze zawierającym H_2O_2 , wodorotlenek sodowy, środki stabilizująco-sekwestrujące i detergenty, w temperaturze 60-90°C. Stosowane są różne technologie bielenia nadtlenkowego, m.in. bielenie okresowe w aparatach farbiarskich, bielenie metodą *pad-batch*.

- *podchloryn i chloryn sodowy ($NaClO$, $NaClO_2$)*: ze względów ekologicznych związki te tracą na znaczeniu jako środki bielące. Są jednak, w ograniczonym zakresie – tylko do kilku szczególnych przypadków – wciąż stosowane w Europie do bielenia wyrobów z włókien lnu i konopi oraz dzianin bawełnianych, gdy konieczne jest uzyskanie wysokiego stopnia bieli.

Mogą być niekiedy stosowane w pierwszym etapie bielenia, poprzedzającym obróbkę z wykorzystaniem nadtlenu wodoru (tzw. metoda podchlorynowo-nadtlenkowa).

- *kwasa nadoctowy* (CH_3COOOH): jest środkiem bielącym, który nie zdobył jeszcze szerokiego zastosowania. Uzyskanie przy jego pomocy właściwych efektów bielenia wymaga precyzyjnej kontroli parametrów procesu (m.in. wartości pH).

Wyroby z włókien wełny

Wyroby wełniane w postaci przędzy, tkanin lub dzianin – zanim poddane zostaną barwieniu – podlegają karbonizacji, praniu wstępnemu i bieleniu. Jeśli przewiduje się barwienie wełny w postaci luźnych włókien, wówczas po uprzednim praniu wstępnym, poddaje się je operacji karbonizacji i ewentualnie bielenia.

Karbonizacja ma na celu całkowite usunięcie zanieczyszczeń typu roślinnego. Operacja ta w wydaniu klasycznym polega na traktowaniu wełny (włókien lub tkaniny) 6-9% roztworem kwasu siarkowego i obróbce termicznej nasączonego tym roztworem wyrobu w temperaturze 105-130°C. Po mechanicznym usunięciu zdegradowanych, kruchych zanieczyszczeń celulozowych następuje neutralizacja wełny za pomocą octanu sodowego lub amoniaku.

Nowoczesny system karbonizacji tkanin wełnianych CARBOSOL (licencja firmy Sperotto Rimar) jest procesem ciągłym, na który składają się trzy etapy: napawanie tkaniny tetrachloroetylenem, napawanie roztworem kwasu siarkowego, obróbka termiczna. Technologia ta wykazuje istotne zalety w stosunku do metody tradycyjnej; istnieje mniejsze ryzyko uszkodzenia włókien wełny, dzięki pełnemu odzyskowi stosowanego rozpuszczalnika organicznego (obieg zamknięty) technologia CARBOSOL jest oceniana pozytywnie również z ekologicznego punktu widzenia.

Pranie wstępne przędzy, tkanin i dzianin wełnianych ma na celu usunięcie z tych wyrobów substancji nanoszonych podczas operacji przędzalniczych, tkackich i dziewiarskich, tak aby włókna wełny zyskały odpowiednio wysoki stopień zwilżalności oraz chłonności środków bielących i barwników, niezbędny do skutecznego przeprowadzenia dalszych operacji wykończalniczych. Stosowane są dwie metody prania wyrobów wełnianych:

- *pranie wodne*: prowadzone w neutralnych (lub słabo alkalicznych) kąpielach zawierających niejonowe i/lub anionowe detergenty. Operacja ta z zasady przeprowadzana jest metodą okresową w aparatach barwiarskich, w których – w następnym etapie – dokonuje się barwienia przędzy lub tkaniny. Do prania wyrobów wełnianych stosowane są zatem odpowiednio: aparaty do barwienia przędzy oraz pasmowe barwiarki dyszowe, zapewniające niskonapięciowy sposób transportu pasma tkaniny.

- *pranie rozpuszczalnikowe*: stosowane zwykle w odniesieniu do tkanin silnie zabrudzonych substancjami typu olejowego w czasie operacji dziewiarskich lub tkackich; najczęściej wykorzystywanym rozpuszczalnikiem jest tetrachloroetylen. Pranie realizuje się metodą okresową lub metodą ciągłą w specjalnych (hermetycznych) pralnicach szerokościowych. Rozpuszczalnik cyrkuluje w układzie zamkniętym – po oczyszczeniu jest zawracany do ponownego użycia.

Bielenie wełny polega na obróbce nadtleniem wodoru (H_2O_2). Niekiedy, dla uzyskania szczególnie wysokiego stopnia bieli, dodatkowo przeprowadza się bielenie środkiem redukcyjnym, stosując hydrosulfit.

Wyroby z włókien chemicznych

Obróbce wstępnej poddawane są wyroby z włókien sztucznych i syntetycznych, zarówno w postaci przędzy, jak i tkanin oraz dzianin, w celu przygotowania ich do należytego przeprowadzenia dalszych operacji wykończalniczych, takich jak barwienie, drukowanie, apretowanie.

Pranie wstępne ma na celu usunięcie z tych wyrobów preparacji przedzalniczych i dziewiarskich, klejonek tkackich i innych chemicznych środków pomocniczych nanoszonych na nie we wcześniejszych etapach przerobu. W operacji prania wstępnego tego asortymentu surowcowego tekstyliów usuwane są także różne substancje nanoszone na włókna (np. środki antyelektrostatyczne) lub powstające w fazie wytwarzania włókien (niskocząsteczkowe oligomery, monomery).

Jeśli bezpośrednio po praniu wstępnym następuje barwienie wyrobu metodą okresową (co jest praktycznie regułą w przypadku przędzy, ale również często stosowane dla tkanin i dzianin), wówczas operacja prania przeprowadzana jest w tym samym aparacie barwiarskim, w którym dokonywane jest barwienie wyrobu. Są to aparaty do barwienia przędzy w nawojach oraz barwiarki dyszowe lub nawojowe do barwienia tkanin i dzianin.

Stabilizacja termiczna (termostabilizacja) jest ważną operacją obróbki wstępnej, zapewniającą tkaninom i dzianinom stabilność kształtu w dalszych etapach wykończenia oraz podczas użytkowania tych wyrobów. Polega ona na obróbce termicznej wyrobu w środowisku gorącego powietrza; dokonywana jest w tzw. suszarko-stabilizerkach, umożliwiających prowadzenie wyrobu przez komory grzejne w stanie rozprostowanym, przy pełnej kontroli szerokości.

W zależności od przyjętego procesu produkcyjnego, możliwe są następujące umiejscowienia operacji termostabilizacji w procesie technologicznym:

- termostabilizacja / pranie / barwienie,
- pranie / termostabilizacja / barwienie,
- pranie / barwienie / termostabilizacja.

Aspekt środowiskowy obróbki wstępnej tekstyliów

Największy wpływ operacji obróbki wstępnej wyrobów włókienniczych na środowisko przejawia się w odniesieniu do ścieków. Wodochłonność tych operacji idzie w parze z silnym zanieczyszczeniem wody technologicznej wieloma rodzajami, często trudnodegradowalnych, związków chemicznych. Do najważniejszych z nich, niezależnie od składu surowcowego wyrobu włókienniczego, należą: klejonki tkackie, preparacje przędzalnicze i dziewiarskie (np. oleje silikonowe). Ponadto obróbka wstępna poszczególnych asortymentów surowcowych tekstyliów prowadzi do powstawania specyficznych zagrożeń środowiskowych:

- merceryzacja wyrobów bawełnianych: obciążenie ścieków alkaliami (NaOH),
- bielenie wyrobów bawełnianych, lnianych: zanieczyszczenie ścieków adsorbowanymi związkami chloru (AOX),
- karbonizacja wyrobów z włókien wełny: przedostawanie się do ścieków kwasu siarkowego,
- pranie wstępne wyrobów wełnianych: zanieczyszczenie ścieków insektycydami, i innymi biocydami; w przypadku prania rozpuszczalnikowego – groźba emisji tetrachloroetylenu do powietrza i ścieków.

1.4.2 Barwienie

Ogólna charakterystyka stosowanych metod barwienia

Spośród ogólnej ilości wytwarzanych wyrobów włókienniczych jedynie niewielka część trafia do użytkownika nie poddana barwieniu. Pozostała, nieporównanie większa część tekstyliów, podlega barwieniu na jednym z etapów procesu wytwarzania. Operacji tej poddaje się:

- luźne włókna,
- przędzę,
- tkaniny, dzianiny,
- wyroby gotowe (np. pewne asortymenty dzianych artykułów odzieżowych).

W przemyśle włókienniczym stosowanych jest wiele sposobów barwienia; wśród nich wyróżnia się dwie zasadnicze grupy metod – okresowe metody oraz metody ciągłe i półciągłe.

Metody okresowe (kąpielowe)

Te metody barwienia, zwane również barwieniem wyciągowym, polegają na trwającej pewien czas obróbce materiału tekstylnego w wodnym roztworze barwnika (kąpeli barwiarskiej). Wysoka temperatura kąpeli barwiarskiej oraz obecność w niej chemicznych środków pomocniczych stwarzają odpowiednie warunki do dyfuzji cząsteczek barwnika do powierzchni włókien, a następnie do dyfuzji/migracji tych cząsteczek w wewnętrznych obszarach włókna.

Po zakończeniu etapu sorpcji barwnika przez substrat włókienniczy, kąpiel barwiarska (wraz z pewną ilością barwnika nie zaadsorbowanego przez włókno) zostaje odprowadzona do ścieków, zaś wyrób włókienniczy poddany praniu w celu usunięcia znajdujących się w nim nie utrwalonych cząsteczek barwnika oraz pozostałości środków chemicznych dodanych wcześniej do kąpeli barwiarskiej. Operacja prania wyrobu dokonywana jest z reguły w tym samym aparacie, w którym przeprowadzono barwienie.

Podstawowym parametrem techniczno-technologicznym aparatów barwiarskich, służących do realizacji okresowych metod barwienia, jest *krotność kąpeli*. Wielkość ta określona jest stosunkiem masy wyrobu barwionego w danym aparacie do minimalnej masy kąpeli, jaka musi się w nim znajdować, aby uzyskać właściwe efekty barwienia. Parametr ten wpływa nie tylko na przebieg i efekty procesu barwienia, ale decyduje również o jego skutkach środowiskowych, w tym o wodo- i energochłonności procesu.

W tabeli 1 zamieszczono zakresy najczęściej spotykanych nominalnych wartości *krotności kąpeli*, podawane przez producentów kilku typów aparatów barwiarskich.

Tabela 1.1

Krotność kąpeli różnych typów okresowych aparatów barwiarskich

Aparat barwiarski	Materiał tekstylny	Krotność kąpeli
- do barwienia włókna	dowolny surowiec w postaci luźnego włókna	1:4 – 1:12
- do barwienia przędzy (nawoje)	dowolny surowiec w postaci przędzy	1:8 – 1:15
- do barwienia przędzy (motki)	przędza w postaci motków (np. wełniana, akrylowa)	1:15 – 1:25
Barwiarka pasmowa (<i>haspel</i>)	tkaniny i dzianiny w postaci pasma	1:15 – 1:40
Barwiarka dyszowa (<i>jet</i>)	tkaniny i dzianiny w postaci pasma	1:4 – 1:10
Barwiarka z aerodynamicznym transportem wyrobu (<i>airflow</i>)	delikatne tkaniny i dzianiny w postaci pasma	1:3 – 1:5
Barwiarka nawojowa	tkaniny (dzianiny) w postaci nawoju	1:8 – 1:10
Barwiarka szerokościowa zwrotna (<i>jigger</i>)	tkanina w pełnej szerokości	1:3 – 1:6

Aparaty barwiarskie umożliwiające barwienie w warunkach niskiej krotności kąpeli (np. aparat *airflow* – 1:3) odznaczają się niewielkim jednostkowym zużyciem wody oraz wynikającą stąd oszczędnością energii cieplnej, niezbędnej do ogrzewania kąpeli barwiarskich.

Metody ciągłe i półciągłe

Kąpiel barwiąca w tych metodach barwienia наносzona jest na wyrób najczęściej poprzez napawanie, bądź innym systemem, np. poprzez natrysk lub nanoszenie kąpeli w postaci piany. Wyrób włókienniczy, w stanie rozprostowanym do pełnej szerokości, jest zanurzany w kąpeli, a następnie poddany kontrolowanemu odżęciu, tak aby pozostająca w nim ilość

kąpieli zapewniała uzyskanie oczekiwanego efektu wybarwienia wyrobu. W następnym etapie, metodą termiczną (oddziaływanie pary lub gorącego powietrza) lub chemiczną uzyskuje się trwałe związanie barwnika z surowcem barwionego wyrobu tekstylnego. Końcowym etapem w tych metodach barwienia jest pranie mające na celu usunięcie z wyrobu nieutrwalonych cząsteczek barwnika i różnego rodzaju środków pomocniczych naniesionych na ten wyrób wraz z kąpielą barwiarską.

W metodach ciągłych kolejne etapy procesu barwienia (napawanie, utrwalanie, pranie) przebiegają nieprzerwanie, kolejno po sobie; natomiast w metodach półciągłych, po napawaniu (prowadzonym sposobem ciągłym) następuje przerwanie procesu – utrwalanie i pranie są operacjami niezależnymi od napawania.

Podstawowym parametrem procesowym obu tych metod jest wskaźnik *naniesienie kąpeli* (ang. wet pick-up), określający, wyrażoną w procentach, zawartość kąpeli w wyrobie włókienniczym po napawaniu.

Barwienie wyrobów z włókien celulozowych

Barwieniu poddawane są zarówno tkaniny i dzianiny bawełniane oraz lniane, jak też przędze i luźne włókna. W ostatnich latach najczęściej stosowaną grupą barwników do tego asortymentu surowcowego są barwniki reaktywne. Barwniki bezpośrednie, a tym bardziej kadziowe i siarkowe, odgrywają znacznie mniejszą rolę.

Barwienie metodą okresową

Włókna bawełny, przędza oraz dzianiny bawełniane barwione są, praktycznie wyłącznie, metodą okresową. Stosowane są tu zarówno barwniki reaktywne, jak i bezpośrednie. W przypadku obu tych grup barwników, a szczególnie barwników reaktywnych, w celu zwiększenia ich sorpcji, nieodzowne jest stosowanie alkaliów (NaOH lub Na₂CO₃) oraz znacznych ilości soli (NaCl, Na₂SO₄). Uzyskanie intensywnych wybarwień barwnikiem reaktywnym o niskim powinowactwie do włókna celulozowego wymaga dodania do kąpeli barwiarskiej soli w ilości odpowiadającej nawet stężeniu 100 g/l.

Po etapie sorpcji barwnika przez substrat włókienniczy następuje spust kąpeli barwiarskiej (z pewną ilością barwnika nie zaadsorbowanego przez włókno) do ścieków. Ostatnim etapem barwienia jest pranie i ewentualna obróbka końcowa (np. zmiękczenie) wybarwionego wyrobu.

Barwienie metodą ciągłą i półciągłą

Metody ciągłe odgrywają największą rolę w barwieniu tkanin z włókien celulozowych. Powszechnie znana metoda *napawanie-parowanie* (ang. *pad-steam*) wykorzystywana jest w przypadku wszystkich grup aplikacyjnych barwników, stosowanych do barwienia tych tkanin. Na proces barwienia tkanin bawełnianych barwnikami reaktywnymi metodą *pad-steam* składają się następujące operacje:

- napawanie tkaniny kąpielą barwiarską,
- suszenie,
- napawanie tkaniny roztworem alkaliów,
- utrwalanie barwnika (w środowisku pary nasyconej),
- pranie i suszenie tkaniny,

Inną ciągłą metodą barwienia tkanin bawełnianych barwnikami reaktywnymi jest metoda *napawanie-suszenie* (ang. *pad-dry*). W tym wypadku proces polega na:

- napawaniu tkaniny kąpielą barwiarską zawierającą alkalia,
- obróbce termicznej (suszeniu tkaniny i utrwalaniu barwnika).

Bardzo często stosowanym sposobem barwienia tkanin z włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi jest metoda *zimnonawojowa* (ang. *pad-batch*), na którą składa się:

- napawanie tkaniny kąpielą zawierającą barwnik i alkalia oraz nawinięcie jej na tokę,
- utrwalenie barwnika w czasie „leżakowania” tkaniny w temperaturze otoczenia,
- pranie w pralni szerokościowej i suszenie tkaniny.

Chemiczne środki pomocnicze stosowane w barwieniu

Proces barwienia, w zależności od użytej grupy barwników i przyjętej metody, wymaga stosowania wielu różnych chemicznych środków pomocniczych. W tabeli 2 zestawiono środki chemiczne najczęściej stosowane do barwienia wyrobów z włókien celulozowych oraz podano ich podstawowe funkcje w tym procesie.

Tabela 1.2

Chemiczne środki pomocnicze stosowane w barwieniu wyrobów z włókien celulozowych

Grupa barwników	Chemiczne środki pomocnicze / cel stosowania	Metoda barwienia
Reaktywne	<ul style="list-style-type: none"> - NaOH lub Na₂CO₃: do uzyskania pH w granicach 9,5–11,5. - Sól (NaCl): stosowana w celu zwiększenia sorpcji barwników o niskim powinowactwie do włókna. - Detergenty: do skutecznej operacji prania po barwieniu. 	<ul style="list-style-type: none"> - okresowa - zimnonawojowa - <i>pad-steam</i> - <i>pad-dry</i>
Bezpośrednie	<ul style="list-style-type: none"> - Sól (NaCl): stosowana w celu zwiększenia stopnia wyczerpania barwnika z kąpeli. - Detergenty: jako środki zwilżające i dyspergujące. - Kationowe środki utrwalające: do poprawy odporności wybarwień na czynniki mokre. 	<ul style="list-style-type: none"> - okresowa - zimnonawojowa - <i>pad-steam</i>
Kadziowe	<ul style="list-style-type: none"> - Alkalia i środki redukujące (hydrosulfit, dwutlenek tiomocznika i inne): w celu przemiany barwnika do formy rozpuszczalnej. - Detergenty: do skutecznej operacji prania po barwieniu. 	<ul style="list-style-type: none"> - okresowa - <i>pad-steam</i>

	- Środki utleniające (H ₂ O ₂ , lub zawierające chlor): do utrwalania barwnika na włóknie.	
--	--	--

Barwienie wyrobów wełnianych

Wyroby z włókien wełny, na różnych etapach przerobu tego surowca, barwione są praktycznie wyłącznie metodami okresowymi. Stosowane są następujące grupy barwników:

- kwasowe,
- kwasowo-chromowe,
- metalokompleksowe 1:1 i 1:2,
- reaktywne.

Barwienie barwnikami kwasowymi przebiega w środowisku kwasowym, przy czym zakres pH kąpieli barwiarskiej jest znacznie zróżnicowany w zależności od typu barwnika kwasowego. Im niższe powinowactwo do włókna wełny wykazują cząsteczki barwnika, tym silniej kwasowe środowisko (niższe pH) należy stworzyć, aby osiągnąć odpowiednie warunki do sorpcji barwnika. Do tego celu stosowane są kwasy organiczne, mrówkowy i octowy, a także sole kwasotwórcze (np. siarczan amonowy). Uzyskanie równomiernych wybarwień wymaga dodawania do kąpieli barwiarskich tzw. środków wyrównujących, będących zazwyczaj anionowymi lub niejonowymi związkami powierzchniowo-czynnymi.

Na operację barwienia wełny barwnikami kwasowo-chromowymi składają się dwa zasadnicze, następujące po sobie etapy:

- pierwszy, polegający na obróbce wyrobu w kąpieli barwiarskiej, ma na celu „wprowadzenie” cząsteczek barwnika na materiał tekstylny,
- drugi, zwany *chromowaniem następczym* (ang. *afterchroming*), dokonywany jest poprzez dodanie do wyczerpanej kąpieli barwiarskiej (po zakończeniu etapu pierwszego) dwuchromianu sodu lub potasu w celu utworzenia we włóknie kompleksowych połączeń barwnika z kationem chromu Cr⁺³, co gwarantuje doskonałe odporności wybarwień.

Barwienie barwnikami metalo-kompleksowymi 1:1 prowadzone jest w warunkach dużej kwasowości kąpieli barwiarskiej (pH: 2-2,5 od kwasu siarkowego) w obecności siarczanu sodu i środków wyrównujących. Stosowanie barwników metalo-kompleksowych 1:2 nie wymaga tak silnie kwasowego środowiska; pH w zakresie 5-7 uzyskuje się od kwasu octowego i octanu amonowego. W tabeli 3 podano podstawowe rodzaje środków pomocniczych używanych w operacjach barwienia wyrobów z włókien wełny.

Tabela 1.3

Chemiczne środki pomocnicze stosowane w barwieniu wyrobów z włókien wełny

Grupa barwników	Chemiczne środki pomocnicze / cel stosowania	Metoda barwienia
Kwasowe	- kwas mrówkowy lub octowy: dodawane do kąpieli barwiarskiej w celu uzyskania odpowiedniej wartości pH.	Okresowa

	- sole (siarczan sodowy i amonowy) oraz środek wyrównujący: do uzyskania równomiernych wybarwień.	
Kwasowo-chromowe	- kwas mrówkowy lub octowy: do „nastawiania” pH kąpieli barwiarskiej w granicach 3 – 4,5. - środek redukujący (tiosiarczan sodowy): do redukcji kationów $Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3}$ podczas etapu chromowania. - dwuchromian sodu lub potasu: do etapu chromowania .	okresowa (metoda chromowania następczego)
Metalo-kompleksowe 1:1	- kwas siarkowy lub mrówkowy: do uzyskania pH w zakresie 2-2,5. - sól (siarczan sodowy):	- okresowa
Metalo-kompleksowe 1:2	- siarczan lub octan amonowy: do uzyskania pH 4,5 - 7. - środek wyrównujący.	- okresowa
Reaktywne	- kwas mrówkowy i octowy: w celu uzyskania wartości pH w granicach 4,5 – 7. - środek wyrównujący.	- okresowa

Barwienie wyrobów z włókien syntetycznych

Wyroby z włókien poliamidowych (PA)

Wyroby z włókien poliamidowych (PA) barwią się stosunkowo łatwo kilkoma grupami barwników – barwnikami zawieszinowymi, kwasowymi, metalokompleksowymi i reaktywnymi. Barwienie tkanin i dzianin PA poprzedzone jest zwykle operacją wstępnej stabilizacji termicznej, wykonywaną w suszarkach ramowych, w celu zwiększenia odporności wyrobu na powstawanie zagnieceń (załamków) w warunkach procesu barwienia. Niezależnie od postaci wyrobu PA (przędza, tkanina, dzianina) oraz stosowanych barwników, barwienie dokonywane jest metodą okresową.

Stosowanie barwników zawieszinowych do włókien PA jest ograniczone do wybarwień o małej intensywności (do jasnych odcieni). Powszechnie stosowane są natomiast barwniki kwasowe. Uzyskanie odpowiedniej jakości (równomiernego) wybarwienia wyrobu z włókien PA wymaga ścisłej kontroli pH i temperatury podczas procesu, a także stosowania środków wyrównujących.

Z grupy barwników metalokompleksowych największą przydatność do barwienia omawianego surowcowego asortymentu tekstyliów wykazują barwniki metalokompleksowe 1:2.

Chemikalia i środki pomocnicze stosowane najczęściej w operacji barwienia wyrobów z włókien PA podano w tabeli 1.4.

Wyroby z włókien poliestrowych (PES)

Budowa chemiczna włókien poliestrowych (PES) powoduje, że są one trudno barwiącym się surowcem. Wymagają stosowania warunków wysokotemperaturowych (HT), 120-135°C. W

przeszłości barwienie włókien PES odbywało się tzw. metodą przenośnikową, polegającą na obróbce w kąpeli barwiarskiej (o temperaturze 100°C), zawierającej specjalne związki (*przenośniki*, ang. *carriers*) ułatwiające dyfuzję barwników zawieszonych do wnętrza włókna. Z uwagi na stwierdzoną szkodliwość zdrowotną i środowiskową przenośników, metoda ta nie jest obecnie stosowana.

Wyroby z włókien PES barwione są w większości metodą okresową. W przypadku tkanin znalazła zastosowanie również metoda ciągła (proces *Thermosol*), polegająca na:

- napawaniu tkaniny kąpielą barwiarską,
- suszeniu w temperaturze 100-135°C,
- utrwalaaniu barwnika (200-220°C, 15-25 s).

Chemiczne środki pomocnicze stosowane w barwieniu wyrobów z włókien PES podano w tabeli 1.4.

Wyroby z włókien poliakrylonitrylowych (PAN)

Wyroby z włókien poliakrylonitrylowych (PAN) można barwić barwnikami zawieszonymi i kationowymi. Przędzę w formie motków i nawojów, a także tkaniny barwi się metodą okresową.

Barwniki zawieszinowe stosuje się dla uzyskania jasnych odcieni; włókna PAN zabarwiają się z dostateczną wydajnością w temperaturze poniżej 100°C, bez użycia przenośników.

Aplikacja barwników kationowych odbywać się może metodą okresową (kąpiel barwiarska zawiera niejonowe środki dyspergujące oraz środki opóźniające sorpcję barwników - ang. *retarding agents*) oraz metodą ciągłą *pad-steam*.

Chemiczne środki pomocnicze używane do barwienia wyrobów z włókien PAN podano w tabeli 1.4.

Aspekt środowiskowy procesów barwienia

Realizacja barwienia wyrobów włókienniczych, niezależnie od poddawanego tej obróbce surowca, stosowanej metody oraz grupy barwników, prowadzi do powstawania kilku rodzajów zagrożeń środowiskowych. Są to przede wszystkim:

- zanieczyszczanie ścieków barwnikami oraz wszelkiego typu chemikaliami (sole, kwasy, alkalia) i środkami pomocniczymi (m.in. detergenty); substancje te (oprócz barwników) przedostają się do ścieków w takiej ilości, w jakiej zostały użyte w procesie barwienia,
- zużywanie znacznych ilości wody i energii (szczególnie w okresowych metodach barwienia),
- emisja substancji toksycznych do powietrza podczas obróbki termicznej tekstyliów (etap utrwalaania barwnika) w ciągłych metodach barwienia – *Thermosol*, *pad-dry*.

W celu ograniczenia ww. uciążliwości dla środowiska naturalnego ze strony operacji barwiarskich należy podejmować wielokierunkowe działania zarówno natury technicznej (unowocześnianie konstrukcji maszyn i urządzeń), jak i technologicznej (dobór optymalnych parametrów procesowych oraz stosowanych barwników i środków pomocniczych).

Tabela 1.4

Zestawienie rodzajów barwników, środków pomocniczych i stosowanych metod barwienia wyrobów z włókien PA, PES i PAN.

Grupa barwników	Chemiczne środki pomocnicze / cel stosowania	Metoda barwienia
<i>wyroby z włókien poliamidowych (PA)</i>		
Kwasowe, Metalokompleksowe 1:2, Zawiesinowe	- kwas octowy: dodawany do kąpieli barwiarskiej w celu uzyskania odpowiedniej wartości pH. - środki wyrównujące: dla uzyskania równomiernych wybarwień. - barwienie w temperaturze bliskiej wrzenia	okresowa
<i>wyroby z włókien poliestrowych (PES)</i>		
Zawiesinowe	- kwas octowy: dodawany do kąpieli barwiarskiej w celu uzyskania wartości pH 4-5. - środki wyrównujące: dla uzyskania równomiernych wybarwień. - barwienie ciśnieniowe w temperaturze 120-135°C.	okresowa (HT)
	- kwas octowy: dodawany do kąpieli barwiarskiej w celu uzyskania wartości pH 4-5. - zagęstniki (poliakrylany lub alginiany) dodawane do kąpieli napawającej w celu ograniczenia migracji barwnika podczas suszenia. - hydrosulfit sodowy i wodorotlenek sodowy: do obróbki końcowej tkanin po barwieniu (redukcyjne usunięcie barwników nie związanych z włóknem)	ciągła proces <i>Thermosol</i>
<i>wyroby z włókien poliakrylonitrylowych (PAN)</i>		
Kationowe, Zawiesinowe	- kwas octowy: w celu uzyskania odpowiedniej wartości pH - środki opóźniające sorpcję barwników kationowych. - niejonowe środki dyspergujące. - siarczan lub octan sodowy.	okresowa, <i>pad-steam</i>

1.4.3 Drukowanie wyrobów włókienniczych

Ogólna charakterystyka stosowanych technik druku

Drukowanie wyrobów włókienniczych polega na miejscowym ich zabarwianiu, tak aby w efekcie na drukowanym wyrobie powstał ustalony wzór. Niezależnie od techniki druku, na typowy przebieg tej operacji składają się następujące etapy:

- przygotowanie barwnej pasty, stanowiącej lepki wodny roztwór zagęstnika drukarskiego, zawierający barwniki (lub pigmenty) i inne środki chemiczne,

- drukowanie: nanoszenie pasty na substrat włókienniczy jedną z technik druku.
- utrwalanie: bezpośrednio po naniesieniu pasty drukarskiej na wyrób tekstylny, jest on poddany suszeniu, a następnie obróbce termicznej w środowisku pary lub gorącego powietrza, w wyniku czego następuje trwałe związanie barwnika (pigmentu) z tym wyrobem.
- pranie: końcowa operacja, podczas której usuwane są z wyrobu nie utrwalone cząsteczki barwnika i inne środki chemiczne użyte do przygotowania pasty drukarskiej (w przypadku druku pigmentami – nie jest niezbędne).

Obecnie w druku wyrobów włókienniczych odgrywają rolę następujące metody:

Druk filmowy płaski

W technikach druku filmowego tworzenie żądanego wzoru na wyrobie włókienniczym następuje po przeniknięciu (przeciśnięciu) pasty drukarskiej przez specjalny szablon. Fragmenty powierzchni szablonu przepuszczalne dla pasty drukarskiej odwzorowywane są na drukowanym wyrobie tekstylnym. Każdy kolor wydruku tworzony jest przez inny szablon. Oznacza to, że liczba kolorów na drukowanym wyrobie odpowiada liczbie szablonów użytych w danej operacji druku.

W druku filmowym płaskim szablony w postaci prostokątnych ram umieszczane są na rozprostowanym, przyklejonym do gumowego transportera, wyrobie włókienniczym. Po przeciśnięciu pasty szablony są unoszone, tkanina przesuwana się o ściśle określony odcinek, szablony ponownie przylegają do tkaniny i następuje kolejny cykl druku.

Nowoczesne maszyny do druku płaskiego są w pełni zautomatyzowane, co zapewnia wysoką jakość wydruków. Z uwagi na stosunkowo niskie koszty wykonania płaskich szablonów (w stosunku do szablonów cylindrycznych) omawiana technika druku zyskuje w ostatnich latach na znaczeniu.

Druk filmowy rotacyjny

Zasada nanoszenia pasty na wyrób włókienniczy jest w tej metodzie druku bardzo podobna do stosowanej w druku filmowym płaskim. Różnica polega na kształcie szablonu. Zastosowanie w druku rotacyjnym szablonów cylindrycznych umożliwiło ciągły (bez zatrzymań tkaniny, jak to ma miejsce w druku filmowym płaskim) proces druku. Pasty drukarskie podawane są do wnętrza szablonów i za pomocą specjalnych elementów (tzw. rakli) precyzyjnie przyciskane na przesuwający się wyrób włókienniczy, do którego przylegają obracające się szablony.

Obecnie największy udział w ogólnej ilości drukowanych tekstyliów zajmują wyroby drukowane techniką rotacyjno-filmową.

Druk natryskowy (dyszowy)

Ta najnowsza technika druku polega na tworzeniu wzorów na drukowanym wyrobie poprzez natryskiwanie subtelnego strumienia kropelek (rozpylonych strumieni) roztworu barwników.

Służą do tego odpowiednie, sterowane komputerowo, dysze natryskowe. Zasadniczą odmiennością (i zaletą zarazem) tej techniki jest bezpośrednie tworzenie wzoru na drukowanym wyrobie, bez użycia szablonów niezbędnych we wszystkich pozostałych, klasycznych metodach druku.

Początki techniki druku natryskowego datują się na koniec lat siedemdziesiątych XX w., kiedy to amerykańska firma Millican wprowadziła tę metodę do druku wykładzin podłogowych. Ciągły rozwój urządzeń do realizacji tej techniki (m.in. Chromojet i Chromotronic austriackiej firmy J. Zimmer) doprowadził do skonstruowania cyfrowych drukarek natryskowych o dużej rozdzielczości pracujących na zasadzie znanych z zastosowań biurowych drukarek atramentowych (*ink-jet*).

Zastosowanie tych urządzeń (np. Chromotex firmy J. Zimmer), osiągających wydajność do 200 m²/h, jest już z ekonomicznego punktu widzenia celowe do druku niewielkich, kilkusetmetrowych partii tekstyliów.

Stosowane barwniki i środki pomocnicze

Skład past drukarskich jest zdeterminowany rodzajem surowca wyrobu tekstylnego. Ogólnie rzecz biorąc, drukowanie poszczególnych asortymentów surowcowych tekstyliów wymaga stosowania tych samych barwników, które używane są do ich barwienia. Ponadto, szerokie zastosowanie w druku włókienniczym znalazły także barwniki pigmentowe (pigmenty), których charakterystyczną cechą, stanowiącą o ich odmienności, jest brak powinowactwa w stosunku do surowców włókienniczych.

Pasty do druku pigmentowego, oprócz pigmentów, zawierają zagęstnik (zwykle syntetyczny) oraz tzw. środek wiążący. W etapie utrwalania wydruku, podczas obróbki termicznej wyrobu, następuje sieciowanie środka wiążącego i trwałe „zamocowanie” drobinek pigmentu na materiale tekstylnym.

Pasty do druku zawierające barwniki reaktywne, kwasowe, kadziowe lub inne zawierają także – oprócz zagęstnika, nadającego paście drukarskiej odpowiednią lepkość – chemikalia (związki alkaliczne, mocznik, sole kwasotwórcze) oraz środki pomocnicze (np. detergenty), które w etapie obróbki termicznej mają zapewnić trwałe związanie zastosowanego barwnika z surowcem wyrobu tekstylnego.

Aspekt środowiskowy procesów druku

Zagrożenia środowiskowe wynikające z wykonywania procesów drukowania tekstyliów dotyczą w głównej mierze zanieczyszczania ścieków; w mniejszym stopniu przejawia się szkodliwość druku wobec powietrza. Główne źródła emisji zanieczyszczeń są następujące:

- pozostałości past drukarskich, które nie zostały zużyte w druku danej partii wyrobu włókienniczego,

- mycie szablonów, pojemników oraz elementów układów doprowadzających pastę drukarską do szablonów,
- barwniki nie związane z substratem włókienniczym, usuwane z drukowanego wyrobu w operacji prania,
- zagęstniki, mocznik, środki powierzchniowo czynne i inne chemikalia, które w operacji prania usuwane są z drukowanego wyrobu w takiej ilości, w jakiej zostały użyte do przygotowania pasty drukarskiej,
- lotne związki organiczne odprowadzane z suszarek ze strumieniem powietrza odlotowego (monomery akrylowe, estry, poliglikole, węglowodory alifatyczne).

1.4.4 Wykończanie wyrobów włókienniczych

Termin „wykończanie wyrobów włókienniczych” obejmuje ostatnie etapy procesu chemicznej obróbki, jakim poddawane są poszczególne asortymenty tekstyliów. Celem tak rozumianego „wykończenia” jest nadanie wyrobom żądanych właściwości użytkowych, takich jak: ograniczona skłonność do mięcia, wodoodporność, odporność na mole, trudnopalność itp.

Część wykończeń, np. moloodporne, zmiękczające, antyelektrostatyczne, może być wykonana metodą okresową (wyciągową) w końcowej fazie barwienia wyrobu, w tym samym aparacie barwiarskim, bez suszenia międzyoperacyjnego.

Ważną grupę, ponad 80% wykończeń, stanowią operacje apreturowania wykonywane po barwieniu lub druku, jako ostatni etap procesu obróbki chemicznej tkanin. Apreturowaniu poddawane są najczęściej tkaniny po suszeniu; jedynie w metodzie wykończenia *mokro na mokro* (ang. *wet on wet*) napawanie tkaniny kąpielą apreterską nie jest poprzedzone operacją suszenia. Metoda *mokro na mokro*, z uwagi na szereg ograniczeń techniczno-technologicznych, nie jest powszechnie stosowana. Na apreturowanie składają się następujące operacje jednostkowe:

- nanoszenie kąpeli apreterskiej na tkaninę metodą „napawanie-odżęcie” lub techniką *minimalnego nanoszenia*,
- suszenie tkaniny,
- obróbka termiczna w celu utrwalenia naniesionych substancji na tkaninie.

Techniki *minimalnego nanoszenia* (napawanie stykowe, natryskiwanie kąpeli apreterskich, technika pianowa) umożliwiają znaczne zmniejszenie zużycia energii w operacji suszenia tkanin, w stosunku do klasycznej metody napawania i odżęcia.

Podstawowe rodzaje wykończeń tkanin

Wykończenie przeciwmnące

Ten rodzaj wykończenia stosowany jest do tkanin z włókien celulozowych lub tkanin poliestrowo-celulozowych w celu zmniejszenia skłonności tych wyrobów do gnecenia się podczas prania i użytkowania. Kapiel apreterska zawiera:

- środek sieciujący,
- katalizator reakcji sieciowania,
- dodatki (środki zmiękczone, hydrofilizujące lub inne).

W kilkudziesięcioletniej historii wykończeń przeciwnących istniał zawsze problem wydzielania formaldehydu z wykończonych tkanin. Obecnie, mimo iż istnieją już bezformaldehydowe środki sieciujące celulozę, część apreturowanych tkanin może wykazywać nadmierną emisję formaldehydu.

Jako środki sieciujące stosuje się m.in. N-metylolowe pochodne etylenomocznika, a ostatnio także, całkowicie bezformaldehydowe, kwasy wielokarboksylowe (które narazie nie są jeszcze szeroko wykorzystywane).

Wykończenie wodoodporne (hydrofobowe)

Wykończenie to może być stosowane do szerokiego asortymentu surowcowego tekstyliów przeznaczonych do wielu różnych zastosowań (odzieżowych, dekoracyjnych, technicznych). Obecnie od wykończonych wodoodporne tkanin odzieżowych wymaga się, aby łączyły tę cechę z przepuszczalnością pary wodnej. Uzyskuje się to przez chemiczną modyfikację powierzchni włókien dodatkiem polimeru, który tworzy usieciowaną, wodoodporną cienką warstwę (film). Zastosowanie w tym wykończeniu znajdują głównie środki silikonowe oraz środki fluorowęglowe.

Wykończenie zmiękczone

Ten rodzaj wykończenia można realizować w końcowym etapie barwienia wyrobu włókienniczego metodą wyciągową. Nie wymagane jest tu utrwalanie stosowanych środków na drodze obróbki termicznej. Z punktu widzenia ochrony środowiska lepszą metodą aplikacji środków zmiękczonej jest stosowanie ciągłej metody napawanie-odżęcie-suszenie.

Wykończenie przeciwpalne

Wyrobom włókienniczym, w wielu przypadkach ich stosowania, stawiane są wymagania trudno zapalności. Dotyczy to zarówno części artykułów odzieżowych, meblowych i dekoracyjnych, jak również technicznych. Nadanie tkaninie odporności na zapalenie nie może pociągać za sobą utraty jej cech estetycznych i użytkowych.

Wykończenie moloodporne

Wykończenie to dotyczące wyrobów z włókien wełny, ograniczone jest najczęściej do produkcji włókienniczych pokryć podłogowych i dywanów. Jednak pewne asortymenty odzieży (np. wełniane mundury wojskowe) w niektórych krajach również poddawane są

wykończeniu moloodpornemu. Jest ono realizowane zwykle metodą okresową, jako końcowy etap operacji barwienia.

Aspekt środowiskowy wykończania tekstyliów

Wpływ operacji wykończania wyrobów włókienniczych na środowisko wynika głównie z:

- zanieczyszczania ścieków stosowanymi środkami chemicznymi,
- energochłonności tych operacji,
- emisji stosowanych substancji (lub produktów ich termicznego rozpadu) do powietrza.

Okresowe metody wykończania – podobnie, jak ma to miejsce w procesach barwienia – powodują znacznie większe obciążenia ścieków niż metody ciągłe. Stąd też niezwykle ważne jest, aby optymalizować procesy wykonywane metodami okresowymi (np. proces wykończeń moloodpornych wełny), zapewniając możliwie największy stopień wyczerpania kąpieli, tak aby do ścieków przedostawała się jak najmniejsza ilość stosowanych środków pomocniczych, szczególnie tych trudnodegradowalnych. Obciążenie ścieków powodowane wykonywaniem ciągłych procesów wykończania tekstyliów (apretur) wynika przede wszystkim z odprowadzania do kanalizacji „resztek” kąpieli apreterskich, które nie zostały zużyte w danym cyklu produkcyjnym. Racjonalizując zużycie chemicznych środków apreterskich, można znacznie ograniczyć ładunek zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach.

Wykończanie tekstyliów przy zastosowaniu metod ciągłych (apreturowanie) jest obróbką energochłonną, co wynika z konieczności wysuszenia tkaniny po naniesieniu na nią kąpieli apreterskiej, a także konieczności dokonania obróbki termicznej w wysokiej temperaturze (150°C-190°C). Czynnikiem, który decyduje w sposób oczywisty o energochłonności apreturowania jest zawartość wody w tkaninie wprowadzanej do suszarki. Ograniczenie tej ilości, możliwe dzięki zastosowaniu minimalnych technik nanoszenia kąpieli apreterskich, pozwala na znaczne ograniczenie energochłonności procesu.

Utrwalenie naniesionych na tkaninę środków apreterskich wymaga najczęściej poddania tej tkaniny obróbce termicznej w powietrzu o temperaturze w granicach 150°C-190°C. Pewne ilości substancji chemicznych, znajdujących się na tkaninie, ulegają w tych warunkach emisji do strumienia powietrza cyrkulującego w komorze suszarki i wydostają się wraz z nim do atmosfery. Stopień zanieczyszczenia powietrza odlotowego z suszarek podczas wykonywania obróbki termicznej po apreturowaniu tkanin zależy od rodzaju wykończenia, jakiemu poddawana jest tkanina. Najczęściej dochodzi do emisji aldehydu, węglowodorów, monomerów akrylowych, kwasu octowego, organicznych związków aromatycznych.

1.4.5 Tendencje rozwojowe technik i technologii chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych

Kierunki postępu w obszarze wykończalnictwa włókienniczego wynikają zarówno ze czynników ekonomicznych (dążenie europejskich producentów tekstyliów do wzrostu konkurencyjności swoich produktów), jak też podyktowane są względami ekologicznymi (konieczność ograniczania uciążliwości przemysłu tekstylnego dla środowiska naturalnego). Poprawa ekonomiczności operacji wykończalniczych to przede wszystkim obniżenie kosztów zużycia wody, energii i środków chemicznych. Stąd też obserwowaną od wielu lat tendencją rozwojową maszyn do obróbki wstępnej, aparatów barwiarskich, pralnic i suszarek jest wprowadzanie rozwiązań wodo- i energooszczędnych, z jednoczesnym dążeniem do poprawy jakości produktów włókienniczych.

Obróbka wstępna

W ostatnich latach można zaobserwować wyraźnie rysujący się kierunek rozwoju w obszarze obróbki wstępnej tekstyliów polegający na łączeniu dwóch lub nawet kilku jednostkowych operacji technologicznych. Czołowi producenci maszyn wykończalniczych w Europie Zachodniej oferują linie technologiczne, które poprzez odpowiednie zestawienie/agregację maszyn i urządzeń do realizacji kolejnych faz obróbki wstępnej umożliwiają wykonywanie jednoetapowej obróbki wstępnej tkanin. Zyskuje się przez to poprawę wydajności i jakości produkcji, a także ograniczenie zużycia wody i energii oraz środków chemicznych. Jako przykłady takich rozwiązań techniczno-technologicznych, wprowadzanych obecnie do zakładów włókienniczych w krajach UE, można podać ciągi technologiczne dwóch firm:

- BEN-BLEACH szwajcarskiej firmy Benninger,
- ONE STEP ONLY zachodnioniemieckiej firmy Küsters.

Według informacji katalogowych producentów, przeciętne zużycie wody w etapie obróbki wstępnej tkanin bawełnianych, realizowanej na ww. ciągach produkcyjnych, wynosi 7-9 litrów na 1 kg tkaniny. Uzyskuje się przy tym bardzo wysoki stopień usunięcia klejonki oraz wysoki stopień bieli tkanin. Tym doskonałym efektem wykończenia towarzyszy jedynie niewielkie uszkodzenie włókien celulozowych, przejawiające się zaledwie kilkuprocentowym zmniejszeniem wartości stopnia polimeryzacji celulozy.

Barwienie

Największy postęp w unowocześnianiu urządzeń do barwienia następuje w odniesieniu do aparatów okresowych. Wynika to ze względnie dużego popytu na te maszyny, spowodowanego ich uniwersalnością i przydatnością do realizacji wielu zadań (prania, bielenia, barwienia) na małych seriach produkcyjnych tekstyliów. Europejskimi liderami w dziedzinie aparatów barwiarskich są:

- niemiecka firma Thies: barwiarki dyszowe *Eco-soft plus*, *Luft-roto* oraz *Air-stream*, służące do obróbki szerokiego asortymentu tkanin i dzianin o zróżnicowanym składzie surowcowym i masie powierzchniowej, umożliwiające racjonalne niskie zużycie wody i energii.

- francuska firma Alliance: barwiarki dyszowe *Futura* i *Aerofutura* o szerokich możliwościach stosowania, również do delikatnych tkanin i dzianin, np. w włókien typu lyocell.
- niemiecka firma Then: ciśnieniowa barwiarka dyszowa Airflow AFS, charakteryzująca się niską krotnością kąpieli (1:3), posiadająca specjalne rozwiązania zapobiegające uszkodzeniom powierzchni delikatnych tekstyliów.
- Duńska firma Henriksen: barwiarka szerokościowa zwrotna do barwienia wysokotemperaturowego *Vacuum-Jigger*, w której system dysz natryskowych i odsysania próżniowego tkaniny podczas prania wydatnie obniża zużycie wody.

Nową tendencją rozwojową maszyn do chemicznej obróbki tekstyliów, w tym aparatów barwiarskich, są komputerowe systemy automatycznego dozowania składników kąpieli w trakcie trwania procesu. I tak dla przykładu: - dozowanie niewielkich porcji alkaliów podczas procesu bielenia wyrobów bawełnianych nadtlenkiem wodoru lub barwienia barwnikami reaktywnymi, dokonywane akurat we właściwym czasie (ang. *just in time*) umożliwia wydawną intensyfikację procesów jednostkowych, skraca czas ich trwania, a także pozwala na znaczne zmniejszenie zużycia chemikaliów.

Drukowanie

Obserwuje się ciągle doskonalenie tradycyjnych technik druku dokonywane przez głównych producentów maszyn drukarskich. Nowoczesne drukarki rotacyjno-filmowe (np. *Pegasus* holenderskiej firmy Stork) wyposażane są w systemy umożliwiające wymianę szablonów bez konieczności zatrzymywania biegu maszyny. Pozwala to na bardzo niewielkie straty (błędy drukarskie) na tkaninie w przypadku zmiany drukowanego wzoru, a także zapobiega stratom efektywnego czasu pracy maszyny. Firma J. Zimmer wprowadziła zautomatyzowany system odzyskiwania resztek past drukarskich w końcowym etapie druku danej partii tkaniny i mycia szablonów (print & wash). Poza aspektem ekonomicznym, rozwiązanie to ogranicza istotnie ładunek zanieczyszczeń odprowadzany z drukarni do ścieków.

Interesującym, proekologicznym udoskonaleniem technologii druku barwnikami reaktywnymi jest rozwiązanie firmy J. Zimmer i firmy Stork. Polega ono na bardzo równomiernym nanoszeniu na wyrób, przed parowaniem, niewielkich ilości wody, zapewniających efektywne utrwalenie barwników reaktywnych na włóknie celulozowym. Dzięki temu możliwe jest wyeliminowanie mocznika ze składu past drukarskich.

Dynamicznie rozwija się technika cyfrowego druku natryskowego wysokiej rozdzielczości. Obecnie koszt wydrukowania 1 m² wyrobu tą techniką jest wielokrotnie wyższy niż w klasycznej metodzie druku filmowego, jednakże drukowanie krótkich serii tkanin (200-300 m) techniką druku dyszowego jest ekonomicznie uzasadnione, bowiem nie ponosi się kosztów przygotowywania szablonów. Druk natryskowy wysokiej rozdzielczości jest bez wątpienia ważnym kierunkiem rozwoju drukarstwa włókienniczego.

Wykończanie wyrobów włókienniczych

Analizując postęp w obszarze technik i technologii wykończania (apreturowania) tekstyliów można dostrzec rozwiązania o wyraźnym charakterze proekologicznym, jak i pomysły na zwiększenie ekonomiczności tego procesu. Wiele nowych konstrukcji łączy w sobie oba te aspekty. Nowe rozwiązania urządzeń do nanoszenia kąpieli na wyroby włókiennicze (napawarka niemieckiej firmy Mutschink-Anlagen, wielofunkcyjny aplikator *Magnoroll* firmy J. Zimmer) gwarantują możliwość prowadzenia operacji napawania tkanin bez pozostawiania „resztek” kąpieli apreterskich, a jednocześnie dają możliwość obniżania stopnia naniesienia kąpieli na tkaniny, co prowadzi do znaczącego ograniczenia zużycia energii podczas ich suszenia.

Postęp techniczny w dziedzinie suszarek ramowych – przejawiający się m.in. wyposażaniem tych maszyn w systemy pomiaru i sterowania wilgotnością powietrza obiegowego i odlotowego oraz w instalacje do odzysku ciepła – spowodował znaczną poprawę wydajności energetycznej operacji suszenia. Pozytywne skutki tego postępu widoczne są również w ograniczaniu energochłonności procesów apreturowania, wynikającej głównie z konieczności wykonywania obróbki termicznej tkanin.

2. Ocena technologii w aspekcie bazy surowcowej, materiałochłonności i energochłonności

2.1. Wstęp

Technologie włókiennicze składają się z wielu operacji i procesów jednostkowych; większość z nich w określonym zakresie stanowi bezpośrednio bądź pośrednio zagrożenie dla środowiska naturalnego. Bezpośrednim zagrożeniem jest emisja substancji szkodliwych, toksycznych do atmosfery i wód powierzchniowych, pośrednim nadmierne zużycie energii, wody i surowców. Pod tym kątem przeanalizowano podstawowe procesy technologiczne w poszczególnych branżach przemysłu włókienniczego przyjmując do oceny stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego następujące kryteria:

- jednostkowe zużycie wody,
- jednostkowe zużycie energii,
- rodzaj i ilość zużywanych surowców i materiałów.

W ostatnim okresie postęp techniczny w przemyśle włókienniczym ukierunkowany jest bardzo wyraźnie na uczynienie procesów technologicznych mniej uciążliwymi dla środowiska. Przejawia się to przede wszystkim w ciągłym dążeniu do ograniczenia zużycia wody i energii oraz zmniejszenia zawartości i toksyczności zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach.

2.2 Wstępne pranie włókien wełny surowej (ang. scouring)

2.2.1. Pranie wodne

Zużycie wody

Układy cyrkulacji kąpieli pralniczych i wód płuczących są bardzo zróżnicowane. Istnieją także znaczne różnice parametrów procesu wynikające z asortymentu obrabianej wełny (cienka lub gruba) oraz obecności zanieczyszczeń.

Technologie prania wełny charakteryzują się wysokim zużyciem wody. Na 1 kg wełny potnej zużywa się 10-15 dm³ wody w tradycyjnych instalacjach, chociaż spotyka się także niższe wartości.

Pobór wody z sieci może być zmniejszony przez instalowanie obiegów zamkniętych. W tabeli 2.1 zestawiono dane zebrane w kilku różnych przedsiębiorstwach zajmujących się opieraniem wełny. Zmniejszenie zapotrzebowania na wodę bieżącą w niektórych analizowanych zakładach osiąga się poprzez zastosowanie obiegów zamkniętych i oczyszczanie wód poprocesowych (np. wykorzystanie procesu ultrafiltracji do oczyszczania wód płuczących). W zakładach, w których istnieje instalacja oczyszczania ścieków przez odparowanie można wykorzystać kondensat z wyparki do procesów prania i płukania.

Tabela 2.1. Przykładowe zużycie wody i detergentów w operacji wstępnego prania wełny surowej.

Rodzaj wełny	Wełna Cienka			Wełna gruba	
	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	ZAKŁA D 4	Zakład 5
Obieg zamknięty	NIE	TAK	TAK	NIE	TAK
Recykling	NIE	NIE	TAK*	NIE	NIE
Zużycie wody (dm ³ /kg potnej wełny) brutto (całkowite):	6.67	6.30	5.00	13.20	10.28
w tym:					
- z obiegu zamkniętego odzyskiwania tłuszczu	0	3.33	1.31	0	5.71
- z wód płuczających	0	0	0	0	0
- z oczyszczania ścieków	0	0	2.38	0	0
netto:	6.67	2.97	1.31	13.20	4.57
Detergenty (g/kg potnej wełny)	7.78	5.96	6.15	9.09	8.00
Środki zwiększające efekt piorący (g/kg potnej wełny)	4.20	Brak danych	3.84	7.09	1.00

* z instalacji oczyszczania ścieków

Całkowity przepływ wody (brutto) w opieraniu cienkiej wełny znacznie się zmienia, od 5 dm³/kg do ponad 10 dm³/kg (przykład nie cytowany w tabeli). Największe zużycie wody występuje w zakładzie posiadającym stary i skomplikowany system do zbierania, sedymentacji i filtrowania ścieków.

Pobór wody z sieci zmienia się w szerszym zakresie niż całkowita cyrkulacja kąpieli, od 10 dm³/kg do 0.36 dm³/kg. Bardzo niskie zużycie wody netto w jednym z analizowanych zakładów uzyskuje się dzięki całkowitemu recyklingowi kondensatu z instalacji oczyszczania ścieków (anaerobowa laguna/ odparowywanie), oraz niezadeklarowanej ilości wody z zintegrowanego recyklingu w cyklu usuwania tłuszczu i brudu.

W przypadku zakładów opierania wełny grubej wielkości zużycia wody są znacznie wyższe, niż w pozostałych analizowanych przypadkach, z wyjątkiem jednego zakładu opierania cienkiej wełny. Może to być spowodowane tym, że wełna gruba zawiera więcej brudu, niż wełny cienkie.

W zakładzie, w którym jest najwyższe zużycie wody z sieci ze wszystkich analizowanych zakładów, nie prowadzi się recyklingu kąpieli. Umiarkowanie niskie zużycie wody netto w innych analizowanych zakładach uzyskuje się dzięki użyciu obiegu zamkniętego usuwania brudu i tłuszczu oraz recyrkulację wód płuczających.

Zużycie chemikaliów

Najważniejszymi chemikaliami używanymi przez zakłady opierające wełnę są detergenty i środki zwiększające efekt piorący. W analizowanych zakładach używa się detergentów typu etoksyloowanych alkoholi oraz etoksyloowane alkilofenole. Niektóre zakłady używają detergentów wspomaganie rozpuszczalnikiem. W wielu przypadkach stosuje się węglan sodu i wodorotlenek sodu jako środki zwiększające efekt piorący.

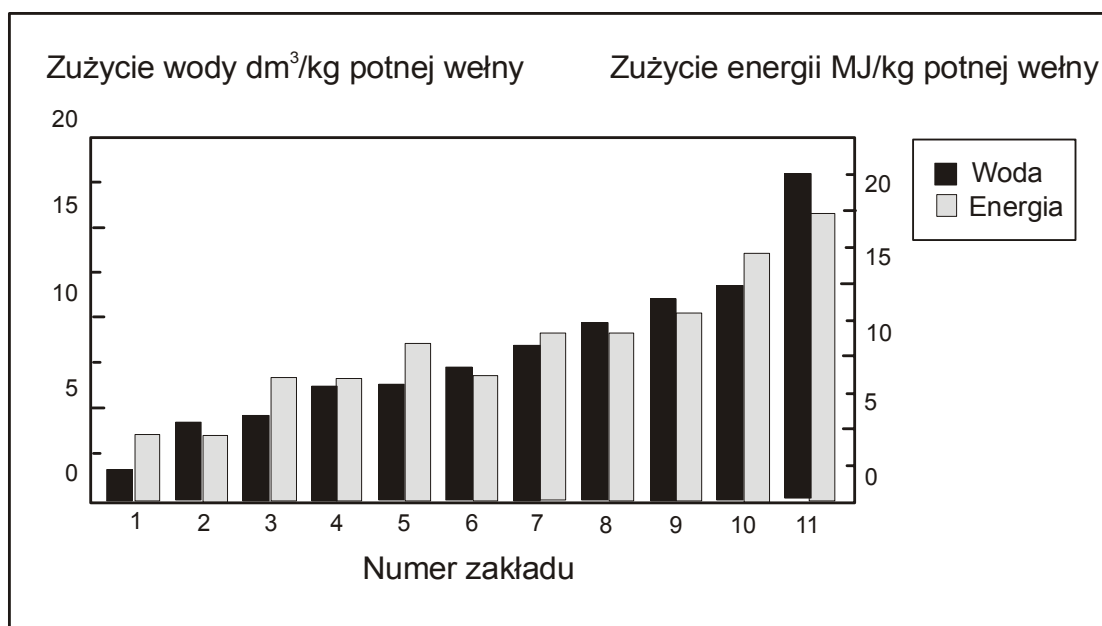
Detergentów typu etoksyloowanych alkoholi zużywa się średnio 9.1 g na kg potnej wełny (zakres 3.5-16 g/kg), natomiast etoksyloowanych alkilofenoli używa średnio 8.0 g na kg potnej wełny (zakres 5-16 g/kg).

Przeгляд pokazuje, że w pralnicach wełny cienkiej zużywa się średnio 7.5 g detergentu na kg wełny potnej (5-10 g/kg), podczas gdy w opieraniu wełny grubej zużywa się średnio 8.5 g detergentu na kg wełny potnej (3.5-16 g/kg).

Niektóre zakłady podają różne ilości kwasów i alkaliów używanych do prania wstępnego tego surowca. Należą do nich kwasy: solny, azotowy, ortofosforowy, siarkowy, mieszanina kwasów organicznych i nieorganicznych oraz wodorotlenek sodu. Używa się także chlorek sodu do regeneracji instalacji oczyszczania ścieków.

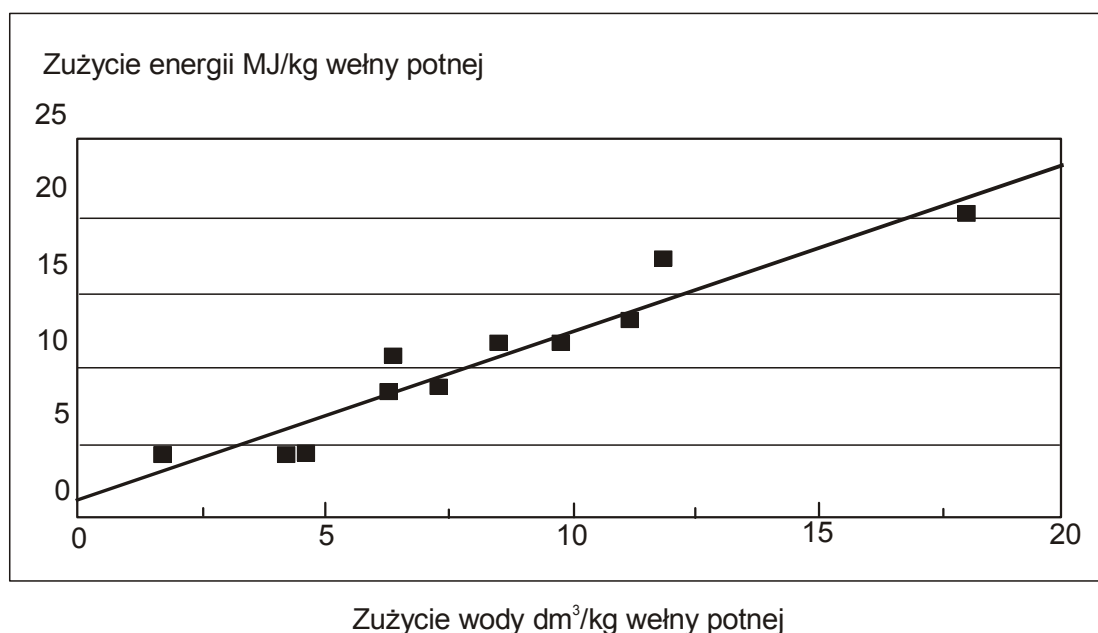
Zużycie energii

Informacje dotyczące zużycia energii w powyższych przykładowych zakładach nie były podane. Przytoczone poniżej dane dotyczą Wielkiej Brytanii roku 1998. Na rysunku 2.1 pokazano jednostkowe zużycie energii (MJ/kg wełny potnej) i zużycie wody netto (dm³/kg wełny potnej) z jedenastu zakładów, w których zebrano dane (zebrane dane dotyczą tylko procesu prania i nie zawierają zużycia energii w instalacji oczyszczania ścieków). Zużycie energii i wody jest bardzo zróżnicowane. Zużycie energii waha się między 4.28 a 19.98 MJ/kg (średnio 9.29 MJ/kg) natomiast zużycie wody zmienia się od 1.69 do 18.0 dm³/kg (średnia 8.16 dm³/kg).



Rys. 2.1. Zużycie wody i energii w 11 zakładach piorących wełnę w Wielkiej Brytanii.

Istnieją prawdopodobnie dwie przyczyny korelacji pomiędzy zużyciem energii i wody. Bardziej oczywistą przyczyną jest fakt, że większość energii jest zużywana na ogrzewanie wody. Raczej mniej oczywiste jest, że prawdopodobnie zakłady, które poświęciły czas, wysiłek (oraz kapitał) na redukcję zużycia wody, będą poświęcać także uwagę na redukcję zużycia energii. To przypuszczenie poparte jest faktem, że na ogrzewanie 1 dm³ wody w pralnicach bębnowych zużywa się 0.21 MJ, podczas gdy nachylenie krzywej regresji (a więc zużycie energii przez cały proces) na Rysunku 2.2 wynosi 1.09 MJ/dm³.



Rys. 2.2. Zależność zużycia wody i energii w 11 zakładach piorących wełnę.

2.2.2. Pranie rozpuszczalnikowe

Wartości zużycia energii, wody i surowców zestawiono w tabeli 2.2 w oparciu o dane instalacji Wooltech, produkującej 500 kg czystego włókna wełny na godzinę. Typowo 852.6 kg/h wprowadzanej wełny potnej obejmuje 500 kg/h włókna wełny, 128 kg/h tłuszczu, 102 kg/h brudu, 42.6 kg/h tłuszczopotu i 80 kg/h wilgoci. Zawartość zanieczyszczeń, takich jak pestycydy, brud i tłuszcz, zmienia się w szerokim zakresie.

Tabela 2.2. Oszacowane strumienie wprowadzanych czynników do procesu w instalacji Wooltech.

		Natężenie przepływu dla		Zużycie w przeliczeniu na		
		500 kg/h czystej wełny	jednostka	1 kg wełny potnej	1 kg czystej wełny	Jednostka
Woda	Strumień sumaryczny	124	kg/h	0.145	0.219	kg
	wilgoć z wełną	20	kg/h	0.023	0.035	kg
	wilgoć z powietrza	4	kg/h	0.005	0.007	kg
	Para grzejna	100	kg/h	0.117	0.177	kg
Rozpuszczalnik	TCE	10	kg/h	11.7	17.7	kg
Energia	Elektryczna	207	kWh	0.243	0.368	kWh
	Ciepła (gaz)	674	MJ/h	0.79	1.19	MJ

Nominalne zużycie rozpuszczalnika wynosi 10 kg/h, jednakże osiąga się zwykle znacznie mniejsze wartości.

2.3. Technologie chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych

2.3.1. Analiza procesów chemicznej obróbki luźnego włókna, taśmy czesankowej i przędzy

Obróbka bawełny

W wyniku analizy zakładów zajmujących się obróbką przędzy składającej się głównie z bawełny stwierdzono, że zużycie wody wynosi od 100 do 215 dm³/kg. Typowe ilości zużytych chemikaliów wynoszą:

- barwniki: ok. 25 g/kg substratu tekstylnego
- włókiennicze środki pomocnicze: ok. 70 g/kg substratu tekstylnego
- podstawowe chemikalia: ok. 400 g/kg substratu tekstylnego

W przypadku zakładów barwiących głównie barwnikami reaktywnymi zużycie podstawowych chemikaliów może być wyższe, z powodu wysokich ilości wprowadzanych neutralnych soli. Całkowite zużycie energii wynosi około 11 kWh/kg, z czego zużycie energii elektrycznej wynosi około 2 kWh/kg.

Obróbka wełny

Tabela 2.3 przedstawia zużycie mediów dla trzech typowych farbiarni wełny (pracujących na zlecenie) i jednego przedsiębiorstwa zajmującego się przedzeniem i barwieniem wełny (Zakład 4). Przedsiębiorstwa należące do tej kategorii mają tendencję do różnicowania swoich

produktów i koncentrowaniu się na więcej niż jednym procesie, co oznacza, że porównanie nie jest proste.

Zakłady przedstawione w Tabeli 2.3 głównie zajmują się obróbką taśmy czesankowej, Zakłady 1, 3 i 4 barwią także przędzę (w motkach), podczas gdy Zakład 2 obrabia tylko taśmę czesankową i luźne włókno.

Zakład, w którym występuje najwyższe zużycie wody, zajmuje się obróbką prawie połowy materiału formowanego w motki, co wymaga większych ilości wykorzystywanych kąpieli. Poza tym, zajmuje się na szeroką skalę technologią wykończalnia przeciwkurczliwego, która powoduje dodatkowy etap w cyklu produkcyjnym. Fakt, że ten zakład produkuje przędzę wysokiej jakości tłumaczy dlaczego przykłada się tam mniejszą wagę do oszczędności zużycia wody.

Tabela 2.3. Przegląd zużycia wody, energii i materiałów w zakładach.

	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4
Produkcja	Taśma czesankowa 64% motki 16 % nawoje 20%	Taśma czesankowa 80% wyczesy 20%	Taśma czesankowa 92% motki 4% nawoje 4%	Taśma czesankowa 52% motki 41% nawoje 7%
zużycie wody (dm ³ /kg)	39.9	43.6	35.6	180
energia elektryczna (kWh/kg)	0.6	0.7	0.5	1.1
energia cieplna (MJ/kg)	12.3	11.4	28	26.5
barwniki (g/kg)	15	36.2	12.2	26.6
dotatki (g/kg)	9.4	23.9	111.2	142
chemikalia (g/kg)	48.5	86.9	285.6	147

Obróbka poliestru

Zużycie wody w przypadku zakładów zajmujących się głównie obróbką przędzy poliestrowej, oszacowane na podstawie ilości odprowadzanych ścieków, waha się od 65 do 171 dm³/kg.

Zużycie chemikaliów wynosi:

- barwniki: 18- 36 g/kg substratu włókienniczego
- środki pomocnicze: 80-130 g/kg substratu włókienniczego
- podstawowe chemikalia: 95-125 g/kg substratu włókienniczego

W przypadku dużych ilości środków zmiękczejących, zużycie środków pomocniczych może wzrosnąć do 175 g/kg.

Całkowite zużycie energii waha się w zakresie 11-18 kWh/kg. Wyższe wartości mogą być notowane w zakładach, które także zajmują się przędzeniem, skręcaniem i nawijaniem. Zużycie energii elektrycznej wynosi około 1-2 kWh/kg.

Obróbka przędzy wełnianej, akrylowej i/lub wiskozowej

W zakładach zajmujących się głównie obróbką przędzy mieszkankowej wełniano-akrylowej, i/lub wiskozowej zużycie wody może być bardzo różne (zaobserwowano zakres 43-212 dm³/kg). Na zużycie wody wpływa wiele czynników, wiek aparatury, oraz postać końcowa przędzy.

Zużycie chemikaliów wynosi:

- barwniki: 13-18 g/kg substratu włókienniczego
- środki pomocnicze: 36-90 g/kg substratu włókienniczego
- podstawowe chemikalia: 85-325 g/kg substratu włókienniczego

Całkowite zużycie energii mieści się w zakresie 4-17 kWh/kg. Wyższe wartości osiąga się w zakładach, które także wykonują procesy przedzenia, skręcania i nawijania. Z całkowitego zużycia energii, rzeczywiste zużycie energii elektrycznej wynosi około 0.9-6.5 kWh/kg, wyższe wartości odnoszą się do zakładów z wyżej wymienionymi dodatkowymi procesami.

W Tabeli 2.4 i 2.5 porównano poziomy zużycia wody i energii w procesie barwienia luźnego włókna oraz przędzy różnego typu.

Tabela 2.4. Zużycie wody i energii w procesie barwienia luźnego włókna.

BARWIENIE LUŻNEGO WŁÓKNA	Energia elektryczna	Energia cieplna	Woda do barwienia	Woda do płukania
Jednostka	kWh/kg	MJ/kg	dm ³ /kg	dm ³ /kg
wełna (barwniki kwasowe, chromowe lub metalo-kompleksowe)	0.1 - 0.4	4 – 14	8 – 15	8 - 16
włókna akrylowe (barwniki kationowe)	0.1 - 0.4	4 – 14	4 – 12	4 - 16
poliester (barwniki zawieszinowe)	0.1 - 0.4	4 – 14	6 – 15	12 - 20
bawełna (barwniki bezpośrednie, reaktywne)	0.1 - 0.4	4 – 14	8 – 15	8 - 32
poliamid (barwniki bezpośrednie, kwasowe)	0.1 - 0.4	4 – 14	6 – 15	6 - 12

Tabela 2.5. Zużycie wody i energii w procesie barwienia przędzy.

BARWIENIE PRZĘDZY (nawoje)	Energia elektryczna	Energia cieplna	Woda do barwienia	woda do płukania
Jednostka	kWh/kg	MJ/kg	dm ³ /kg	dm ³ /kg
wełna/poliamid	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30	30 - 50
włókna akrylowe	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30	30 - 50
bawełna (barwniki bezpośrednie)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30	45 - 60
bawełna (barwniki reaktywne)	0.8 - 1.1	13 - 16	15 – 30	60 ⁽¹⁾
bawełna (barwniki siarkowe)	0.8 - 1.1	13 - 16	100 ⁽²⁾ - 150	

(1) zużycie wody do prania i płukania (2) całkowite zużycie wody

2.3.2. Analiza procesów chemicznej obróbki dzianin

Obróbka dzianin bawełnianych

Na proces obróbki wstępnej wyrobów z włókien bawełny składa się pranie wstępne i bielenie. Intensywność bielenia głównie zależy od rodzaju, jakości bawełny i oczekiwanego stopnia bieli. Dla dalszego okresowego barwienia w odcieniach ciemnych wystarczający jest mniej intensywny proces bielenia (wstępne bielenie), podczas gdy dla odcieni jasnych i nie

barwionych produktów stopień bieli musi być wyższy, a tym samym jest konieczna bardziej intensywna obróbka bielenia.

Wstępna obróbka dzianin bawełnianych w systemie ciągłym jest typowa dla większych instalacji. Proces bielenia dzianin bawełnianych nadtlakiem wodoru metodą ciągłą składa się z etapów:

- napawanie roztworem bielącym,
- reakcja bielenia w parowniku (30 min) z parą nasyconą w temp. 95-98 °C,
- przeciwprądowe płukanie,
- napawanie roztworem środków kompleksujących i piorących, a następnie parowanie (3-5 min parą nasyconą),
- płukanie i suszenie (w przypadku produktów nie barwionych przed suszeniem dodawane są środki zmiękczające).

Typową recepturę kąpieli dla procesu bielenia przedstawiono poniżej:

Kąpiel napawająca do bielenia:

NaOH (100%)	8.2	g/kg tekstyliów
środek zwilżający	6.0	g/kg tekstyliów
środki kompleksujące	4.4	g/kg tekstyliów
stabilizatory organiczne	22.0	g/kg tekstyliów
MgSO ₄	2.2	g/kg tekstyliów
H ₂ O ₂ (50%)	66.0	g/kg tekstyliów
środek optycznie podbielający	5.0	g/kg tekstyliów
środki piorące	1.5	g/kg tekstyliów

Druga kąpiel napawająca:

polifosforany	1.1	g/kg tekstyliów
środki piorące	1.1	g/kg tekstyliów

Kąpiel napawająca w przypadku zmiękczenia:

środki zmiękczające	14.5	g/kg tekstyliów
kwasy octowe (60%)	1.1	g/kg tekstyliów

Zużycie wody w całym procesie wynosi około 30 dm³/kg (± 7 dm³/kg).

Poniżej przytoczono dane uzyskane dla drugiego procesu, w skład którego wchodzi następujące etapy:

- napawanie kąpielą demineralizującą (organiczne i nieorganiczne kwasy) po czym następuje reakcja w 40°C i płukanie,
- napawanie w kąpieli bielącej (H₂O₂ jako środek bielący),
- reakcja bielenia w parowniku z parą nasyconą w temperaturze około 97°C,
- przeciwprądowe płukanie,
- dodawanie środków zmiękczających,

Zużycie chemikaliów w ciągłym procesie wstępnej obróbki dzianin bawełnianych:

związki nieorganiczne:	37-41	g/kg tekstyliów
związki organiczne, jako ChZT:	29-35	gO ₂ / kg tekstyliów
woda:	14-19	dm ³ /kg tekstyliów
para grzejna:	1.1-1.6	kg/kg tekstyliów
energia elektryczna:	62-79	kWh/kg tekstyliów

Drugi z opisanych powyżej procesów wymaga znacznie mniejszych ilości wody, w porównaniu z pierwszym przykładem.

W zakładach, w których wykonuje się procesy wykończalnicze dzianin, głównie bawełnianych, zużycie wody jest relatywnie niskie (60-136 dm³/kg), ale istnieją dwa ekstremalne przypadki, w jednym przypadku zakład zużywa 21 dm³/kg, prowadząc tylko proces prania i bielienia; w dodatku te operacje są przeprowadzane w systemie ciągłym, co wyjaśnia bardzo niskie emisje ścieków. W drugim ekstremalnym przypadku duże zużycie wody (216 dm³/kg) jest spowodowane wymaganiami wysokiej jakości (więcej etapów płukania).

Zużycie chemikaliów jest następujące:

- barwniki: 18 g/kg substratu włókienniczego
- środki pomocnicze: 100 g/kg substratu włókienniczego
- podstawowe chemikalia: 570 g/kg substratu włókienniczego

Bardzo wysokie zużycie podstawowych chemikaliów jest spowodowane stosowaniem soli (NaCl i Na₂SO₄) w barwieniu reaktywnym metodą wyciągową i wynosi ono około 400 g/kg.

Całkowite zużycie energii mieści się w zakresie 6-17 kWh/kg. Wyższe wartości odnoszą się do zakładów, które posiadają także działy przędzenia i nawijania. Zużycie energii wynosi 1-3 kWh/kg.

Tabela 2.6 przedstawia typowe parametry wejściowe procesu barwienia dzianiny bawełnianej metodą wyciągową barwnikami reaktywnymi.

Tabela 2.6. Parametry wejściowe procesu barwienia dzianiny bawełnianej metodą wyciągową barwnikami reaktywnymi.

	jednostka	Jasny odcień	Średni odcień	Ciemny odcień
Krotność kąpieli	1:8 – 1:25			
barwnik	g/kg tekstyliów	0.5 – 4	5 - 30	30 – 80
organiczne środki pomocnicze	g/kg tekstyliów	0 – 30	0 -30	0 – 35
sól	g/kg tekstyliów	90 - 400	600 - 700	800 – 2000
nieorganiczne środki pomocnicze	g/kg tekstyliów	50 - 250	30 - 150	30 - 150

W drukowaniu pigmentowym woda jest używana jedynie w czasie operacji mycia szablonów (w ilości poniżej 10 dm³/kg). Nie znane są ilości zużycia energii.

Obróbka dzianin wełnianych

Dostępne dane pochodzą z jednego zakładu zajmującego się wykończeniem dzianin, z głównym nastawieniem na wyroby wełniane. Zużycie wody, energii i surowców jest podobne do danych uzyskanych z zakładów zajmujących się głównie bawełną lub włóknami syntetycznymi. Nie są znane wartości zużycia chemikaliów. Natomiast zużycie energii w analizowanym zakładzie jest bardzo wysokie (67 kWh/kg), z czego zużycie energii elektrycznej wynosi 9.5 kWh/kg.

Obróbka dzianin z włókien syntetycznych

W zakładach wykończalniczych dzianin z głównym asortymentem dzianin z włókien syntetycznych ilość odprowadzanych ścieków wynosi 35-229 dm³/kg. Można przyjąć, że wartości te odpowiadają ilości zużytej wody. Niższe wartości odnoszą się do instalacji używających bardziej zaawansowane wyposażenie (automatyczne aparaty z niską krotnością

kąpieli), w których jest wymagana mniejsza ilość kąpieli wykończalniczych. Wyższe wartości są typowe dla zakładów posiadających starsze maszyny, gdzie niewielkie wsady są obrabiane w nieoptymalnych warunkach.

Zużycie chemikaliów wynosi:

- barwniki: 15-50 g/kg substratu włókienniczego
- środki pomocnicze: 45-150 g/kg substratu włókienniczego
- podstawowe chemikalia: 50-280 g/kg substratu włókienniczego

Zakresy podanych wartości są bardzo szerokie, z uwagi na zmienność procesów i cykli produkcyjnych.

Całkowite zużycie energii wynosi w zakresie 3.5-17 kWh/kg. Zużycie energii elektrycznej wynosi 1.5-6 kWh/kg. Wyższe wartości odnoszą się do zakładów, które także prowadzą procesy przędzenia i nawijania.

2.3.3. Analiza procesów obróbki chemicznej tkanin

Obróbka tkanin z włókien celulozowych

W zakładach, w których procesom wykończalniczym poddawane zostają głównie tkaniny bawełniane i wiskozowe, typowe ilości używanych chemikaliów wynoszą:

- barwniki: 10 - 20 g/kg tekstyliów
- środki pomocnicze: 180 - 200 g/kg tekstyliów
- podstawowe chemikalia: 200 - 250 g/kg tekstyliów

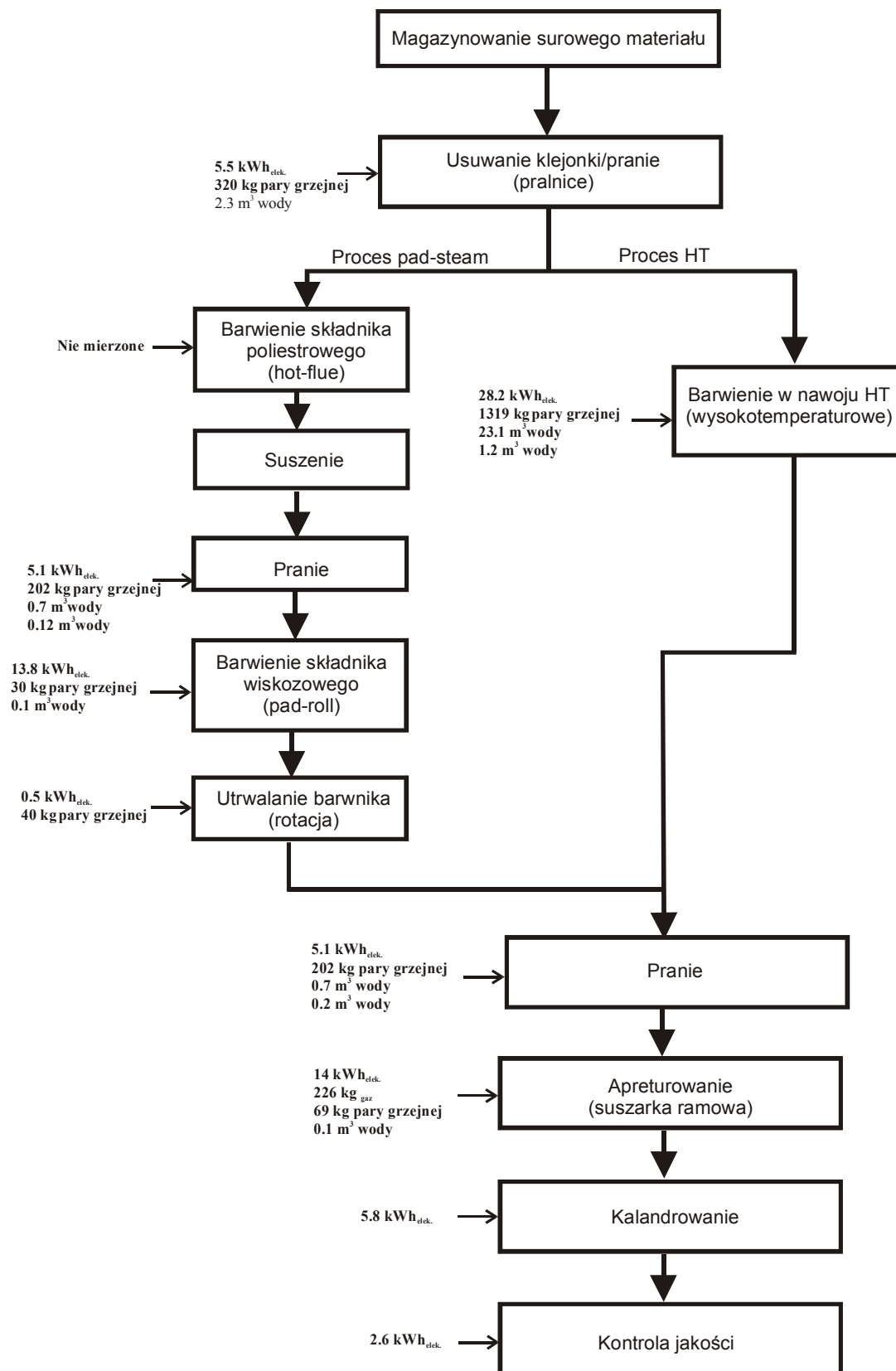
W tabeli 2.7 przedstawiono ilości zużycia wody, pary i chemikaliów użytych w każdym etapie procesu obróbki wstępnej metodą ciągłą. Jednakże, przedstawione wartości nie biorą pod uwagę możliwego ponownego wykorzystania i recyklingu, a więc nie muszą odpowiadać aktualnym wartościom zużycia w procesie. Stwierdzono, że w nowoczesnych liniach wstępnej obróbki osiąga się poziomy 6 dm³ całkowitego zużycia wody (woda i para grzejna/kg tkaniny) lub 9 dm³/kg (włączając wymienniki ciepła i czyszczenie filtrów).

Tabela 2.7. Zużycie wody, pary grzejnej i chemikaliów w nowoczesnej, ciągłej linii obróbki wstępnej.

Operacja	Wprowadzane środki pomocnicze/kg dzianiny	Gorąca woda (dm ³ /kg wyrobu)	Para grzejna (kg/kg wyrobu)	
			bez wymiennika ciepła	z wymiennikiem ciepła
Usuwanie klejonki		3 – 4	0.6 – 0.8	0.3 – 0.4
Pranie wstępne	NaOH (100%) 40 g/kg Środki zwilżające 5 ml/kg Środki sekwestrujące 2 ml/kg			
Parowanie pranie				0.4

suszenie			4 – 5	0.8 – 1	0.4 –
				0.5	
bielenie					1.1
	H ₂ O ₂ (35%)	45			
	ml/kg				
	NaOH (100%)	15			
	g/kg				
neutralizacja	Org. Stabilizatory	10			
	ml/kg		4 – 5		
	Środki zwilżające	3		0.8 – 1	0.4 – 0.5
parowanie	ml/kg				
					0.4
suszenie	Kwas octowy (80%)	2			
	ml/kg				1.1

Całkowite zużycie energii mieści się w zakresie 8 - 20 kWh/kg. Wyższe wartości dotyczą zakładów, które zajmują się także sekcją przedzenia, skręcania i nawijania. Zużycie energii elektrycznej wynosi około 0.5-1.5 kWh/kg (dane z ośmiu zakładów). Informacje dotyczące udziału różnych etapów procesu w całkowitym zużyciu energii są ograniczone. Są dostępne dwa przykłady, w których zużycie energii było analizowane w szczegółach, tj. dla zakładu wykonującego procesy wykończenia tkanin wiskozowych i wiskozowo-poliestrowych (Rysunek 2.3).



Rys. 2.3. Analiza zużycia energii elektrycznej i ciepłej w procesach wykończeniowych tkanin wiskozowo-poliestrowych: długość tkaniny 1000 m; szerokość tkaniny 1.4 m; masa powierzchniowa 100 g/m²; para grzejna 3 bar, 133°C.

Pierwszy przykład wskazuje, że procesy wysokotemperaturowe, takie jak obróbka termiczna w suszarko-stabilizerkach i operacje suszenia zużywają większość energii. Energia

elektryczna jest potrzebna we wszystkich etapach i nie ma procesu, który by stosunkowo mniej zużywał energii niż inne. Drugi przykład pokazuje, że w przypadku, w którym stosuje się barwienie HT (wysokotemperaturowe, stosowane w przypadku włókien poliestrowych), proces ten wymaga znacznej ilości energii termicznej, a tym samym odpowiada za znaczną część całkowitego zużycia energii. Podstawowe wnioski uzyskane z dwóch przykładów mogą być odniesione do całego sektora włókienniczego. Dokładne analizy, takie jak przedstawione powyżej, są niestety bardzo rzadkie w przemyśle włókienniczym. Oczywiście, tylko szczegółowa analiza procesu pozwala na identyfikację najważniejszego procesu dla minimalizacji zużycia energii.

W 10 analizowanych zakładach, które prowadzą procesy wykończalnicze tkanin bawełnianych i wiskozowych, posiadających drukarnię, zużycie wody wynosi 155 - 283 dm³/kg. Typowe zużycie wody do mycia wałków i sprzętu drukarskiego wynosi:

- 350 dm³ na pompę i rurę dla każdego szablonu
- 35 dm³ na wałek gumowy (nowoczesny sprzęt myjący)
- 90 dm³ na sito drukujące (nowoczesny sprzęt myjący)

Poza tym, woda jest wykorzystywana do czyszczenia transportera, przy typowym poziomie zużycia około 1200 dm³/h.

W przypadku drukowania barwnikiem wymagana jest większa ilość wody w porównaniu z drukiem pigmentowym. Typowe ilości zużywanych chemikaliów wynoszą:

- barwniki: 80 - 100 g/kg substratu tekstylnego
- środki pomocnicze: 180 - 200 g/kg substratu tekstylnego
- podstawowe chemikalia: 800 - 850 g/kg substratu tekstylnego

Wysokie zużycie chemikaliów wynika z operacji wymagających wysokiego zużycia chemikaliów, takich jak wstępna obróbka i drukowanie. Dane dotyczące zużycia energii podano tylko dla jednego zakładu. Zużycie wynosi 18.8 kWh/kg (2.3 kWh/kg dla energii elektrycznej, 16.5 kWh/kg jako energia cieplna).

Obróbka tkanin wełnianych

Wartości emisji ścieków z sześciu zakładów prowadzących operacje wykończalnicze głównie wyrobów wełnianych wynoszą 70 - 314 dm³/kg. Oznacza to, że zwykle ilość ścieków jest wyższa w porównaniu z zakładami zajmującymi się obróbką bawełny. Typowe ilości zużywanych chemikaliów wynoszą:

- barwniki: 10 - 30 g/kg substratu tekstylnego
- środki pomocnicze: 140 - 160 g/kg substratu tekstylnego
- podstawowe chemikalia: 85 - 95 g/kg substratu tekstylnego

Dane dotyczące zużycia energii zebrane w dwóch zakładach wynoszą od 11 do 21 kWh/kg (0,5 – 0,8 kWh/kg energii elektrycznej, 10-20 kWh/kg dla gazu).

Obróbka tkanin z włókien syntetycznych

W procesach wykończalniczych tkanin z włókien syntetycznych jednostkowe strumienie ścieków wynoszą powyżej 100 dm³/kg. W zakładzie, w którym przeprowadza się wstępną obróbkę tkanin poliestrowych w nowoczesnych pralnicach do usuwania preparacji przedzalniczych i klejonek, metodą ciągłą, strumień wynosi 7 dm³/kg. Dla innych przedsiębiorstw, wyższe wartości przepływu ścieków można częściowo wyjaśnić wyeksploatowanym wyposażeniem a częściowo faktem, że niektóre zakłady, razem z syntetycznymi obrabiają znaczne ilości włókien celulozowych.

W barwieniu tkanin metodą wyciągową, kolejność etapów oraz parametry operacyjne są bardzo podobne do stosowanych w metodzie wyciągowej barwienia dzianin. W barwieniu metodą ciągłą i półciągłą, aplikacja barwników przez napawanie jest najbardziej powszechną techniką.

Ilość roztworu w napawarce głównie zależy od szerokości i masy powierzchniowej tkaniny oraz od konstrukcji napawarki. Dla nowoczesnych konstrukcji zakres wynosi około 10-15 dm³, natomiast dla starych konstrukcji i ciężkich tkanin (> 200g/m²) wynosi 100 dm³.

2.4. Przemysł dywanowy

2.4.1. Barwienie luźnego włókna

W tabeli 2.8 zestawiono zużycie wody, energii i chemikaliów w przykładowych barwiarniach luźnego włókna.

Tabela 2.8. Przykładowe zużycie wody, energii i chemikaliów w procesie barwienia luźnego włókna.

		Jednostka	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3
Woda		m ³ /t włókna	34.9	28.7	53.5
Całkowita energia		GJ/t włókna	11.18	15.52	15.64
Chemikalia do barwienia i wykończenia (końcowego)	Podstawowe chemikalia	kg/t włókna	36.39	28.81	72.11
	Całkowita ilość barwników, w tym chromowe i metalokompleksowe	kg /t włókna	7.65 2.90	3.60 2.10	4.39 2.81
	Środki pomocnicze do barwienia, w tym środki wyrównujące	kg/t włókna	10.27 5.67	15.84 5.85	4.30 2.53
	Całkowita ilość środków wykończeniowych, w tym środki przeciwmolowe	kg/t włókna	0.40 0.18	5.89 0.78	0.08 0

Wartości zużycia wody w powyższej tabeli są znacznie wyższe, niż wartości teoretyczne wyliczone przy uwzględnieniu krotności kąpieli w aparatach barwiarskich (która zwykle wynosi 1:10 dla luźnego włókna) i ilości wody użytej do płukania lub innych obróbek poprocesowych. Rzeczywiste ilości zużytej wody (tabela 2.8) obejmują wodę użytą do wytwarzania pary do podgrzewania kąpieli, rozlewanie podczas załadunku i rozładunku.

Trzy farbiarnie luźnego włókna, przedstawione w Tabeli 2.8, wskazują na duże zróżnicowanie zużycia wody, które może wynikać z różnej metody pracy i stosowanego recyklingu wody. Zakład 1 stosuje standardową metodę barwienia polegającą na odprowadzeniu kąpieli barwiarskiej do ścieków i płukaniu wyrobów włókienniczych w świeżej wodzie. Zakład 3 wykorzystuje podobne aparaty, ale płukanie wykonuje używając metodę przelewową, gdzie czysta woda dolewana jest do kąpieli barwiarskiej i przelewa się z

aparatu do kanału. Zakład 2 recyrkuluje kąpiele barwiarskie oraz kąpiele z procesu płukania uzyskując najniższy wskaźnik zużycia wody.

Dane dotyczące zużycia energii uwzględniają operacje podwyższania temperatury kąpieli barwiarskiej od temperatury otoczenia do temperatury wrzenia i odparowanie wody z wyrobu włókienniczego podczas suszenia:

Ogrzewanie 1 kg wody do 100°C	0.00042 GJ
Odparowanie 1 kg wody wymaga	0.00260 GJ

Stąd teoretyczne zużycie energii do barwienia i suszenia luźnego włókna wynosi:

- do barwienia (ogrzewanie 10 kg wody na 1 kg wyrobu włókienniczego): 4.2 GJ/tonę
- do suszenia (zawartość wody, na wlocie do suszarki: 0.5 kg/kg wyrobu włókienniczego): 1.3 GJ/tonę

Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie energii wynosi więc 5.5 GJ/tonę wyrobu włókienniczego. W praktyce zużycie energii dla indywidualnych instalacji jest znacznie wyższe niż sugerują powyższe liczby, z powodu strat w wytwarzaniu i transmisji pary grzejnej oraz użycia wody procesowej w umiarkowanych temperaturach do płukania i aplikacji środków wykończeniowych.

Mimo znacznych różnic w zużyciu wody trzy zakłady wykazują zbliżone zużycie energii gdyż używają jej w tych samych operacjach a różnice w zużyciu wody wynikają z dodatkowego płukania.

2.4.2. Barwiarnie przędzy dywanowej wełnianej i mieszanek z wełną

W tabeli 2.9 przedstawiono zużycie wody i energii w barwiarniach przędzy.

Tabela 2.9. Przegląd materiałochłonności i zużycia energii w barwiarniach przędzy dywanowej.

		Jedn./t prod. włók.	Zakład 5	Zakład 6	Zakład 7	Zakład 8
Woda		m ³	22		52.7	17.9
Całkowita energia		GJ	23.27			11.9
Chemikalia do prania przędzy	Podstawowe chemikalia	kg	16.2		8	
	Detergenty	kg	4.6	0.45	6	
	Środki antymolowe	kg	0	0	1	
Chemikalia do barwienia i wykończenia (końcowego)	Podstawowe chemikalia	kg	144	103	56.6	38
	Całkowita ilość barwników, w tym chromowe i metalokompleksowe	kg	5.6 0.3	12.3 3.7	7.1 0.25	11.4 7
	Środki pomocnicze do barwienia, w tym środki wyrównujące	kg	33.6 16.4	58.2 37.4	25.0 18.7	47.9 34.3

Całkowite ilości środków do wykończenia, w tym środki przeciwmolowe	kg	1.0	0.4	1.6	2.2
		0.5	0.1	0.6	0

Spośród czterech analizowanych zakładów, dane zużycia wody i energii są dostępne tylko dla trzech. Dane dają jednak pogląd na zakres procesów barwienia przędzy, co w rezultacie daje całkiem różne zużycie wody. Zakład 5 i 7 wstępnie opierają przędę w formie motków i barwią motki w maszynach typu Hussong (krotność kąpieli 1:15). W zakładzie 5 przeważająca część produkcji nie jest płukana po procesie barwienia, podczas gdy w zakładzie 7 jest płukana. W pierwszym przypadku zużycie wody wynosi do 22 m³/t produktu, podczas gdy w drugim przypadku osiąga się 53 m³/t. W zakładzie, w którym zużycie wody i energii jest najniższe, przędę barwi się w nawojach (krotność kąpieli 1:12), bez wstępnego opierania.

Uwarunkowania odnośnie różnic zużycia wody i energii w stosunku do wartości teoretycznych, przedstawione w raporcie dla barwienia luźnego włókna, dotyczą także przędzy.

Teoretyczne zapotrzebowanie energii dla barwienia przędzy może także być zdefiniowane jako:

- Barwienie przędzy w nawojach (ogrzewanie 10 kg wody na kg wyrobu włókienniczego): 4.2 GJ/t
- Barwienie motków (ogrzewanie 15 kg wody na kg wyroby tekstylnego): 6.3 GJ
- Barwienie przędzy (zawartość wody na wejściu do suszarki: 0.5 kg/kg wyrobu tekstylnego): 1.3 GJ/t.

Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie energii wynosi odpowiednio 5.5 i 7.6 GJ/t dla barwienia nawojów i motków.

Zużycie energii w indywidualnych instalacjach jest dwa do trzech razy wyższe niż zużycie wynikające z rozważań teoretycznych, z tych samych powodów, o których wspomniano przy barwieniu luźnego włókna. Zakłady 5 i 7 posiadają aparaturę do barwienia motków i wykonują pranie wstępne przed procesem barwienia. Odwrotnie zakład 8 stosuje aparaturę do barwienia nawojów przy krotności kąpieli zbliżonej do stosowanej w barwieniu luźnego włókna.

W tabeli 2.10 przedstawiono porównanie zużycia energii w procesie barwienia przędzy. Wynika z niej, że w procesie barwienia motków zużycie energii wynosi od 17–28 GJ/t produktu, natomiast w przypadku barwienia nawojów zużycie energii wynosi od 5–18 GJ/t produktu. W większości przypadków około 75% zużycia energii wynika z procesu bielienia i barwienia, a 25% z operacji suszenia.

Tabela 2.10. Porównanie zużycia energii w procesie barwienia przędzy.

	Proces	Zużycie energii (GJ/t produktu)	Procent całkowitego zużycia energii (%)
Operacje w procesie barwienia motków	Pranie wstępne (metoda ciągła)	3.0 - 5.0	18
	Barwienie	10.0 - 16.0	57
	Suszenie	4.5 – 6.5	25
	<i>Całkowite</i>	<i>17.5 – 27.5</i>	<i>100</i>
Barwienie nawojów	Barwienie	5 - 18	

2.4.3. Wytwarzanie dywanów

W przypadku produkcji dywanów jednostkowe zużycie wody podaje się w przeliczeniu na m² i wynosi od 14 do 36 dm³/m². Istnieją ograniczone dane na ten temat.

Analizowane zakłady zużywają średnio 80% wody w sekcji barwienia, oraz 18.5 % w procesie drukowania. Pozostałe 1.5 % zużywane jest na mycie aparatury.

Typowe ilości stosowanych chemikaliów są następujące:

- Barwniki: 2.1-3.4 g/m²
- Środki pomocnicze: 21.6 g/m²
- Podstawowe chemikalia: 4.4 g/m²

Dla jednego z analizowanych zakładów jednostkowe zużycie środków pomocniczych i podstawowych chemikaliów wynosi 55 g/m². Zużycie energii wynosi od 0.9 do 1.3 kWh/m².

3. Metody i techniki ograniczenia emisji zanieczyszczeń

3.1. Oczyszczanie ścieków włókienniczych przy niskim obciążeniu osadu czynnego

Aerobowe techniki oczyszczania biologicznego są szeroko stosowane do ścieków włókienniczych. W większości przypadków wykorzystywane są systemy osadu czynnego z pełnym wymieszaniem.

Ścieki włókiennicze są mieszaniną wielu różnych związków chemicznych, które mogą być w przybliżeniu sklasyfikowane jako łatwo biodegradowalne, trudnobiodegradowalne i niebiodegradowalne. W układzie osadu czynnego, związki łatwo biodegradowalne są mineralizowane, podczas gdy związki trudno biodegradowalne wymagają specjalnych warunków, takich jak:

- niski stosunek masy ładunku zanieczyszczeń do biomasy (F/M) (<0.15 kg BZT₅/kg MLSS-d, albo nawet < 0.05 dla mineralizacji poniżej optymalnych temperatur),
- adaptacja (która istnieje wtedy, gdy składniki odżywcze są dostarczane bardzo regularnie)
- temperatura wyższa niż 15°C (co zwykle ma miejsce dla ścieków włókienniczych).

Stosunek F/M jest najbardziej adekwatnym parametrem. Trudno biodegradowalne chemikalia, takie jak nitrylooctan (NTA), sulfonian m-nitrobenzenu i jego odpowiednie aminy, alkohol poliwinylowy (PVA) i fosforany, są degradowane i mineralizowane, jeśli jest zachowany wspomniany wyżej stosunek F/M.

Obecnie wiele systemów osadu czynnego, pracuje w warunkach, które umożliwiają prawie całkowitą nityfikację. W tych warunkach zarówno łatwo i trudnobiodegradowalne związki mogą być usunięte. Natomiast ścieki zawierające niebiodegradowalne związki powinny być oczyszczane/podczyszczane 'u źródła', ale prowadzi się to tylko w niewielu zakładach przemysłowych. Dlatego też, w większości przypadków, po procesie oczyszczania osadem czynnym jest potrzebny kolejny etap oczyszczania, taki jak flokulacja/strącanie, koagulacja/adsorpcja/strącanie, adsorpcja na węglu aktywnym, ozonowanie lub reakcja Fentona.

Możliwość stosowania

Systemy niskoobciążonego osadu czynnego wraz z towarzyszącymi etapami oczyszczania do usuwania niebiodegradowalnych związków mogą być stosowane w nowych i już istniejących instalacjach oczyszczania, dla wszystkich rodzajów ścieków włókienniczych. Mogą być także stosowane do instalacji oczyszczania ścieków komunalnych o niskiej lub wysokiej zawartości ścieków włókienniczych, tak jak i do typowych instalacji przemysłowych, w których ścieki są oczyszczane z jednego lub kilku zakładów włókienniczych.

Główne korzyści dla środowiska

Oczyszczanie ścieków przy niskim stosunku F/M oznacza wyższy czas retencji a tym samym wyższe zapotrzebowanie na energię napowietrzania. Jednakże, znacznie niższe wartości ChZT i stężenie jonów amonowych usprawiedliwia dodatkowe zużycie energii.

Aspekt ekonomiczny

Niższe wartości stosunku F/M wymagają większych zbiorników napowietrzających, co pociąga za sobą wyższe koszty inwestycyjne. Precyzyjne dane na temat kosztów inwestycyjnych nie są dostępne. Dodatkowe koszty związane z aeracją wynoszą około 0.30 euro/m³.

3.2. Oczyszczanie mieszaniny ścieków z około 60% odzyskiem wody

Przed procesem oczyszczania, z gorących strumieni wód poprocesowych (>40°C) odzyskuje się ciepło. Następnie są przeprowadzane kolejne etapy obróbki mieszaniny ścieków:

- uśrednianie (około 20h) i neutralizacja;
- oczyszczanie osadem czynnym w specjalnym systemie składającym się z reaktorów recyrkulacyjnych (sucha masa zawarta w reaktorze: około 35 g/l) i odstojników. Związki biodegradowalne są całkowicie usunięte (< 5 mg O₂/l). Efektywność biodegradacji jest zwiększona i bardziej stabilna przy wykorzystaniu sproszkowanego koksu lignitowego, który działa jak adsorbent związków organicznych i tlenu (funkcja buforu); w dodatku w układzie może być wzbogacony wzrost mikroorganizmów na koksie lignitowym.
- etap adsorpcji: sproszkowany koks lignitowy (powierzchnia właściwa 300 m²/g) jest dodawany w dawce około 0.8-1 kg/m³ w celu usunięcia barwników i innych trudno lub niebiodegradowalnych związków (zawartość suchej masy jest około 40 g/l). Po sedymentacji, proszek koksu lignitowego jest zawracany do adsorberów, tak jak i osad czynny do reaktorów z recyrkulacją
- flokulacja/strącanie i usuwanie osadu przez flokulację: ten etap jest konieczny do zapewnienia całkowitego strącania koksu lignitowego. Jako flokulanty stosuje się siarczan ałunu i polielektrolit anionowy (około 180 g/m³). W dodatku, aby uniknąć przekroczenia lokalnego limitu barwy, szczególnie czerwonej, dodaje się organiczny flokulant kationowy (łączy się z grupami sulfonowymi barwników tworząc nierozpuszczalne w wodzie jony)
- filtracja na nieruchomym zwirowym filtrze do usuwania zawiesiny i niektórych związków.

Około jedna trzecia objętości ścieków jest odprowadzana do rzeki a pozostałe dwie trzecie są najpierw oczyszczane na węglu aktywnym a następnie śladowe ilości związków organicznych są usuwane w instalacji do odwróconej osmozy. W instalacji odwróconej osmozy (składającej się z 10 modułów, każdy zawierający po 4 moduły spiralne) filtrat jest mieszany ze świeżą wodą i używany do wszystkich procesów wykończalniczych, podczas gdy zasolony koncentrat jest wykorzystywany do przygotowania solanki potrzebnej do barwienia.

Oczyszczone ścieki są magazynowane w zbiorniku i nasycane ozonem (około 2 g/m³) aby nie dopuścić do ich aktywności biologicznej. Ścieki są bezbarwne i nieorganiczne, a ich ładunek organiczny jest bardzo niski.

Osad z flotacji, razem z nadmiarem osadu czynnego, jest zagęszczany a następnie termicznie regenerowany w piecu obrotowym. Temperatura gazu wylotowego z pieca wynosi około 450°C. Gazy spalinowe są dopalane (około 850°C) a następnie ciepło pochodzące z gorących gazów jest odzyskiwane przez wymianę ciepła (końcowa temperatura emitowanych gazów wynosi około 120°C). Typowe parametry ścieków przed i po obróbce (średnie wartości) w instalacji do oczyszczania zainstalowanej w firmie Schiesser (Niemcy) przedstawia Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Typowe parametry ścieków przed i po obróbce (średnie wartości) w instalacji do oczyszczania w firmie Schiesser (Niemcy).

Parametr	jednostka	ściek początkowy	ściek po filtracji, przed adsorpcją	ściek po odwróconej osmozie
pH		7.3	7.2	7.0
Przewodnictwo	[mS/cm]	5.9	6.2	0.8
Temperatura	[°C]	26.2	22.9	
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	515	20	10
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	140	< 0.1	< 0.1
OWO	[mg C/dm ³]	135	4.8	3
AOX	[mg Cl/dm ³]	0.56	0.2	
Detergenty anionowe	[mg/dm ³]		0.02	
Detergenty kationowe	[mg/dm ³]		0.02	
Twardość	[°dH]	2.5	13.6	
Jony amonowe	[mg N/dm ³]	0.3	< 0.01	
Azotany	[mg N/dm ³]	2.5	0.9	
Całkowite żelazo	[mg/dm ³]		< 0.01	
Całkowity glin	[mg/dm ³]		< 0.01	
Chlorki	[mg/dm ³]	1750	1710	
Siarczany	[mg/dm ³]	163	188	
o-fosforany	[mg/dm ³]	0.7	< 0.01	
SAC* przy 436 nm	[1/m]	13	0.04	0
SAC* przy 525 nm	[1/m]	16.2	0.04	0
SAC* przy 620 nm	[1/m]	24.5	0.04	0

*SAC - widmowy współczynnik absorpcji

Bardzo niskie wartości ChZT, BZT₅, OWO, detergentów, barwy i metali ciężkich w oczyszczonych ściekach wskazują, że nie ma żadnych przeciwwskazań do ich recyklingu. Jednakże, konieczne jest dodatkowe doczyszczanie (wymiana jonowa i odwrócona osmoza) do usunięcia soli i twardości wody (spowodowanej głównie przez wapń wyekstrahowany z bawełny).

W trakcie procesu regeneracji koksu lignitowego uzyskuje się następujące wartości emisji zanieczyszczeń do powietrza (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Wartości mierzonych emisji gazu wylotowego z instalacji termicznej regeneracji.

Parametr	jednostka	osiągana wartość przy 11%- obj. O₂
Całkowita masa cząstek zawieszonych w gazie (pył)	[mg/Nm ³]	9.2
Tlenek węgla	[mg/Nm ³]	9.3
Całkowity węgiel organiczny	[mg/Nm ³]	< 3.0
Gazowe związki nieorganiczne chloru	[mg/Nm ³]	< 1.0
Dwutlenek siarki	[mg/Nm ³]	< 1.4
Tlenki azotu (jako NO ₂)	[mg/Nm ³]	190

Skład świeżego i regenerowanego koksu lignitowego przedstawiono w Tabeli 3.3. Zawartość węgla w regenerowanym koksie jest nieznacznie wyższa, ale zawartość popiołu jest niższa o około 30%. Tak więc, recykling jest możliwy bez ograniczeń. Również rozkład granulometryczny cząstek regenerowanego koksu jest bardzo podobny do materiału świeżego.

Tabela 3.3. Skład świeżego i regenerowanego koksu lignitowego.

Parametr	świeży koks lignitowy [% mas.]	regenerowany (w 450°C) koks lignitowy [% mas.]
C	88.5	90.5
H	0.4	0.3
N	0.4	0.28
Całkowity krzem	0.5	0.59
Popiół	9.0	6.63

Popiół usunięty z gazu wylotowego po odzysku ciepła musi być zagospodarowany jako niebezpieczny odpad. Jego masa w oczyszczonym gazie wynosi 5 g/m³. Chociaż wyposażenie było wykonane ze stali nierdzewnej, w analizowanej instalacji były problemy z korozją; ale zostały one rozwiązane przez zastosowanie plastikowych rur zasilających i pokrycie reaktorów poliuretanem.

Od 1998 roku instalacja do odwróconej osmozy nie była czynna z powodu wysokich kosztów eksploatacyjnych oraz z faktu, że spółka nie potrzebowała 60% stopnia recyklingu, ponieważ aktualny przepływ jest znacznie niższy od zaplanowanego. Tak, więc stopień recyklingu wynoszący 25% jest w tym momencie wystarczający.

Dane dotyczące instalacji Palla Creativ Textiltechnik GmbH nie są dostępne.

Główne korzyści osiągnięte dla środowiska

Opisana metoda obróbki umożliwia znaczną redukcję przepływu ścieków, zachowując około 60% zawracanej oczyszczonej wody. W dodatku, około 50% obojętnej soli jest odzyskiwane i ponownie wykorzystane do barwienia metodą wyciągową. Nie

zawracana woda jest odprowadzana przy bardzo niskiej zawartości związków organicznych.

Możliwość stosowania

Opisana technika jest odpowiednia do wszystkich rodzajów ścieków włókienniczych. Wykonano badania w skali pilotowej (1 m³/h) dla ścieków z przedsiębiorstwa, w którym realizowane są procesy wykończalnicze przędzy, tkaniny i dzianiny z lub bez sekcji drukowania.

Jako przykłady istniejących instalacji tego typu można podać:

- Instalację do oczyszczania i recyklingu ścieków w firmie Schiesser, (pracująca od 1995 roku), która została zaprojektowana dla przepływu ścieków 2 500 m³/d. Ta spółka zajmuje się obróbką dzianiny bawełnianej i barwieniem wyłącznie barwnikami reaktywnymi. Obecny przepływ ścieków wynosi około 1 300 m³/d. Istnieją dwie linie dla oczyszczania osadem czynnym i adsorpcji; linia pierwsza pracuje cały czas, linia druga jest wykorzystywana w przypadku wzrostu natężenia przepływu ścieków.
- Instalację pracującą od 1999 roku w Palla Creativ Textiltechnik GmbH, St. Egidien, która jest zaprojektowana dla przepływu 3 000 m³/d i 60% stopnia recyklingu. Ta spółka głównie zajmuje się obróbką końcową wełnianych tkanin.

Aspekt ekonomiczny

Inwestycyjne koszty takich instalacji są bardzo wysokie. Koszt instalacji w firmie Schiesser wynosił 10.1 miliona euro, z których 2.0 miliony wydano na budowę budynku, 7.4 miliona na wyposażenie techniczne i 0.7 miliona na programowanie, naukowe badania, itd. Instalacja była wysoce subwencjonowana przez rząd federalny i krajowy (około 80%).

Całkowity koszt odniesiony do jednostkowego natężenia przepływu musi być porównany z kosztami zrzutu ścieków do miejskiej instalacji oczyszczania ścieków.

Poza tym, ponieważ przedsiębiorstwo ma pozwolenie na zużycie 1000 m³/d gruntowej wody, musi kupować 1700 m³/d wody publicznej, aby pokryć założone zużycie (2 700 m³/d). Tak więc, przedsiębiorstwo musi płacić 2.90 euro/m³. W związku z tym 1.63 euro/m³ może być zaoszczędzone, tzn. prawie milion euro na rok. Woda gruntowa jest dostarczana w ograniczonej ilości. Wysokie koszty inwestycyjne mogą być do zaakceptowania przy przyznawanych wysokich subwencjach.

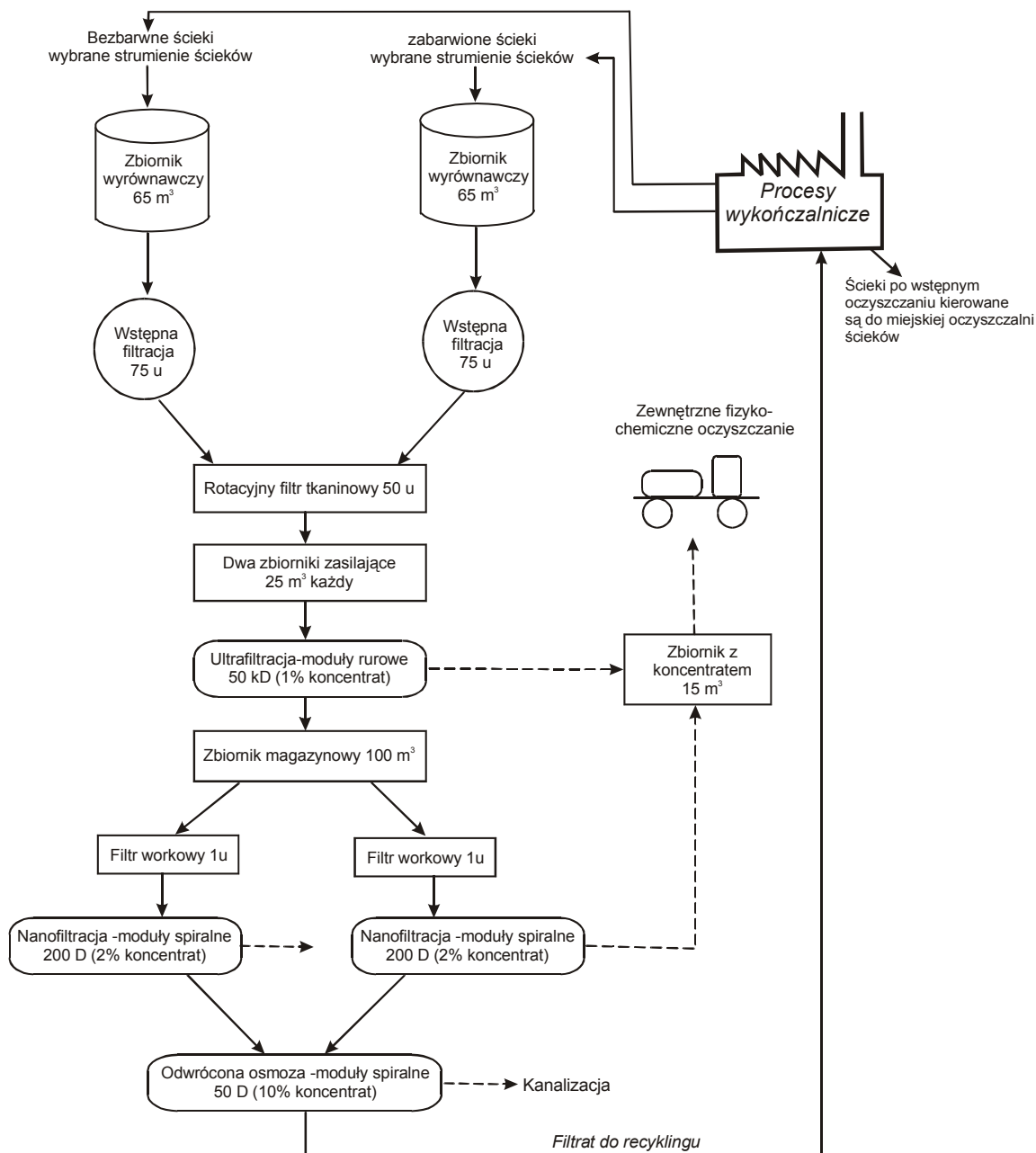
Metoda obróbki wymaga znacznych ilości energii, tzn. 1.5 kWh/m³ energii elektrycznej (głównie do instalacji odwróconej osmozy).

3.3. Recykling ścieków włókienniczych przez oczyszczanie wybranych strumieni za pomocą technik membranowych

Techniki membranowe są stosowane do oczyszczania wybranych strumieni ścieków, tak aby umożliwić odzysk wody i jej ponowne użycie ściśle związane z procesem. Możliwości jakie stwarzają techniki membranowe są omówione na konkretnych przykładach dotyczących instalacji pracujących w zakładach włókienniczych w Niemczech i Danii.

Pierwszym przykładem jest przedsiębiorstwo Fa. Van Clewe GmbH & Co.KG (Niemcy), które zajmuje się mokrą obróbką tkanin, głównie bawełnianych. Stosowane procesy wykończalnicze obejmują: wstępną obróbkę, barwienie (zimna kąpiel napawająca), drukowanie pigmentowe i wykończenie końcowe (stosowanie zmiękczaczy lub żywic

fluorowęglanowych). Najwięcej ścieków powstaje w procesach płukania. Rysunek 3.1 przedstawia schemat oczyszczania stosowanego do wydzielonych ścieków. Stosowane techniki membranowe obejmują ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę.



Rys. 3.1. Oczyszczanie wybranych strumieni ścieków przy wykorzystaniu technik membranowych (ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza) – graniczna wielkość cząstek wyrażona w Daltonach (D).

Nie wszystkie ścieki są zawracane do obiegu. Ścieki z obróbki wstępnej (prania wstępnego i bielenia) oraz procesów wykończalniczych nie są oczyszczane w instalacji membranowej, lecz po neutralizacji są odprowadzane do miejskiej stacji oczyszczania ścieków.

W celu opracowania potencjalnej metody wtórnego wykorzystania oczyszczonych wód poprocesowych, ścieki z każdego procesu były dokładnie analizowane i segregowane pod względem możliwości ich oczyszczania technikami membranowymi. Dla przykładu, ścieki zawierające pasty pigmentowe nie mogą być oczyszczane za pomocą membran, ponieważ

środki wiążące mogą prowadzić do nieodwracalnego zanieczyszczenia membrany. Poza tym, konieczne były pewne modyfikacje technologii. Na przykład, zaprzestano stosowania szkła wodnego, w metodzie zimnonawojowej, ponieważ krzemiany mogłyby także blokować membrany.

Pierwszym etapem procesów membranowych jest ultrafiltracja w rurowym module ceramicznym, który jest potrzebny do usunięcia wszystkich pozostałych cząstek i polimerów.

W większości procesów około 90% wody zasilającej może pochodzić z recyklingu. Jednakże, wtórne wykorzystanie oczyszczonej wody musi być dokładnie przeanalizowane. Świeża woda bez wody recykulowanej jest używana do przygotowania kąpieli bielących, barwiących i wykończalniczych.

Instalacja Fa. Van Cleve GmbH & Co.KG (Niemcy) rozpoczęła pracę w 1995 roku. Musiano uporać się z wieloma problemami, szczególnie z usunięciem włókien i innych cząstek stałych (np. kurz z procesu opalania) i identyfikacją związków chemicznych, które powodowały zapychanie się membran. Układ do ultrafiltracji musiał być zmieniony z modułów spiralnych na ceramiczne rurowe, które są znacznie mniej podatne na zapychanie. Dane przepływu strumieni filtratów są następujące:

- ultrafiltracja (UF): $85-130 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
- nanofiltracja (NF): $12-17 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
- odwrócona osmoza (RO): $11-17 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Instalacja oczyszcza około 900 m^3 ścieków na tydzień (co stanowi około 70% całkowitego przepływu ścieków) i odzyskuje około 800 m^3 wody na tydzień, która może być wykorzystana we wszystkich operacjach prania/płukania.

Instalacja działa okresowo. Koncentrat jest oczyszczany w zewnętrznej instalacji. W celu dalszej optymalizacji, planuje się utylizację koncentratu przez odparowanie (do uzyskania 15% zawartości wody) i następnie spopielenie.

Drugim przykładem jest także przedsiębiorstwo zajmujące się mokrą obróbką wyrobów z włókien bawełny (Martensens A/S, Dania). Zakład posiada instalację oczyszczania ścieków w skali pół-przemysłowej.

Zastosowano następujące metody:

- regenerację i ponowne wykorzystanie kąpieli po barwieniu i wody z pierwszego płukania po barwieniu barwnikami reaktywnymi stosując oczyszczanie silnie zabarwionych i zasolonych ścieków na węglu aktywnym; węgiel zatrzymuje barwniki i inne związki chemiczne dając czystą, gorącą wodę zawierającą chlorek sodu i wodorowęglan sodu;
- regenerację i wtórne wykorzystanie wody płuczającej po barwieniu przy wykorzystaniu filtracji membranowej (nanofiltracja i odwrócona osmoza).

Podstawowe parametry pracy testowanej instalacji oczyszczania na węglu aktywnym były następujące: czas retencji 2 godziny, pojemność 4 kg węgla/ kg barwnika. Użyto typ węgla F400 z Chemviron Carbon. Testy barwienia pokazują, że jest możliwe ponowne użycie ogrzanej, słonej i odbarwionej kąpieli po barwieniu uzyskując zadane odcienie i intensywności wybarwienia.

Parametry pracy membrany w testowej instalacji opartej na uzwojonych elementach były następujące: średnia produkcja $25 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ przy temperaturze 25°C i ciśnieniu 7-10 bar.

Główne korzyści osiągnięte dla środowiska

Stwierdzono, że w instalacji osiąga się redukcję zużycia wody i zanieczyszczenia ścieków o około 60%. Ładunek ChZT w odprowadzanych ściekach do miejskiej oczyszczalni ścieków jest zredukowany o około 50%. Podobną redukcję zużycia wody i zanieczyszczenia chemikaliami (głównie solą) uzyskano w instalacji podanej w drugim przykładzie. Ponieważ, obróbka membranowa jest techniką separacyjną, decydującym problemem jest odpowiednie zagospodarowanie koncentratu.

Możliwość stosowania

Technika może być stosowana do oczyszczania ścieków ze wszystkich procesów wykończalniczych, pod warunkiem, że zastosuje się odpowiednią ich segregację i dokona się selekcji pojedynczych strumieni ścieków odpowiednich dla danego typu membrany. Procedura musi być sprawdzona pod względem prawidłowego zastosowania membrany.

W istniejącym zakładzie przemysłowym wymagane są dodatkowe rurociągi do segregacji ścieków. Muszą być także zainstalowane dodatkowe zbiorniki do pośredniego przechowywania ścieków.

Techniki membranowe do oczyszczania wyselekcjonowanych strumieni ścieków są stosowane w wielu miejscach w Europie. W szczególności są to instalacje, które zostały omówione w powyższych przykładach.

Aspekt ekonomiczny

Zużycie energii wydaje się znaczące. Dla pierwszego omawianego przypadku zużycie energii instalacji do filtracji membranowej wynosi około 20 kWh/m³ oczyszczanych ścieków. Nie podano informacji na temat instalacji drugiej.

Koszty inwestycyjne dla aparatury membranowej o wydajności 10 m³/h (przykład pierwszy) wynoszą około 1 miliona euro. Biorąc pod uwagę koszty inwestycyjne i eksploatacyjne (praca, energia, chemikalia do czyszczenia membrany, konserwacja i zagospodarowanie koncentratu) jednostkowy koszt całkowity odniesiony do 1 m³ recykulowanej wody wynosi 4.5 euro (koszty inwestycyjne: 1.3 euro/m³, koszty eksploatacyjne 3.2 euro/m³).

W drugim omawianym przedsiębiorstwie zwrot kosztów w przypadku odzysku i wtórnego wykorzystania kąpieli pobarwiarskich, przy zastosowaniu oczyszczania na węglu aktywnym, wynosi 5 lat, natomiast stosując techniki membranowe i recykling wody płuczającej czas zwrotu kosztów wynosi 8 miesięcy. Wysoki koszt świeżej wody i opłaty za zrzut ścieków są głównym powodem rozwoju omawianych technik.

3.4. Oczyszczanie i odzysk ścieków zawierających pasty pigmentowe

Metoda ta jest stosowana do oczyszczania ścieków zawierających pigmentowe drukarskie pasty przy zastosowaniu technik membranowych i całkowitym wykorzystaniu uzyskanego filtratu. W opisanym przykładzie ścieki pochodzą z operacji towarzyszących przygotowaniu past drukarskich (głównie z operacji czyszczenia mieszadeł, bębnow itd.) Pasty pigmentowe zawierają organiczne pigmenty, organiczne środki zagęszczające (zwykle poliakrylany), organiczne środki wiążące (kopolimery), środki utrwalające (organiczne żywice), katalizatory i środki zmiękczające.

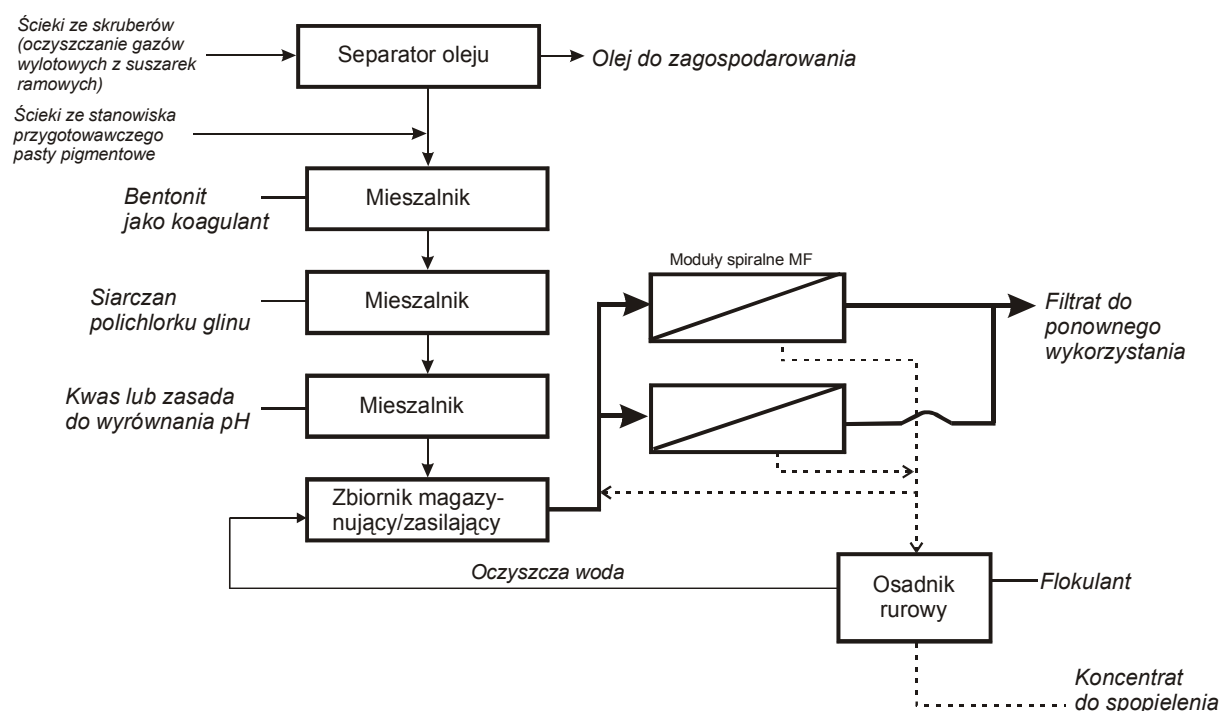
Oczyszczanie składa się z następujących etapów:

- koagulacja w celu strącenia barwników organicznych, środków wiążących i utrwalających (dodaje się siarczan polichlorku glinu)

- strącanie powstałych koagulatów przy użyciu bentonitu w pH=6
- mikrofiltracja osadu. Stosowane membrany są zbudowane z polipropylenu o granicznej średnicy 0.2 μm . Zatężona zawiesina jest usuwana w rurowym osadniku przez dodanie flokulanta.

Osad jest kierowany do oczyszczania fizyko-chemicznego. W przyszłości planuje się spalanie osadu. Filtrat jest całkowicie pozbawiony zawiesiny i może być stosowany do operacji czyszczących.

Oprócz ścieków pochodzących ze stanowiska przygotowawczego past pigmentowych, procesowi filtracji poddaje się także ścieki ze skrubarów (oczyszczanie gazów wylotowych z trzech suszarek ramowych). Zasadniczą częścią instalacji są dwa moduły mikrofiltracyjne, składające się z 400 spiralnych rurowych membran w każdym module (Rysunek 3.2).



Rys. 3.2. Schemat instalacji do oczyszczania i recyklingu ścieków z procesu przygotowywania pigmentów drukarskich (ścieki ze skrubarów są oczyszczane w tej samej instalacji).

ChZT ścieków wprowadzanych do instalacji oczyszczania wahają się między 4 000 a 10 000 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. ChZT filtratu wynosi około 600 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, co daje około 90% stopień redukcji.

Proces koagulacji musi być przeprowadzony i kontrolowany bardzo uważnie z powodu obecności w ściekach organicznych środków wiążących i utrwalających, które nie całkowicie strącone, mogą powodować zanieczyszczenie membrany i blokowanie jej w krótkim czasie. Różnica ciśnień mikrofiltracji wynosi około 1 bar.

Główne korzyści osiągnięte dla środowiska

Ponad 90% oczyszczonych ścieków jest zawracane do procesu. Niebiodegradowalne związki, takie jak organiczne środki zagęszczające, środki wiążące, środki utrwalające są całkowicie usunięte i zmineralizowane w procesie spalania. Należy pamiętać, że w procesie oczyszczania biologicznego nierozpuszczalne związki mogą nie zostać rozłożone, ale zaadsorbowane na osadzie (przejście z środowiska wodnego do stałego).

Możliwość stosowania

Metoda może być stosowana w istniejących i nowo budowanych zakładach przygotowujących pasty pigmentowe do operacji drukowania i powlekania. Instalacja o wydajności 1.25 m³/h została otwarta w 2001 roku w van Clewe GmbH, gdzie jest połączone oczyszczanie wody ze skruberów z oczyszczania gazów wylotowych z suszarek ramowych.

Aspekt ekonomiczny

Opisana instalacja przy przepływie 2.5 m³/h (obejmując dwa wspomniane strumienie ścieków) wymaga nakładu 180 000 euro. Koszty eksploatacyjne, obejmujące zagospodarowanie koncentratu (co stanowi główną część tych kosztów) wynoszą około 4 euro/m³.

3.5. Anaerobowe usuwanie barwników z pozostałości kąpieli napawających oraz past drukarskich

Kąpiele napawające, stosowane w procesach barwienia metodą ciągłą i półciągłą, oraz pasty drukarskie zawierają wysokie stężenia barwników. Mogą one być oczyszczane w anaerobowych komorach fermentacyjnych, najlepiej przy wspólnej fermentacji pierwotnego i nadmiernego osadu z oczyszczania biologicznego. W praktyce, pozostałe zanieczyszczenia są kierowane do anaerobowych komór fermentacyjnych w miejskiej oczyszczalni ścieków.

Barwniki azowe są barwnikami obecnie najczęściej stosowanymi. W warunkach beztlenowych, grupa azowa może być nieodwracalnie zniszczona, powodując odbarwienie kąpieli pobarwiarskich. Jednakże, pozostające produkty rozkładu, np. aminy aromatyczne, mogą wciąż absorbować światło, co objawia się lekko żółtawym zabarwieniem pozostałego roztworu.

Rozpuszczalne w wodzie produkty rozkładu zawarte w cieczy przelewowej komory fermentacyjnej, jak i w filtracie z procesu odwadniania osadu, są kierowane do oczyszczania metodą osadu czynnego. Pochodne podstawionego naftalenu są trudno biodegradowalne i wciąż mogą być obecne w końcowych ściekach.

Beztlenowe usuwanie barwy stanowi znaczny postęp w porównaniu z oczyszczaniem pozostałych kąpieli napawających do barwienia i past drukarskich w instalacji oczyszczania biologicznego, bez uprzedniej obróbki wstępnej.

Należy pamiętać aby pozostałe kąpiele napawające oddzielać "u źródła" ich powstawania od innych strumieni ścieków, aby utrzymać je w stanie stężonym. Dawka pasty drukarskiej z barwienia reaktywnego nie powinna przekraczać 10 g/kg osadu, ponieważ może wystąpić efekt inhibicji procesu beztlenowego. Kąpiele napawające i pasty drukarskie zawierające barwniki z metalami ciężkimi powinny być odseparowane, chyba, że powstały osad z anaerobowego oczyszczania jest spalany lub składowany na bezpiecznym składowisku odpadów.

Należy pamiętać, że redukujące rozszczepienie grup azowych prowadzi do powstawania amin aromatycznych, które mogą być kancerogenne. Przeprowadzone do tej pory badania nie potwierdziły tych obaw.

Główny wpływ na środowisko

Uzyskuje się ponad 90% stopień redukcji barwy (wyrażony jako redukcja spektralnego współczynnika absorpcji przy długościach fali 436, 525 i 620 nm). W przypadku past

drukarskich zawierających naturalne środki zagęszczające, takie jak alginiany, może powstawać biogaz w wyniku degradacji tych biopolimerów.

Chociaż ilość wspomnianych koncentratów reprezentuje niewielki procent całkowitej ilości odprowadzanych ścieków, istnieją przypadki, w których całkowita barwa w oczyszczanych ściekach może być zredukowana jedynie do 50%.

Możliwość stosowania

Przedstawiona metoda może być stosowana w istniejących i nowo budowanych zakładach. Metoda może być stosowana do utylizacji barwników azowych, podczas gdy inne grupy chromoforowe nie mogą być dobrze rozłożone. Na przykład barwniki kadziowe są redukowane do bezbarwnych form, lecz ten proces jest odwracalny.

W Niemczech, poprocesowe pasty drukarskie są oczyszczane w anaerobowych komorach fermentacyjnych w miejskich oczyszczalniach ścieków w Ravensburg i Bandlegrund. Pozostałości kąpieli napawających stosowanych do barwienia są oczyszczane w anaerobowych komorach fermentacyjnych w miejskiej oczyszczalni ścieków w Heidenheim.

Aspekt ekonomiczny

Koszty oczyszczania anaerobowego w miejskich beztlenowych komorach fermentacyjnych wynoszą od 30 do 60 euro/t kąpieli napawającej lub pasty drukarskiej.

Powodem opracowania metody była presja związana z niespełnieniem istniejących standardów dla barwy odprowadzanych ścieków z instalacji oczyszczania.

3.6. Oczyszczanie wybranych niebiodegradowalnych ścieków przez utlenianie chemiczne.

W operacjach jednostkowych chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych powstają wysoko skoncentrowane ścieki. Zależnie od wydajności aparatów piorących i zawartości klejonek na włóknie, wartości ChZT kąpieli po usuwaniu klejonek sięgają do 20 000 mg O₂/dm³. Zależnie od klasy barwników, wyczerpane kąpiele barwiarskie mogą mieć wartości ChZT między 1 000 a 15 000 mgO₂/dm³. Kąpiele po procesie barwienia i obróbce wykończalniczej oraz pozostałe pasty drukarskie wykazują czasami jeszcze wyższe wartości ChZT.

Kąpiele zawierające niebiodegradowalne klejonki i kąpiele pobarwiarskie mogą być degradowane przez utlenianie w specjalnym reaktorze w temperaturze 100 - 130°C przy ciśnieniu około 3 bar (max 5 bar) (tzw. mokre utlenianie). Głównym czynnikiem utleniającym jest tlen cząsteczkowy. Nadtlenek wodoru inicjuje reakcję utleniania i utrzymuje ją (przekazując 1/5 aktywnego tlenu). Sole żelaza (II) dodaje się jako katalizatora w środowisku kwaśnym. Przy ściekach o wartościach ChZT większych niż 2 500 mg/dm³, reakcja jest egzotermiczna. Proces ten jest nazywany "termicznym procesem Fentona".

Strumienie ścieków pochodzące z różnych procesów są oczyszczane w sekwencji zapewniającej minimalne koszty eksploatacyjne. Oczyszczanie jest prowadzone sposobem ciągłym i całkowicie zautomatyzowanym, co oznacza, że proces nie wymaga dużej siły roboczej.

Typowe dawki chemikaliów stosowane w procesach utleniania wynoszą (np. dla ChZT= 8 500 mg O₂/dm³)

- 13 dm³ roztworu H₂O₂ (35%)/m³ ścieków
- 35 cm³ H₂SO₄ (30%)/m³ ścieków
- 120 g Fe²⁺/m³ ścieków

Chociaż jest możliwy recykling katalizatorów żelazowych, nie zawsze jest to potrzebne, na przykład, jeśli żelazo jest stosowane do usuwania fosforu lub przynajmniej do odwadniania osadu w sekwencyjnym oczyszczaniu ścieków.

Główny wpływ na środowisko

W trakcie procesu uzyskuje się stopień redukcji ChZT do 70-85%, zależnie od czasu retencji, stosowanej temperatury i ciśnienia i chemicznych właściwości związków zawartych w ściekach.

Pozostałe związki są w dużym stopniu biodegradowalne w wyniku modyfikacji cząsteczek w trakcie procesu utleniania. Tak więc, biorąc pod uwagę, że ścieki są w większości przypadków kierowane do dalszego oczyszczania biologicznego, uzyskuje się 95% stopień redukcji ChZT lub większy. Redukcja ChZT w procesach biologicznych świadczy o naturalnej mineralizacji, która jest całkowitym rozkładem związków organicznych. Odbarwienie sięga powyżej 90% i oczyszczona kąpiel pobarwiarska jest praktycznie bezbarwna.

Możliwość stosowania

Metoda utleniania może być stosowana w nowo budowanych i już istniejących zakładach. Wymagana jest segregacja wybranych strumieni, wraz z potrzebnym systemem rurociągów i zbiornikami wyrównawczymi. Powierzchnia wymagana dla reaktora do utleniania i zbiorników do dozowania chemikaliów jest nieznacząca.

Opisaną powyżej instalację uruchomiono w 1996 roku, w Schoeller Textil AG, Szwajcaria, dla natężenia przepływu 4-5 m³/h. Kolejne dwie instalacje są w trakcie budowy w Tintoria di Stabio SA i Givaudan Vernier SA, Szwajcaria.

Aspekt ekonomiczny

Reaktor wymaga nakładów energii, które nie są jednak znaczące.

Koszty inwestycyjne dla reaktora z przepływem 4-5 m³/h (włączając reaktor, system dozowania nadtlenu wodoru i katalizatora, wymiennik ciepła, jednostka przygotowująca katalizator, automatyczna kontrola procesu i system rur) wynosi około 230 000 euro. Koszty eksploatacyjne, obejmujące dozowanie chemikaliów, konserwację, robociznę i energię elektryczną, wynoszą około 3 euro/m³. Należy podkreślić, że wartość jest podana dla oczyszczania ścieków wysoko-obciążonych, nie dla całości mieszaniny ścieków.

3.7. Oczyszczanie ścieków przez flokulację/strącanie i spalanie powstałego osadu

Oczyszczanie ścieków przez strącanie/flokulację w celu redukcji ładunku organicznego a szczególnie barwy było stosowane od ponad stu lat. Obecnie istnieją techniki pozwalające na minimalizację ilości powstałego osadu i redukcję negatywnych efektów związanych z jego zagospodarowaniem. Zamiast składowania, osad może być spalany przy wykorzystaniu najnowocześniejszej technologii, unikając w ten sposób przesuwania zanieczyszczeń z jednej fazy skupienia do drugiej.

W nowoczesnych instalacjach osad jest oddzielany z fazy ciekłej nie tylko przez sedymentację, ale także przy wykorzystaniu flotacji powietrzem. Flokulanty są starannie dobrane pod względem minimalizacji wartości ChZT, barwy, i minimalizacji tworzenia się osadu. W większości przypadków, najlepsze wyniki osiągnęte są przy połączeniu siarczanu glinu, kationowych flokulantów organicznych i bardzo małych ilości anionowych polielektrolitów.

Przed procesem flokulacji/strącania, ścieki są uśredniane. Czas uśredniania może być krótszy (około 12 godzin) w porównaniu z oczyszczaniem biologicznym. Włókna są zatrzymywane na powierzchni sita.

Dawka flokulantów (np. dla mieszaniny ścieków o wartości ChZT 1000 mg O₂/dm³) wynosi około:

- siarczan glinu: 400-600 mg/dm³
- kationowy flokulant organiczny: 50-200 mg/dm³
- anionowy polielektrolit 1-2 mg/dm³

Ilość produkowanego osadu wynosi około 0.7-1 kg suchej masy/m³ oczyszczonych ścieków. Zwykle, osad jest odwadniany w komorowej prasie filtracyjnej do uzyskania zawartości suchej masy około 35-40%.

Osad jest całkowicie zmineralizowany w spalarni.

Główny wpływ na środowisko

Typowy stopień redukcji ChZT wynosi tylko 40-50%. Kiedy ścieki zawierają duże ilości nierozpuszczalnych w wodzie substancji (np. w ściekach z sekcji drukowania pigmentowego), stopień redukcji ChZT jest wyższy. Natomiast stopień redukcji barwy wynosi ponad 90%.

Należy pamiętać, że jest to metoda, w której związki organiczne są przesunięte z fazy ciekłej do stałej. Jednakże, osad jest spoielony, a więc zmineralizowany.

Możliwość stosowania

Technika może być stosowana w istniejących i nowo budowanych zakładach.

Istnieje wiele w Europie tego typu instalacji, ale spalanie osadu jest prowadzone tylko w kilku. Przykładem instalacji, w której osad jest spalany, jest instalacja w Schellenberg AG, Szwajcaria.

Aspekt ekonomiczny

Koszty inwestycyjne instalacji przy ilości ścieków 20 m³/h (włączając sito do usuwania włókien, reaktor, kontener do osadu, komorową prasę filtracyjną, instalację sprężonego powietrza, rury i instrumenty kontrolne) wahają się między 200 000 a 300 000 euro. Koszty eksploatacyjne wynoszą 0.25 -1.5 euro/m³. Koszty spalania w instalacjach wykorzystujących najnowocześniejsze technologie wahają się między 70 a 250 euro/t.

3.8.Oczyszczanie mieszaniny ścieków metodami biologicznymi i fizykochemicznymi

Oczyszczanie ścieków za pomocą osadu czynnego, przy niskim stosunku ładunku zanieczyszczeń do biomasy F/M pozwala na degradację łatwo i trudno biodegradowalnych substancji. Jednakże, ta metoda nie jest wystarczająca do degradacji i usuwania niebiodegradowalnych substancji. Ścieki zawierające niebiodegradowalne związki powinny przejść dodatkowe oczyszczanie w celu usunięcia lub rozłożenia tych substancji.

Takie metody oczyszczania powinny być przeprowadzane przed końcowym oczyszczaniem biologicznym, ale w praktyce jest to wykonywane tylko w kilku zakładach. W większości przypadków sekwencyjne oczyszczanie, takie jak flokulacja/strącanie, koagulacja/adsorpcja/strącanie, ozonowanie, jest przeprowadzane po oczyszczeniu metodą osadu czynnego. Jednakże, ozonowanie, gdy jest stosowane na końcu procesu oczyszczania,

powoduje głównie degradację związków chemicznych do produktów pośrednich, podczas gdy w innych metodach wymienionych powyżej substancje, które nie uległy biodegradacji są przenoszone ostatecznie z fazy ciekłej do osadu.

Innym sposobem poprawienia wydajności oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego jest oczyszczanie na sproszkowanym węglu aktywnym (ang. Powdered Activated Carbon Treatment). Polega ono na kombinacji różnych technologii (biologicznych, fizycznych i chemicznych) tak więc zawiera równocześnie biodegradację, adsorpcję i koagulację. Proces ten został wprowadzony we wczesnych latach siedemdziesiątych i działa pod nazwą PACT i PACT®. W systemie PACT, sproszkowany węgiel aktywny i bakterie są utrzymywane w tlenowym/beztlenowym procesie oczyszczania w stanie aktywności symbiotycznej). W systemie PACT® nadmiar osadu (mieszanina biomasy i zużytego sproszkowanego węgla) z komory napowietrzającej jest regenerowany przez oczyszczanie hydrotermiczne (mokre utlenianie). Jest to reakcja w fazie ciekłej w wodzie używająca rozpuszczonego tlenu (lub powietrze) do utlenienia rozpuszczalnych i zawieszonych substancji utleniających. Gdy powietrze jest używane jako źródło tlenu proces jest nazywany "mokrym powietrznym utlenianiem". Reakcja utleniania jest przeprowadzana w umiarkowanych temperaturach 150-315°C i ciśnieniach od 10 do 207 barów. Proces rozkłada duże cząsteczki w ściekach, przekształcając je głównie do dwutlenku węgla, wody i kwasów o krótkich łańcuchach, które są wysoce biodegradowalne i bardziej odpowiednie do oczyszczania biologicznego. Ten proces regeneracji powoduje wielokrotne wykorzystanie węgla aktywnego i zapewnia wysoki poziom oczyszczania ścieków.

Pierwsze zastosowanie systemu PACT® w europejskim przemyśle włókienniczym pojawiło się w 1975 roku (Desso w Belgii). Proces był później udoskonalony przez połączenie go z jednoczesnym procesem koagulacji (system zwany PACT+). Kolejnym udoskonaleniem (PACT++) jest zmiana i rozszerzenie tradycyjnego procesu oczyszczania metodą osadu czynnego o etap nityfikacji/denitryfikacji przed procesem filtracji ścieków.

Metoda PACT3+ jest połączeniem różnych dostępnych technik, w celu poprawienia wydajności, elastyczności i efektów ekonomicznych systemu PACT®. W systemie PACT3+ węgiel aktywny jest dodawany do komory napowietrzającej razem z żelazem, które służy jako koagulant do strącania fosforanów i barwników. Reaktywacja pozostałych osadów, zawierających sproszkowany węgiel i żelazo, jest przeprowadzana w niskiej temperaturze (poniżej 130°C), jeśli jest używany nadtlenek wodoru. Zatężone lub zaadsorbowane substancje są rozłożone przez pogłębione utlenianie z użyciem nadtlenu wodoru, stwarzając warunki do reakcji Fentona (H_2O_2 , Fe^{2+} w $pH=3$). Zarówno reaktywowany węgiel jak i żelazo są zwracane do systemu aerobowego. W tym procesie nie jest konieczne dodawanie tlenu (czysty tlen lub powietrze) ponieważ jest on już obecny w biomasie.

W metodach PACT® i PACT3+ właściwa filtracja jest bardzo ważna z punktu widzenia efektywnego rozdzielania błota od oczyszczanych ścieków.

Główny wpływ na środowisko

Opisane techniki podczyszczania wstępnego powodują wzrost wydajności oczyszczania za pomocą osadu czynnego. Główne zalety w stosunku do oczyszczania trzystopniowego, stosowanego po biologicznym etapie oczyszczania są następujące:

- zredukowana produkcja osadu nadmiernego,
- substancje, potencjalnie niebezpieczne (niebiodegradowalne, zdolne do akumulacji, toksyczne) są usuwane i rozkładane,
- osad czynny jest bardziej chroniony przed "szokiem" wynikającym z załadunku nowych ścieków, i ponieważ zaadsorbowany materiał jest degradowany, ryzyko wyparcia barwników i innych zaadsorbowanych substancji, jest znacznie niższe niż procesie adsorpcji (np. granulowany węgiel aktywny),

- powstający osad nadmierny jest zwarty i zatrzymuje pozostałe substancje, które mogą być wysłane do łatwego odwodnienia (beztlenowe) i spopielenia
- uzyskuje się lepszą mineralizację zanieczyszczeń organicznych
- zużycie energii napowietrzania jest mniejsze

Możliwość stosowania

Technika ta może być stosowana w istniejących i nowo budowanych instalacjach, gdzie stosuje się biologiczne oczyszczanie i gdzie stałe cząstki w pełni są zatrzymywane w układzie klarowania. Mikrofiltr powinien być dodatkowo zastosowany, jeśli istnieje ryzyko, że ciało stałe może wypłynąć ze ściekami.

Dodanie adsorbentu (węgla aktywnego) i koagulantu może być wykonane w dowolnym punkcie gdzie utylizacja jest najbardziej efektywna (pod względem kosztu i wydajności) i nie koniecznie muszą być dodawane bezpośrednio w komorze napowietrzającej.

Reaktywacja przy użyciu nadtlenu wodoru pozwala na powtórne użycie węgla i żelaza. Metoda ta jest najbardziej odpowiednia dla wstępnego oczyszczania gorących zateżonych ścieków (jest to w pewnym stopniu porównywalne z techniką oczyszczania ścieków niebiodegradowalnych przez chemiczne utlenianie, ale prostszą ponieważ nie ma konieczności wstrzykiwania tlenu gazowego) i dla reaktywacji osadów z procesu biologicznego, fizycznego i koagulacyjnego.

Istnieją w świecie różne procesy typu PACT do oczyszczania ścieków zawierających barwniki. System PACT® stosowany jest od 1980 roku dla ścieków włókienniczych w mieście Vernon.

Aspekty ekonomiczne

W tej metodzie potrzebny jest dodatkowy sprzęt:

- Układ dozowania dla sproszkowanego węgla aktywnego i siarczanu żelaza,
- Układ dozowania nadtlenu wodoru,
- Mikrofiltracja,
- Reaktor do reaktywacji.

Istnieją specjalne rodzaje węgla aktywnego. Koszty są zależne od dozowania (w przypadku, gdy jest prowadzona regeneracja węgla aktywnego, wystarcza ilość mniejsza niż 100 g/m³ zmieszanych ścieków).

Nadtlenek wodoru jest zużywany w ilościach stechiometrycznych do przetworzenia zateżonych substancji w substancje biodegradowalne (w warunkach optymalnego pH i temperatury).

Żelazo jest dodawane jako siarczan żelaza. Jest on wprowadzany jako koagulant, ale także służy jako katalizator, pożywka i środek strącający dla siarczków i fosforanów.

3.9. Techniki zmniejszające emisję zanieczyszczeń do powietrza

Następujące techniki zmniejszające emisję zanieczyszczeń do powietrza mogą być używane w procesach wykończalniczych przemysłu włókienniczego:

- techniki utleniania (spalanie termiczne, spalanie katalityczne)
- techniki kondensacji tzn. wymienniki ciepła
- techniki absorpcji (np. mokre skrubery)
- techniki separacji cząstek (np. elektrofiltry, cyklony, filtry tkaninowe)

- techniki adsorpcyjne (np. adsorpcja na węglu aktywnym)
- techniki biologiczne.

Zależnie od typu strumienia powietrza i zanieczyszczeń, które trzeba usunąć, metody mogą być stosowane pojedynczo lub połączone w kombinacje. Typowymi stosowanymi systemami oczyszczania są:

- mokre skrubery
- połączenie mokrych skrubierów i elektrostatycznego strącania
- połączenie wymiennika ciepła, wodnego skrubera i elektrostatycznego strącania
- wymienniki ciepła (zasadniczo stosowane do odzysku energii, lecz uzyskuje się częściową kondensację niektórych zanieczyszczeń)
- adsorpcja na węglu aktywnym.

Aby zachować wysoką niezawodność, wymagane jest ustawienie odpowiednich parametrów procesu i właściwa konserwacja aparatury (w niektórych przypadkach cotygodniowy przegląd i czyszczenie urządzeń).

Niestety metody charakteryzują się wysokim zużyciem energii i emisją CO₂ powstającego w procesie termicznego i katalitycznego spalania (efekt cieplarniany). Jednakże te wady mogą być zrównoważone przez korzyści wynikające z usuwania związków organicznych z powietrza odlotowego.

Główny wpływ na środowisko

Uzyskuje się redukcję zawartości lotnego węgla organicznego (LWO), cząstek stałych i szczególnych substancji toksycznych w gazie wylotowym, jak również minimalizację nieprzyjemnych zapachów.

W mokrych skrubierach zanieczyszczenia są przenoszone z gazu wylotowego do ścieków. Dlatego wymagane jest skuteczne oczyszczanie ścieków (np. separacja oleju od wody, oczyszczanie biologiczne)

Możliwość stosowania

Oczyszczanie gazów wylotowych może być zastosowane w nowych i już istniejących zakładach. Jednakże, jeśli istniejące urządzenia muszą być przebudowywane, zastosowanie może być ograniczone ze względów ekonomicznych, technicznych lub logistycznych.

W krajach Unii Europejskiej istnieje wiele takich instalacji. Dominują systemy bazujące na wymiennikach ciepła, wodnych skrubierach i elektrofiltrach.

Techniki utleniające

Wadą spalania termicznego jest wysokie zużycie energii do ogrzewania gazów do temperatury 750°C. Po procesie spalania, temperatura oczyszczonych gazów wylotowych wynosi około 200-450 °C. Ponieważ w przemyśle włókienniczym nie ma popytu na energię cieplną w takich ilościach, większość gorących gazów byłaby odprowadzana jako odpad.

Kolejny problem wynika z charakterystyki mieszaniny gaz-powietrze z procesów wykończalniczych. W przemyśle włókienniczym większość emitowanego powietrza poddawanego oczyszczaniu charakteryzuje się wysokim natężeniem przepływu gazów o relatywnie niskim ładunku zanieczyszczeń. Skład gazów wylotowych podlega częstym fluktuacjom, powodując, że spalanie termiczne jest nieefektywne.

W katalitycznym spalaniu, związki fosforowe, chlorowce, krzemiany i metale ciężkie mogą zatrzymywać katalizator. Te związki są dość powszechne w przemyśle włókienniczym, dlatego należy zachować szczególną ostrożność przy wykorzystywaniu katalitycznego utleniania w tym sektorze.

Techniki kondensacyjne

Stosuje się je do usuwania wysoko lotnych zanieczyszczeń, często o intensywnym zapachu.

Techniki absorpcyjne

Efektywność mokrych skrubarów zastosowanych w przemyśle włókienniczym zależy od specyficznych parametrów procesu. Zwykle zakres wydajności wynosi 40-60%. Nie stosuje się tej metody do zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie.

Elektrostatyczne strącanie

Elektrofiltry mogą strącać pyły i aerozole o rozmiarach cząstek 0.01 do 20 μm . Maksymalną efektywność osiąga się w zakresie cząstek o rozmiarach średnic 0.1-1.5 μm . Wytwórcy zalecają zainstalowanie przed elektrofiltrem mechanicznego filtra, w którym jest strącana większość cząstek o rozmiarach $> 20\mu\text{m}$.

Efektywność elektrofiltrów w przypadku cząsteczek ciał stałych i ciekłych zanieczyszczeń wynosi około 90-95%. Gazowe zanieczyszczenia i substancje zapachowe nie mogą być stręcane. Dla lepszej całkowitej efektywności prawie wszystkie kondensujące substancje, emitowane jako aerozole, powinny być usuwane przed wprowadzeniem do elektrofiltru. Można to osiągnąć przy użyciu wymienników ciepła lub skrubarów.

Aspekt ekonomiczny

Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne muszą być brane pod uwagę. W szczególności należy uwzględnić koszty konserwacji aparatury i zużycia energii. Z pośród wymienionych powyżej metod procesy utleniania wymagają najwyższych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

3.10. Oczyszczanie ścieków z procesu prania wełny

Przeanalizowano pod względem wpływu na środowisko i skutków ekonomicznych kilka scenariuszy:

- A) Oczyszczanie w zewnętrznej miejskiej oczyszczalni. Składa się ono z cedzenia ścieków w celu usunięcia dużych cząstek ciała stałego ($> 3\text{mm}$), możliwego chłodzenia ścieków i/lub dostosowania pH do wymagań właściciela kanalizacji i zrzucenia do kanału.
- B) Oczyszczanie w zintegrowanym układzie odzysku tłuszczu i usunięcia zanieczyszczeń, po którym następuje zrzucenie ścieków do miejskiej kanalizacji. Zakłada się, że zakład instaluje odtłuszczarkę, która odzyskuje 25% tłuszczu i usuwa 50% zanieczyszczeń, oraz dalsze 10% tłuszczu ze ścieków jako osad.
- C) Oczyszczanie przez koagulację i flokulację, po czym następuje zrzucenie do miejskiej kanalizacji. W tym przypadku zakłada się, że mała pralnia preferuje zainstalowanie oczyszczania na końcu procesu, stosując proces koagulacji/flokulacji, zamiast zainstalowanie odtłuszczarki.
- D) Oczyszczanie w obiegu zamkniętym usuwania brudu i tłuszczu, po którym następuje koagulacja i flokulacja, a następnie zrzut do kanalizacji (B+C).
- E) Oczyszczanie przez odparowanie. Metoda składa się z odparowania ścieków, recyklingu kondensatu i pozbycia się pozostałego koncentratu lub osadu. Nie wszystkie analizowane zakłady, które używają wyparki, recyrkulują kondensat. Dwa z analizowanych zakładów, które recyrkulują kondensat stosują biologiczne

oczyszczanie i odparowanie w recyklingu ścieków. Jeden zakład stosuje beztlenowe lagunowanie przed odparowaniem, natomiast drugi stosuje szybki bioreaktor po odparowaniu. Możliwe, że biologiczne oczyszczanie niszczy składniki odpowiedzialne za zapachy.

F) Oczyszczanie w zamkniętym obiegu odzysku tłuszczu i usuwania brudu z odparowaniem (B+E).

G) Biologiczne oczyszczanie

Osiągane poziomy emisji

Efektywność z punktu widzenia ochrony środowiska proponowanych technik była oszacowana w oparciu o następujące założenia:

- dla grubej potnej wełny: ChZT 315 gO₂/kg z 50 g/kg tłuszczu i 150g/kg brudu,
- dla cienkiej potnej wełny: ChZT 556 gO₂/kg z 130 g/kg tłuszczu i 150g/kg brudu,
- nie oczyszczone ścieki zawierają 95% ChZT i brud z włókien,
- instalacja oczyszczania ścieków usuwa 80% początkowej wartości ChZT,
- w obiegu zamkniętym odzyskuje się 25% tłuszczu i usuwa 50% brudu, a dalsze 10% tłuszczu ze ścieków otrzymuje się jako osad. Zużycie wody z sieci wynosi 6 dm³/kg potnej wełny, (poziom 2-4 dm³/kg jest także możliwy),
- oczyszczanie metodą flokulacji/koagulacji usuwa ze ścieków 89% tłuszczu i 86% zawieszonych ciał stałych. Objętość ścieków wynosi 13 dm³/kg potnej wełny,
- odparowanie nie usuwa całkowicie zanieczyszczeń. Zakłada się, że wyparka usuwa 99.3% tłuszczu i 99.9% zawieszonych ciał stałych. Woda z wyparek może być recykulowana. Pozostałość ChZT 200-900 mgO₂/dm³ i zawieszonych ciał stałych 20-40 mg/dm³ w kondensacie nie dyskwalifikuje wody do użycia do procesów płukania (nawet ostateczne płukanie można wykonać przy znacznie wyższym od tych poziomów zanieczyszczeń. Z drugiej strony recykling prawdopodobnie wymaga dodatkowego oczyszczania, aby uniknąć zwracania do pralni jonów amonowych i składników zapachowych.

Nie podano precyzyjnych informacji na temat oczyszczania ścieków w procesach biologicznych. Wiadomo, że w Europie istnieją pralnie oczyszczające ścieki głównie metodami biologicznymi. Biologiczne oczyszczanie ścieków pralniczych jest szczególnie popularne wśród włoskich pralni. Jedno ze średnich włoskich przedsiębiorstw stosuje beztlenowe biologiczne oczyszczanie, flokulację i wydłużone tlenowe oczyszczanie biologiczne (całkowity czas biologicznego oczyszczania wynosi około 7 dni). Ten zakład twierdzi, że produkuje ścieki zawierające ChZT na poziomie 650 mgO₂/dm³, które są zrzucane do kanalizacji. Inny włoski zakład stosuje trzydniowy beztlenowy proces, po którym następuje koagulacja/flokulacja (FeCl₃) otrzymując ścieki zawierające 100-1200 mg/dm³ ChZT (także są zrzucane do kanalizacji).

Kilka australijskich zakładów pralniczych stosuje beztlenowe/tlenowe lagunowanie w procesie oczyszczania ścieków, ale jest wątpliwe, czy jakikolwiek europejski zakład posiada odpowiednią przestrzeń dla takiego procesu.

Koncentrat lub osad z procesu odparowania zawiera tłuszczopot oraz brud i tłuszcz. Osady z koagulacji /flokulacji zawierają tylko tłuszcz i brud ponieważ tłuszczopot jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i nie jest strącany. Obecność tłuszczopotu (w większości sole potasowe) w osadzie pochodzącym z procesu odparowania zmienia własności fizyczne tego

osadu. Osad z flokulacji, w zależności od zawartości wody, ma konsystencję od przypominającego mokrą ziemię do półpłynnego błota.

Główny wpływ na środowisko

Odtłuszczarki i urządzenia do usuwania brudu powodują przesunięcie ładunku organicznego z fazy ciekłej do osadu.

Energia elektryczna i ciepła są używane w procesie odparowania, jednakże zużycie energii elektrycznej nie jest wysokie a większość energii cieplnej jest odzyskiwana w dobrze zaprojektowanej wyparce.

Możliwość stosowania

Z wyjątkiem wariantu A (oczyszczanie w miejskiej oczyszczalni) co może znaleźć zastosowanie w przypadkach, kiedy zrzut ścieków nie powodowałby szkód dla środowiska naturalnego (małe pralnie wypuszczające ścieki do dużych instalacji oczyszczających) pozostałe analizowane przypadki mogą być stosowane dla dowolnej wielkości pralni.

Aspekty ekonomiczne

Koszty inwestycyjne dla instalacji urządzeń odtłuszczająco-oczyszczających użytych w analizowanych przypadkach wynoszą 412 500 euro dla małego zakładu i 825 000 dla średnich zakładów.

Koszt inwestycyjny aparatury do procesu flokulacji w większych zakładach wynosi około 275 000 euro.

W przypadku układu wyparek zakłada się, że koszty inwestycyjne wahają się od 1.2 mln euro do 3.6 mln euro w zależności od zdolności przerobowej (od 21 000 m³/rok do 120 000 m³/rok).

W Wielkiej Brytanii w całkowitych kosztach zagospodarowania osadu przeważają koszty składowania osadu na składowisku (41 euro/t za mokry osad z flokulacji i odtłuszczarki i 95 euro/t dla koncentratu z wyparki). Koszty te obejmują podatek składowiskowy 15 euro /t i transport.

Dla małych zakładów przetwarzających grubą wełnę zastosowanie urządzeń do odtłuszczania i usuwania brudu oraz flokulacji wydaje się, że są najbardziej ekonomiczne. Uzyskuje się szybki zwrot kosztów, a poza tym metoda ta ma najniższe całkowite koszty w przeliczeniu na 10 lat pracy instalacji. Koszty inwestycyjne instalacji wyparniczej są znacznie wyższe i nie osiąga się zwrotu poniesionych kosztów w ciągu 4-5 lat.

Dla średniej wielkości zakładów metoda oczyszczania ścieków przez odparowanie jest nieznacznie tańsza od metody flokulacji (w przeliczeniu dla 10 lat pracy) i jest znacznie korzystniejsza z punktu widzenia środowiska.

Koszty eksploatacyjne można zmniejszyć w wyniku sprzedaży odzyskanego tłuszczu. Ma to większe znaczenie w przypadku cienkiej wełny, ponieważ uzyskuje się wyższy procent tłuszczu dobrej jakości. Urządzenia odtłuszczające, stosowane w układzie z wyparką, mają znaczący wpływ na koszty zagospodarowania osadu. Jest to spowodowane fizycznymi własnościami osadu (trudny i kosztowny transport i składowanie).

4. Zestawienie źródeł emisji, oraz rodzajów i ilości substancji wprowadzanych do środowiska

4.1. Wstęp

Produkcja w sektorze włókienniczym zawsze była wiązana z intensywnym wykorzystywaniem wody. Dlatego też zrzuty ścieków i niesione z nimi ładunki zanieczyszczeń chemicznych stanowią główny ekologiczny aspekt w tej branży. Specyfika tego przemysłu powoduje, że strumienie ścieków pochodzące z różnych procesów są mieszane, dając w efekcie ściek końcowy, którego charakterystyka wynika z połączenia następujących parametrów:

- rodzaju włókna,
- rodzaju wykończenia,
- zastosowanych technik,
- rodzaju chemikaliów i środków pomocniczych używanych w procesie.

Co więcej, w toku produkcji charakterystyka ścieków może się znacząco zmieniać, nie tylko w ciągu roku (co wynika z sezonowych zmian w modzie), ale również w ciągu pojedynczego dnia (zgodnie z programem produkcji). Powyższe fakty sprawiają, że końcowe emisje mogą być trudne do opisanego, czy porównania.

Inne, ważne dla środowiska zagadnienia wynikające z procesów produkcyjnych w przemyśle włókienniczym to: emisja do powietrza, powstające strumienie odpadów stałych oraz uciążliwości zapachowe.

4.2. Pranie wełny

4.2.1. Wodne pranie wełny

Emisja do wód

Usuwanie zanieczyszczeń obecnych w surowej wełnie powoduje, iż w ściekach obecny jest:

- wysokoskoncentrowany materiał organiczny, występujący zarówno w zawieszynie, jak i w roztworze, który stanowi: usuwany z wełny tłuszcz (2-25% wag. surowej wełny), tłuszczopot (2-12% wag. surowej wełny), zanieczyszczenia zawarte w wełnie (głównie zanieczyszczenia mineralne, piasek, glina i materiał organiczny) (5-45% wag. surowej wełny), wosk itp.,
- mikrozanieczyszczenia wynikające z ochrony weterynaryjnej owiec przed pasożytami (pestycydy). W wełnie mogą być obecne: insektycydy chloroorganiczne (γ -heksachlorocykloheksan czyli lindan, dieldrin, DDT), insektycydy fosforoorganiczne (diazinon, propetamfoz, chlorfenwinfoz, chlorpyrifoz, dichlorfention), insektycydy syntetyczne (cypermefrin, deltamefrin, fenwalerat, flumefrin, cyhalofrin) oraz regulatory wzrostu insektów (cyromazin, dicyklanil, diflubenzuron, triflumuron).

Ścieki zawierają również detergenty stosowane do prania np. etoksyloowane alkohole lub etoksyloowane alkilofenole (APEO) oraz środki zwiększające efekt piorący np. węglan sodowy, wodorotlenek sodowy lub inne alkalia. Czasem, przy bieleniu wełny, używany jest nadtlenek wodoru i kwasy. Niektóre zakłady podają również różne zestawy innych chemikaliów używanych do prania wstępного wełny. Są to: kwas solny, azotowy, ortofosforowy, siarkowy, mieszaniny kwasów organicznych i nieorganicznych.

Przegląd stosowanych metod oczyszczania ścieków i związane z nimi wskaźniki emisji oraz ilość powstających osadów ściekowych przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 4.1. Przegląd stosowanych metod oczyszczania ścieków i związane z nimi wskaźniki emisji oraz ilość powstających osadów ściekowych.

	Oczyszczanie na terenie zakładu		ChZT po oczyszczaniu na terenie zakładu		Osady	ChZT po oczyszczeniu poza teren zakładu	Przykładowy zakład
	roztwór	roztwór płuczący	(mg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)*	
Brak zrzutu	Roztwór odtłuszczający (po odzysku tłuszczu) i roztwór płuczący są zwracane na lagunie beztlenowej i		0	0	55	0	J
Zrzut bezpośredni	Brak		19950 ^{c)}	299 ^{c)}		299 ^{c)}	B
	Brak		19950 ^{c)}	299 ^{c)}		299 ^{c)}	D
	Odparowywacz (zakład nie posiada instalacji odzysku tłuszczu)		260	3,4	315 ^{b)}	3,4	C
	Odparowywacz + bioreaktor (woda jest zwracana do laguny beztlenowej)	Rozszerzone napowietrzanie (4-5 dni)	120	0,2	75 ^{d)}	0,2	N
Zrzut niebezpośredni	Al/flokulacja polimerowa	Brak	9000 ^{c)}	73 ^{c)}	233 ^{b)}	14,6 ^{f)}	G
	Kwas/flokulacja polimerowa, wirówka	Brak	15000	60	145 ^{a)}	12,0 ^{f)}	H
	Fe/wapno/flokulacja polimerowa, wirówka sedimentacyjna		3900	33	135 ^{a)}	6,6 ^{f)}	K
	Rozkład kwasem, prasa filtracyjna	Brak	4000	42	154 ^{a)}	8,4 ^{f)}	E
	Napowietrzanie (4-5 dni)		2800	25	113 ^{a)}	5,0 ^{f)}	F
	Odparowywacz	Odzysk przez ultra-filtrację (koncentrat jest kierowany do	500	1,3	185 ^{a)}	0,3 ^{f)}	L

Uwagi: Wielkości pogrubione zostały dostarczone przez zakłady, pozostałe zostały obliczone lub oszacowane.

* g/kg wełny potnej

a) sucha masa

b) może być suchy lub mokry

c) obliczono następująco: wartość CHZT dla grubej wełny: 315 kg/t, z czego 95 % pozostaje w nie oczyszczanych ściekach; zużycie wody: 15 l/kg wełny potnej

d) oszacowana sucha masa. Jest to osad z obiegu odzysku tłuszczu i biologicznego oczyszczania tlenowego (koncentrat z odparowywacza jest spalany i powstaje popiół, a nie osad)

e) obliczono następująco: CHZT dla cienkiej wełny 556 kg/t, z czego 95 % pozostaje w nie oczyszczonych ściekach; zużycie wody: 15 l/kg wełny potnej

f) obliczenia wskazują, że komunalna tlenowa oczyszczalnia usuwa 80 % CHZT.

Osiągane stopnie usuwania poszczególnych zanieczyszczeń zawartych w ściekach ośmiu zakładów prania wełny przedstawia tabela 4.2. Dane te oparte są na wynikach monitoringu składu ścieków przed oczyszczalnią oraz po oczyszczalni i zostały otrzymane poprzez analizę 24 h próbek pobranych dla 10 różnych dni.

Tabela 4.2. Osiągane stopnie usuwania poszczególnych zanieczyszczeń zawartych w ściekach z zakładów prania wełny.

Przykładowy zakład	Typ instalacji	Stopień usuwania [%] w ściekach po oczyszczalni						
		Tłuszcz	ChZ T	Zawiesina	Związki chloroorganiczne	Związki fosforoorganiczne	Insektycydy syntety	Suma biocydów
1	flokulacja ciepła/Fe	86	84	89	83	88	94	88
2	flokulacja ciepła/kwas	89	73	89	69	78	40	77
3	gorący rozkład kwasowy	82	70	75	72	75	75	75
4	flokulacja okresowa/Fe	93	75	83	96	56	71	59
5	flokulacja ciepła	73	70	75	76	91	94	91
6	flokulacja ciepła/Fe	80	80	77	81	76	74	76
7	gorąca flokulacja	96	83	94	90	92	89	92
8	odnawianie	100	99	100	97	72	100	78

Informacje dotyczące zawartości najczęściej stosowanych, do ochrony weterynaryjnej owiec, pestycydów w zrzutach ścieków do kanalizacji oraz stopień ich usunięcia w stosunku do zawartości w wełnie potnej dla sześciu zakładów prania wełny przedstawia poniższa tabela.

Tabela 4.3. Zawartość najczęściej stosowanych pestycydów w zrzutach ścieków do kanalizacji oraz stopień ich usunięcia w stosunku do zawartości w wełnie potnej.

Przykładowy zakład	Diazinon			Propetamfos			Cypermefrin		
	w wełnie g/t	w ścieku g/t	usunięcie	w wełnie	w ścieku	usunięcie	w wełnie g/t	w ścieku g/t	usunięcie %
T	8 63	1 63	81	9 99	0 57	94	5 58	0 05	99
II	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

Emisja do powietrza

Emisje do powietrza w procesie wodnego prania wełny mogą wystąpić w dwóch punktach:

- rozkład gorącym kwasem siarkowym może stanowić przyczynę powstawania uciążliwości zapachowych na obszarach zamieszkałych,
- powstające osady ściekowe mogą być poddawane spalaniu z odzyskiem ciepła. Proces ten stanowi potencjalne źródło zanieczyszczenia powietrza. Spalane osady zawierają stosunkowo dużo chlorków (z tłuszczopotu) oraz związków chloroorganicznych (z pestycydów), co może prowadzić do powstawania w procesie spalania polichlorowanych dibenzodioksyn i furanów (PCDDs/Fs). Osady zawierają również stosunkowo dużo siarki i azotu. W procesie spalania mogą więc powstawać SO_x i NO_x. Należy też wspomnieć o możliwości emisji pyłowych i odorach.

Odpady stałe

W procesie powstają dwa rodzaje odpadów stałych: usunięty z wełny tłuszcz oraz osady ściekowe.

Tłuszcz – usuwa się od 20 do 40% tłuszczu zawartego w surowej wełnie. Traktowany jest on raczej jako produkt uboczny gdyż stanowi surowiec dla zakładów rafinacji lanoliny. Jednak wysoki poziom pestycydów w tłuszczu może stanowić problem, szczególnie w przypadku

produkcji lanoliny dla przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego. Jednak skrakowane kwasy tłuszczowe nie mają wartości handlowej i muszą być składowane.

Osady ściekowe – zawierają tłuszcz, stałe zanieczyszczenia zawarte w wełnie oraz pestycydy. Osady i koncentraty pochodzące z odparowania lub filtracji membranowej mogą również zawierać tłuszczopot, który składa się głównie z chlorku potasu i soli potasowych kwasów tłuszczowych. Tłuszczopot jest produktem ubocznym, który może być używany w rolnictwie. Gospodarka osadowa może polegać na: spalaniu osadów z odzyskiem ciepła, pirolizie/gazyfikacji osadów, wykorzystaniu ich w produkcji cegieł, kompostowaniu z dodatkiem bogatego w węgiel materiału organicznego lub składowaniu.

Ilości osadów ściekowych powstające w stosowanych metodach oczyszczania ścieków przedstawiono w tabeli 4.1.

4.2.2. Pranie wełny rozpuszczalnikami

Typowa wełna potna oprócz włókna wełnianego zawiera tłuszcz, stałe zanieczyszczenia zawarte w wełnie, tłuszczopot oraz wilgoć, przy czym zawartość np. pestycydów, zanieczyszczeń stałych i tłuszczu może być zmienna. Do czyszczenia wełny w systemie Wooltech jako rozpuszczalnik używany jest trichloroetylen. Nominalne zużycie rozpuszczalnika w systemie wynosi 10 kg/h, jednakże zwykle osiągnane są znacznie niższe poziomy zużycia.

Emisja do wód

Ścieki z procesu pochodzą z: wilgoci zawartej w wełnie, wody wprowadzanej do procesu (użycie pary) oraz z wilgoci zawartej w powietrzu przepływającym przez urządzenia. Woda jest oczyszczana dwustopniowo. W pierwszym etapie większość zawartego w wodzie rozpuszczalnika (99,98%) usuwana jest przez podgrzewanie, przy czym odzyskany rozpuszczalnik zawracany jest do procesu. W drugim etapie pozostałości rozpuszczalnika w wodzie (na poziomie ppm) rozkładane są w procesie wolnorodnikowym opartym na reakcji Fentona. Postępowanie z rozpuszczalnikiem odzyskanym z operacji napraw i konserwacji jest identyczne.

Emisja do powietrza

W celu eliminacji emisji trichloroetyleny z urządzeń, w instalacji utrzymywane jest lekkie podciśnienie. Zużyte powietrze kierowane jest do układu adsorpcyjnego w celu odzysku par rozpuszczalnika. Rozkład oksydacyjny pozostałych po adsorpcji resztkowych ilości rozpuszczalnika prowadzony jest w skruberze, analogicznie jak w procesie oczyszczania wody. Wielkość zorganizowanej emisji trichloroetyleny do powietrza zgodna jest z wymogami Dyrektywy 99/13/WE i nie przekracza 2 ppm używanego rozpuszczalnika.

Odpady

W procesie prania wełny rozpuszczalnikami otrzymuje się odpadowy ciekły tłuszcz oraz zanieczyszczenia stałe usunięte z wełny.

Tłuszcz zawiera pewne ilości zanieczyszczeń stałych występujących w wełnie, tłuszczopotu oraz pestycydów, które to składniki muszą być z niego usunięte (można stosować kwasowe lub bezkwasowe krakowanie/rozkład), jeżeli wymagana jest wysoka jakość tłuszczu. Oczyszczony tłuszcz może być również spalany jako paliwo.

W przypadku usuniętych z wełny zanieczyszczeń stałych, płukanie i odwirowanie stałej pozostałości prowadzi do usunięcia z niej tłuszczu, tak że nadaje się ona do składowania lub może być użyta jako gleba.

Charakterystyczne parametry wejściowe i wyjściowe systemu czyszczenia wełny Wooltech przedstawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Charakterystyczne parametry wyjściowe z systemu czyszczenia wełny Wooltech związane z emisją do środowiska.

		Typowe parametry na wyjściu z systemu w odniesieniu do:		
		1 kg wełny potnej	1 kg czystej wełny	Jednostka
Zanieczyszczenia stałe zawarte w wełnie	razem	128	194	σ
	zanieczyszczenia stałe	114,9	174	σ
	tłuszcz	8,21	12,4	σ
	tłuszczonot	5,04	7,64	σ
	pestycydów (razem)	0,00016	0,00024	σ
	trichloroetylen	0	0	g
Tłuszcz	razem	188	285	σ
	tłuszcz	141,9	215	σ
	zanieczyszczenia stałe	3,75	5,68	σ
	tłuszczonot	4,22	6,4	σ
	pestycydów (razem)	0,003	0,00454	σ
	trichloroetylen	0	0	g
Emisje do wód	razem	0,145	0,22	kσ
	woda	0,145	0,22	kσ
	trichloroetylen	0	0	g
Emisje do powietrza	razem	0,765	1,157	kσ
	powietrze	0,754	1,14	kσ
	trichloroetylen	0,011	0,017	σ
Dozwolona nominalna emisja nieorganizowana	trichloroetylen	5,86	8,88	g

4.3. Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych

Znaczna część całkowitej wielkości emisji do środowiska z przemysłu włókienniczego jest powodowana przez substancje obecne w surowcu, przed poddaniem go procesom obróbki chemicznej. Są to zanieczyszczenia i substancje obecne we włóknach naturalnych, środki preparacyjne, smary przędzalnicze, klejonki itp. Wszystkie te substancje są zwykle usuwane z włókna w procesach obróbki wstępnej przed barwieniem czy inną obróbką chemiczną. Usuwanie takich środków pomocniczych jak smary przędzalnicze, oleje dziewiarskie czy środki preparacyjne metodami mokrymi może prowadzić do zrzutu do wód nie tylko trudno biodegradowalnych substancji organicznych takich jak oleje mineralne, ale również związków niebezpiecznych, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, APEO czy biocydy. Typowe wartości ChZT dla ścieków wahają się od 40 do 80 g/kg włókna. Jeżeli surowce przed obróbką moką kierowane są do suchego procesu termicznego, środki pomocnicze w nich zawarte przedostają się do powietrza (typowe wskaźniki emisji dla związków na bazie olei mineralnych wynoszą 10 – 16 g C/kg).

Wody odprowadzane z procesów usuwania klejonek z włókien bawełnianych lub z dodatkiem bawełny mogą zawierać 70% całkowitego ładunku ChZT w końcowych ściekach. Wskaźnik emisji wynosi ok. 95 g ChZT/kg włókna, a stężenie przekracza często wartość 20000 mg ChZT/l.

Proces bielenia podchlorynem sodu powoduje występowanie w wodzie wtórnych reakcji prowadzących do powstawania związków chloroorganicznych, zwykle mierzonych wskaźnikiem AOX (adsorbowalne związki chloroorganiczne). W łączonym zastosowaniu podchlorynu (w pierwszym etapie bielenia) i nadtlenu wodoru (w drugim etapie) wody z

kąpieli bielących osiągają wartości wskaźnika AOX w zakresie 90 – 100 mg Cl/l dla kąpieeli podchlorynowych oraz do 6 mg Cl/l w kąpielach nadtlenkowych, z powodu przeniesienia substratu z poprzedniej kąpieeli.

W porównaniu z podchlorynem sodu wielkość wskaźnika AOX pochodzącego z procesu bielenia chlorynem jest znacznie niższa. Najświeższe badania dowodzą, że powstawanie AOX nie jest powodowane przez chloryn sodu, ale raczej przez chlor lub podchloryn, które są obecne w chlorynie w charakterze zanieczyszczeń lub są używane jako środki aktywujące. Wykorzystywanie i składowanie chlorynu sodu wymaga szczególnej ostrożności z powodu toksyczności, działania korozyjnego i niebezpieczeństwa wybuchu.

Oddziaływanie na środowisko w procesie bielenia nadtlakiem wodoru związane jest z użyciem silnie kompleksujących środków (stabilizatorów).

Silnie alkaliczne ścieki (40 – 50 g NaOH/l) powstają podczas merceryzacji, jeżeli wody płuczące nie są zwracane lub ponownie wykorzystywane.

Poza kilkoma wyjątkami (np. proces Thermosol, barwienie pigmentami) większość emisji wynikających z procesów barwiarskich stanowią emisje do wód. Substancje zanieczyszczające wodę mogą pochodzić z samych barwników (toksyczność, metale, barwa), środków pomocniczych zawartych w preparatach barwiących (środki dyspersyjne, środki przeciwpieniące) podstawowych chemikaliów i środków pomocniczych używanych w barwiarstwie (alkalia, sole, środki redukujące i utleniające), pozostałości zanieczyszczeń obecnych na włóknie (pozostałości pestycydów na wełnie, wykończeń przedzalniczych na włóknach syntetycznych). Poziomy emisji zależą silnie od typu włókna, techniki barwienia i stosowanych maszyn.

Przy barwieniu okresowym poziomy stężenie zanieczyszczeń zależą od sekwencji barwienia. Zużyte kąpiele barwiące charakteryzują się generalnie najwyższymi poziomami stężeń (powyżej 5000 mg ChZT/l). Udział barwiarskich środków pomocniczych (środki dyspersyjne i wyrównujące) w poziomie ChZT jest szczególnie zauważalny w przypadku stosowania barwników kadziowych lub dyspersyjnych. Procesy zmydlania, redukcyjne i zmiękczające są również związane z wysokimi wartościami ChZT. Kąpiele płuczące wykazują 10 – 100 razy niższe stężenia zanieczyszczeń niż kąpiele barwiące.

W procesach barwienia ciągłego lub półciągłego zużycie wody jest niższe niż ma to miejsce przy barwieniu okresowym ale generują one wyższe obciążenia wód zanieczyszczeniami (ChZT w przypadku barwników może wynosić 2 – 200 g/l).

Typowe źródła emisji w procesach drukowania stanowią pozostałości past drukarskich, ścieki z operacji wymywania i czyszczenia oraz emisje lotnych związków organicznych z suszenia i utrwalania. Straty past drukarskich są szczególnie zauważalne w druku filmowym rotacyjnym (straty wynoszące 6,5 – 8,5 kg na zastosowany barwnik są typowe dla tekstyliów). W przypadku krótkich serii (mniejszych niż 250 m) straty mogą być wyższe niż ilość pasty nadrukowanej. Pasty drukarskie zawierają substancje stanowiące potencjalne zagrożenie wysokimi emisjami do powietrza (amoniak, formaldehyd, metanol i inne alkohole, estry, węglowodory alifatyczne oraz monomery, takie jak akrylany, octan winylu, styren, akrylonitryl itp.).

Procesy suszenia i zgrzeblenia generują emisje zanieczyszczeń do powietrza. Emisje te związane są z lotnością składników tekstyliów (np. tekstylia obrabiane wcześniej za pomocą nośników chloru lub czterochloroetylenu).

4.3.1. Procesy chemicznej obróbki luźnego włókna, taśmy czesankowej, przędzy i wyczesów

Na podstawowy proces produkcyjny zakładów chemicznej obróbki luźnego włókna, taśmy czesankowej, przędzy i wyczesów składają się:

- obróbka wstępna (pranie/bielenie),
- barwienie,

- wykańczanie (głównie zmiękczenie poprzez dodatek środków zmiękczających do ostatniej kąpieli płuczącej, ale również dodawanie opóźniaczy zapłonu lub impregnacja przeciwmolowa w przypadku dywanowych włókien wełnianych).

Zakłady chemicznej obróbki wyczesów, głównie: wiskozowych, poliestrowych, poliakrylowych i/lub bawełnianych

Emisja do wód

Z powodu małej ilości kąpieli w procesie oraz ich niskiej krotności, typowe przepływy ścieków z procesu są niskie. Proces produkcyjny stanowi źródło emisji do wód. Zanieczyszczenia zawarte w ściekach pochodzą ze stosowanych barwników, środków pomocniczych i chemikaliów. Informacje nt. emitowanych substancji oraz wskaźników emisji przedstawiono w tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Wartości stężeń zanieczyszczeń i charakterystyczne wskaźniki emisji w ściekach dwóch zakładów chemicznej obróbki wyczesów, głównie wiskozowych, poliestrowych, poliakrylowych lub bawełnianych.

Przykładowy zakład	Zakład 1	Zakład 2
Typowy przepływ ścieków Q_{sc} (l/kg)	34	10
ChZT (mg O ₂ /l)	1945	1300
Wskaźnik emisji (g/kg)	67	13
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	850	370
Wskaźnik emisji (g/kg)	29	4
Adsorbowalne związki chloroorganiczne AOX (mg Cl/l)		
Wskaźnik emisji (g/kg)		
Węglowodory (mg/l)	12,4	
Wskaźnik emisji (g/kg)	0,4	
pH		
Przewodnictwo (mS/cm)	14,9	
Temperatura (°C)	40	
NH ₄ (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/kg)		
Azot organiczny (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/kg)		
Azot ogólny (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/kg)		
Cu (mg/l)	1,2	0,05
Wskaźnik emisji (mg/kg)	41	0,5
Cr (mg/l)	0,13	0,2
Wskaźnik emisji (mg/kg)	5	2
Ni (mg/l)		<0,02
Wskaźnik emisji (mg/kg)		
Zn (mg/l)	0,71	0,3
Wskaźnik emisji (mg/kg)	25	3

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Zakłady chemicznej obróbki taśmy czesankowej/wyczesów i przędzy wełnianej

Emisja do wód oraz powstające odpady

Proces produkcyjny zakładów chemicznej obróbki wełny jest źródłem emisji zanieczyszczeń do wód. W wyniku produkcji powstają też strumienie odpadów.

W tabeli 4.6. przedstawiono wskaźniki emisji zanieczyszczeń do wód oraz rodzaje i ilości powstających odpadów z trzech typowych barwiarni wełny i jednego zakładu przędzalniczego i barwiarskiego (zakład 4).

Zakłady 3 i 4 prowadzą na szeroką skalę wykończalnictwo przeciwkurczliwe, co znajduje odzwierciedlenie w wyższych wartościach ChZT. Bardziej reprezentatywnym wskaźnikiem byłby tu poziom adsorbowanych związków chloroorganicznych (AOX) w zrzutach ścieków. Wysokie poziomy AOX są bowiem typowe dla ścieków z procesów przeciwkurczliwego wykańczania włókien. Niestety dane dla tego charakterystycznego parametru są w przypadku omawianych zakładów niedostępne.

Tabela 4.6. Poziomy emisji do środowiska z czterech zakładów obróbki taśmy czesankowej i przędzy wełnianej.

Przykładowy zakład	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4
Produkcja	taśma czesankowa 64% motki 16%	taśma czesankowa 80% wczesv 20%	taśma czesankowa 92% motki 4%	taśma czesankowa 52% motki 41%
Emisje do wód ⁽¹⁾				
ChZT (g/kg)	29	22	46	65
BZT (g/kg)				
Cu (mg/kg)	<2	<2	<2	<2
Cr (mg/kg)	70	124	64	36
Ni (mg/kg)	<2	<2	<2	<2
Zn (mg/kg)	12	52	36	54
Odpady				
Odpady stałe (g/kg)	11	21	15	
Osady ściekowe (g/kg) ⁽²⁾	8	9	24	172
Oleje smarowe (g/kg)	0,04	0,09		

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

(1) wskaźniki podano dla zbiornika uśredniającego przed oczyszczalnią zakładową

(2) po oczyszczalni zakładowej

Zakłady chemicznej obróbki przędzy bawełnianej

Emisja do wód

Obróbka przędzy bawełnianej stanowi źródło emisji zanieczyszczeń do środowiska wodnego. Przedstawiona poniżej tabela podaje wskaźniki emisji do wód dla czterech zakładów obrabiających przędzę bawełnianą. Interesującym jest fakt, że różnice w wartości ChZT związane są ze stosowaną technologią barwienia. Ścieki z zakładów 1 i 2, stosujących głównie barwniki reaktywne, charakteryzują się stosunkowo niską wartością ChZT (około 70g/kg) w porównaniu z zakładem 3, używającym głównie barwniki kadziowe (ChZT ok. 100 g/kg). Wyższe wartości wskaźnika emisji ChZT w przypadku stosowania barwników kadziowych można częściowo wyjaśnić używaniem dodatkowych środków pomocniczych np. środków dyspersyjnych. Również pewne reaktywne chromofory absorbują 2-3 razy więcej światła na cząsteczkę, niż odpowiadające im barwniki kadziowe. Dlatego też wartość ChZT dla barwników kadziowych może być wyższa, ponieważ wymagana jest większa ilość barwnika dla osiągnięcia tej samej intensywności odcienia w porównaniu do barwników reaktywnych.

Tabela 4.7. Wartości stężeń zanieczyszczeń i charakterystyczne wskaźniki emisji w ściekach czterech zakładów obróbki przędzy bawełnianej.

Przykładowy zakład	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4
Typowy przepływ ścieków Q_{sc} (l/kg)	105	108	120	215
ChZT (mg O_2 /l)	690	632	805	365
Wskaźnik emisji (g/kg)	73	69	97	78
BZT ₅ (mg O_2 /l)	260	160	200	98 (1)
Wskaźnik emisji (g/kg)	27	17	24	21
Adsorbowalne zw. chloroorganiczne AOX (mg Cl/l)			0,36 0,04	
Wskaźnik emisji (g/kg)				
Węglowodory (mg/l)	0,5	1,2		
Wskaźnik emisji (g/kg)	0,05	0,1		
pH			9,8	
Przewodnictwo (mS/cm)	7	6,2		
Temperatura (°C)	27,3	33,5		
NH ₄ (mg/l)			0,6	
Wskaźnik emisji (g/kg)			0,07	
Azot organiczny (mg/l)			11,1	
Wskaźnik emisji (g/kg)			1,3	
Azot ogólny (mg/l)				10,1
Wskaźnik emisji (g/kg)				2,2
Fosfor ogólny (mg/l)				2,1
Wskaźnik emisji (g/kg)				0,45
Cu (mg/l)	0,19	0,12	0,13	0,1
Wskaźnik emisji (mg/kg)	20	13	16	21,5
Cr (mg/l)		<0,05		0,02
Wskaźnik emisji (mg/kg)		<6		4,3
Ni (mg/l)	0,32	<0,1		
Wskaźnik emisji (mg/kg)	34	<11		
Zn (mg/l)				0,2
Wskaźnik emisji (mg/kg)				43

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

(1) dane odnoszą się do BZT₇

Zakłady chemicznej obróbki przędzy poliestrowej

Emisja do wód

Obróbka przędzy poliestrowej generuje wyższe wskaźniki emisji ChZT (97-125 g/kg) niż ma to miejsce w przypadku przędzy bawełnianej. Wynika to głównie z:

- zastosowania barwników dyspersyjnych,
- usuwania środków preparacyjnych obecnych we włóknach.

Stosowanie barwników dyspersyjnych stanowi źródło emisji środków dyspersyjnych. Dodatki te (zwykle: sulfoniany naftalenu, kondensaty formaldehydu i sulfoniany ligninowe) są

rozpuszczalne w wodzie i trudno biodegradowalne. Stosowane preparaty mogą zawierać znaczne ilości olei mineralnych, których ilość odzwierciedla wskaźnik emisji dla węglowodorów.

Tabela 4.8. podaje wskaźniki emisji do wód dla ośmiu zakładów produkujących przędzę, głównie poliestrową.

Tabela 4.8. Wartości stężeń zanieczyszczeń i charakterystyczne wskaźniki emisji w ściekach ośmiu zakładów produkujących przędzę poliestrową.

Przykładowy zakład	Zakł. 1	Zakł. 2	Zakł. 3	Zakł. 4	Zakł. 5	Zakł. 6	Zakł. 7	Zakł. 8
Typowy przepływ ścieków $Q_{\text{śc}}$ (l/kg)	125	65	66	148	75	64	102	171
ChZT (mg O ₂ /l)	870	1917	1520	655		1320	1140	2280
Wskaźnik emisji (g/kg)	109	125	100	97	83	85	116	390
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	139		380	169		562	588	910
Wskaźnik emisji (g/kg)	17		25	25		36	60	156
Adsorb. zw. chloroorg. AOX (mg Cl/l)	0,7 0,09	1,26 0,08	0,45 0,03	0,65 0,10				
Wskaźnik emisji (g/kg)								
Węglowodory (mg/l)		19						
Wskaźnik emisji (g/kg)		1,24			15			
pH	8,2		7,7	8,6		7,7	7,7	7,5
Przewodnictwo (mS/cm)	1,9		5	3				
Temperatura (°C)	24	26	44	35				
NH ₄ (mg/l)	31,2		8,2	7,6		43	16	
Wskaźnik emisji (g/kg)	3,9		0,54	1,12		2,77	1,63	
Azot organiczny (mg/l)	13		17,3	9,5				
Wskaźnik emisji (g/kg)	1,63		1,14	1,41				
Azot ogólny (mg/l)						101	44	
Wskaźnik emisji (g/kg)						6,5	4,5	
Fosfor ogólny (mg/l)								
Wskaźnik emisji (g/kg)								
Cu (mg/l)				0,05				
Wskaźnik emisji (mg/kg)				7,4	2			
Cr (mg/l)								
Wskaźnik emisji (mg/kg)					7			
Ni (mg/l)								
Wskaźnik emisji (mg/kg)					2			
Zn (mg/l)								
Wskaźnik emisji (mg/kg)					22			

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Zakłady chemicznej obróbki przędzy wełnianej, poliakrylowej i/lub wiskozowej

Emisja do wód

Notowane wskaźniki emisji ChZT, podobnie jak i inne parametry, są porównywalne do wskaźników charakterystycznych dla obróbki przędzy bawełnianej. Wyjątek stanowi chrom, który występuje w ściekach w znacznie większych ilościach. Spowodowane jest to stosowaniem barwników opartych na związkach kompleksowych metali oraz barwników chromowych, zawierających dwuchromiany potasu lub sodu. Emisje chromu uzależnione są silnie od ilości przerabianej wełny i używanej technologii barwienia. W przypadku zakładów przerabiających włókna z dużą zawartością wełny wskaźnik emisji chromu sięga 100 mg/kg. Wskaźniki emisji do wód dla siedmiu zakładów obróbki przędzy wełnianej, poliakrylowej i wiskozowej podano w tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Wartości stężeń zanieczyszczeń i charakterystyczne wskaźniki emisji w ściekach siedmiu zakładów obróbki chemicznej przędzy wełnianej, poliakrylowej i wiskozowej.

Przykładowy zakład	Zakł. 1	Zakł. 2	Zakł. 3	Zakł. 4	Zakł. 5	Zakł. 6	Zakł. 7
Typowy przepływ ścieków Q_{sc} (l/kg)	120	212	167	66	74	43	95
ChZT (mg O ₂ /l)	590	480	584	782	1023		
Wskaźnik emisji (g/kg)	70,8	102	97,5	51,6	75,7	35	47
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	190	170	265	355	220		
Wskaźnik emisji (g/kg)	22,8	36	44,2	23,4	16,3		
Adsorbowalne. zw. chloroorg. AOX (mg Cl/l)		0,4 0,08	0,76 0,13		0,17 0,01		
Węglowodory (mg/l)							
Wskaźnik emisji (g/kg)							
pH		7,7	6,9	7,3	6,8		
Przewodnictwo (mS/cm)			4,4				
Temperatura (°C)			41				
NH ₄ (mg/l)		4,6					
Wskaźnik emisji (g/kg)		0,98					
Azot organiczny (mg/l)		11,2	16,6		22,8		
Wskaźnik emisji (g/kg)		2,37	2,77		1,69		
Azot ogólny (mg/l)							
Wskaźnik emisji (g/kg)							
Cu (mg/l)		0,02	<0,01				
Wskaźnik emisji (mg/kg)		4,2	1,7			<2	<2
Cr (mg/l)		0,03	<0,1	0,38	1,2		
Wskaźnik emisji (mg/kg)		6,4	16,7	25,1	88,8	34	28
Ni (mg/l)			<0,1		0,01		
Wskaźnik emisji (mg/kg)			16,7		0,7	<2	<2

Zn (mg/l)			0,63		0,47		
Wskaźnik emisji (mg/kg)			105,2		34,8	39	10

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Analiza typowych procesów w zakładach obróbki chemicznej różnych typów przędzy i/lub wyczesów

Oddziaływanie na środowisko zakładów produkujących przędzę związane jest głównie z emisjami do wód, podczas gdy emisje do powietrza nie mają znaczenia.

Interesujący jest przegląd szerokiej zmienności charakterystyk (w szczególności stężeń) różnych kąpeli stosowanych w typowych procesach barwienia. Wykonano go porównując pięć typowych parametrów: ChZT, pH, przewodnictwo, temperaturę oraz barwę (poprzez określenie współczynnika absorpcji spektralnej przy długości fali 435, 500 i 620 nm) dla ścieków z trzech typowych operacji barwienia:

- barwienie okresowe przędzy wiskozowej barwnikami reaktywnymi (krotność kąpeli 1:8 – 1:12), (tabela 4.10.),
- barwienie okresowe przędzy poliestrowej barwnikami dyspersyjnymi (krotność kąpeli 1:8 – 1:12), (tabela 4.11.),
- barwienie okresowe przędzy bawełnianej barwnikami kadziowymi (krotność kąpeli 1:8 – 1:12), (tabela 4.12.).

Tabela 4.10. Parametry wody odprowadzanej z sekwencji kąpeli barwiących dla przędzy wiskozowej barwionej barwnikami reaktywnymi.

Nr kąpeli	Nazwa kąpeli	ChZT (mg O ₂ /l)	pH	Przewo- - dnictw	Temp. (°C)	Wsp. absorpcji 435 nm	Wsp. absorpcji 500 nm	Wsp. absorpcji 620 nm
1	barwiąca	3170	10,2	35,1	48	27	13	2
2	płuczająca	550	10,1	11,7	42	14	10	3
3	neutralizująca	1220	4,4	3,8	44	4	4	1
4	mydląca	4410	6,2	2,4	57	16	11	4
5	płuczająca	1040	7,1	0,9	59	7	5	3
6	płuczająca	320	7,3	0,5	60	10	8	5
7	płuczająca	190	7,4	0,3	49	7	6	4
8	zmiekczaająca	790	4,4	0,6	35	0	0	0

Tabela 4.11. Parametry wody odprowadzanej z sekwencji kąpeli barwiących dla przędzy poliestrowej barwionej barwnikami dyspersyjnymi.

Nr kąpeli	Nazwa kąpeli	ChZT (mg O ₂ /l)	pH	Przewo- dnictwo (mS/cm)	Temp. (°C)	Wsp. absorpcji 435 nm (l/m)	Wsp. absorpcji 500 nm (l/m)	Wsp. absorpcji 620 nm (l/m)
1	wstępna	610	7,4	20	134	3,9	2,7	1,4
2	barwiąca	10320	5,0	3,4	130	290	375	125
3	płuczająca	1310	7,2	0,6	85	51	78	8,6
4	redukcyjna po obróbce	3610	9,5	6,1	89	18	11	6,3

5	płuczająca	615	9,2	1,4	84	6,3	4,2	2,7
6	płuczająca	140	8,6	0,5	66	0,9	0,7	0,3
7	zmiękczejająca	2100	7,2	0,5	55	23,6	17,9	11,8

Tabela 4.12. Parametry wody odprowadzanej z sekwencji kąpieli barwiących dla przędzy bawełnianej barwionej barwnikami kadziowymi.

Nr kąpieli	Nazwa kąpieli	ChZT (mg O ₂ /l)	pH	Przewodnictwo (mS/cm)	Temp. (°C)	Wsp. absorpcji 435 nm (m ⁻¹)	Wsp. absorpcji 500 nm (m ⁻¹)	Wsp. absorpcji 620 nm (m ⁻¹)
1	barwiąca	14340	12,9	46	70	254	191	190
2	płuczająca nadmiarowa	6120	12,6	24	46	95	59	59
3	płuczająca	1900	12,2	12,7	34	9	8	7
4	utleniająca	4780	11,7	5,6	51	4	3	2
5	płuczająca	580	10,6	2	32	1	1	1
6	mydląca I	1510	10	2,3	55	4	4	5
7	płuczająca	230	9,3	1,5	36	2	2	2
8	mydląca II	860	10,1	3,4	74	4	3	2
9	płuczająca	47	8,9	1,2	37	1	1	1
10	płuczająca	27	8,5	1	31	0,5	0,5	0,4
11	zmiękczejająca	1740	4,7	1,2	45	17	11	6

Z przytoczonych danych wynika, że:

- istnieją znaczące różnice w stężeniach zanieczyszczeń w końcowych zmieszanych ściekach (tabele 4.5 – 4.9) a wartościami charakterystycznymi dla poszczególnych kąpieli. Dzięki rozcieńczeniu ogólne stężenie ChZT jest znacznie niższe w ściekach wymieszanych,
- wszystkie zużyte kąpiele barwiące wykazują wysokie poziomy stężenie ChZT, jednakże dla barwników reaktywnych są one znacząco niższe niż w przypadku barwników dyspersyjnych lub kadziowych,
- operacje takie jak mydlenie lub redukcja po obróbce, które prowadzi się w celu usunięcia niezwiązanego barwnika charakteryzują się również z wysokimi wartościami ChZT oraz dużym natężeniem barwy,
- kąpiele płuczające charakteryzują się bardzo niskimi stężeniami ChZT, 10 – 100-krotnie niższymi niż dla kąpieli barwiących. Fakt ten wskazuje na wagę optymalizacji procesu płukania, np. poprzez recykling wody płuczającej.

4.3.2. Procesy chemicznej obróbki dzianin

Zakłady chemicznej obróbki dzianin bawełnianych

Emisja do wód

W tabeli 4.10. przedstawiono stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 17 zakładów obróbki dzianin, głównie bawełnianych, które nie prowadzą operacji druku.

Wskaźniki emisji ChZT są raczej niewysokie i wahają się w granicach od 70 – 85 g/kg. Niższą wartość wskaźnika wykazał tylko zakład 9 (48 g/kg) prowadzący pranie wodne i bielenie, natomiast wyższe wartości ChZT (97 – 108 g/kg) charakteryzują zakłady 10, 11 i 16, które prowadzą również obróbkę tkanin. Dodatkowo zakład 10 prowadzi obróbkę dzianin poliestrowych, co też może mieć wpływ na wyższą wartość wskaźnika. Poza tym obróbka poliestru jest przyczyną podwyższonej zawartości węglowodorów w ściekach z tego zakładu (usuwanie środków preparacyjnych zawierających oleje mineralne). Zawartość węglowodorów wynosząca od 10 – 20 mg/l charakteryzuje ścieki z zakładów przerabiających wyłącznie bawełnę (środki przeciwpieniące oparte na olejach mineralnych). Emisje metali ciężkich są nieznaczne w przypadku wszystkich 17 zakładów.

Tabela 4.13. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 17 zakładów obróbki dzianin bawełnianych.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Q _{sc} (l/kg)	67	60	101	67	78	79	120	77	21	71	133	75	88	136	87	96	216
ChZT (mg O ₂ /l)	1210	1340	748		931	954	673	1010	2281	1502	814	804	911	439	658	1004	390
Wsk. emisji (g/kg)	81	80	76		73	75	81	78	48	107	108	60	80	60	57	96	84
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	409	622	174	444	289	408	175	453	788	671	218		390	127	259	166	112
Wsk. emisji (g/kg)	27,4	37,3	17,6	29,7	22,5	32,2	21	34,9	16,5	47,6	29,0		34,3	17,3	22,5	15,9	24,2
AOX (mg Cl/l)																0,3	0,21
Wsk. emisji (g/kg)																0,03	0,05
Węglowod. (mg/l)	9,3	18,9	8,3	5	23,7	21,9	6,8	19,2	11,2	32	6,1	0,9	14,3	6,2	18,5		6,1
Wsk. emisji (g/kg)	0,6		0,8	0,3	1,8	1,7	0,8	1,5	0,2	2,3	0,8	0,1	1,3				
pH																	
Przewodn. (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		
Temp. (°C)	34	30	38	36	33,8	33	35	28,6	39	29,3	21	20	24	31	30		
NH ₄ (mg/l)																9	1
Wsk. emisji (g/kg)																0,9	0,2
Azot org. (mg/l)															25	14,3	22
Wsk. emisji (g/kg)															2,2	1,4	4,8
Cu (mg/l)	0,1	0,11	0,23	0,05	0,12	0,1	0,19	0,1		0,22	0,25		0,1	0,11	0,1		0,3
Wsk. emisji (mg/kg)	7	7	23	3	9	8	23	8		16	33		9	15	9		65
Cr (mg/l)	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,05	0,1		0,2	0,05	0,1	0,1	0,1			
Wsk. emisji (mg/kg)	7	6	5	3	8	8	6	8		14	7	8	9	14			
Ni (mg/l)																	
Wsk. emisji (mg/kg)																	
Zn (mg/l)	0,2	0,33	0,37	0,1	0,2	0,14	0,1	0,2	0,37	0,26		0,1	0,12	0,12	0,2		0,3
Wsk. emisji (mg/kg)	13	20	37	7	16	11	12	15	8	18		8	11	16	17		65

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Zakłady chemicznej obróbki dzianin bawełnianych prowadzące druk dzianin

Emisja do wód

Dane odnoszące się do zakładów obróbki dzianin bawełnianych prowadzących operacje druku przedstawiono w tabeli 4.11. Większość z nich w procesie drukowania stosuje pigmenty. Podczas tego rodzaju drukowania ścieki emitowane są wyłącznie z operacji mycia (bębnów, ekranów itp.), co wyjaśnia bardzo niski przepływ ścieków. Wyjątkiem jest zakład 6, który używa również reaktywnych barwników (co wymaga końcowego prania). Natomiast zakład 3 prowadzi zamiast druku obróbkę wstępną, co tłumaczy większą wartość przepływu ścieków i ładunek organiczny.

Tabela 4.14. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 12 zakładów obróbki dzianin bawełnianych prowadzących operacje druku.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Typowy Q_{sc} (l/kg)	6	15	42	1,1	0,4	35	0,4	2	0,9	2	2	3
ChZT (mg O ₂ /l)	233	391	170	296	376	17	1027	639	713	666	351	1196
Wskaźnik emisji (g/kg)	1,4	6	7	0,3	0,2	0,6	0,4	1,3	0,6	1,3	0,7	3,3
BZT ₅ (mg O ₂ /l)			105									
Wskaźnik emisji (g/kg)			4,4									
AOX (mg Cl/l)												
Wskaźnik emisji (g/kg)												
Węglowodory (mg/l)	0,9	0,3	1,2	0,7	1	0,2	10,3	14,4		1,7	0,9	11,2
Wskaźnik emisji (g/kg)	0,01	0,005	0,05	0,001	0,0004	0,01	0,004	0,03		0,0003	0,002	0,03
pH												
Przewodnictwo (mS/cm)	1,3	1	2,6	0,7	3	2,6	1,3	1,4	0,9	3,3	1,3	1,1
Temperatura (°C)	11,9	18,9	16,2	17,2	10,6	17,2	14,5	15,9	13,2	19	17,6	17
NH ₄ (mg/l)												
Wskaźnik emisji (g/kg)												
Azot organiczny (mg/l)												
Wskaźnik emisji (g/kg)												
Azot ogólny (mg/l)												
Wskaźnik emisji (g/kg)												
Cu (mg/l)	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	0,1	0,6	0,07	<0,1	<0,1	<0,1
Wskaźnik emisji (mg/kg)	5,030	1,50	1,420	0,11	0,02	1,350	0,04	1,20	0,06	0,20	0,20	0,30
Cr (mg/l)	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Wskaźnik emisji (mg/kg)	5,03	1,5	1,42	0,1	0,02	1,35	0,04		1,01	0,2	0,2	0,3
Ni (mg/l)												
Wskaźnik emisji (mg/kg)												
Zn (mg/l)	0,19	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		<0,1	<0,1	0,3	0,2
Wskaźnik emisji (mg/kg)	1	1,5	13	0,11	0,04	1,4	0,04		1,009	0,20	0,6	0,6

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Zakłady chemicznej obróbki dzianin syntetycznych

Emisja do wód

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 4.15. dla 13 zakładów należących do tej kategorii zauważalna jest wysoka zmienność przepływu ścieków (35 – 229 l/kg). Niższe wartości obserwuje się dla instalacji wyposażonych w bardziej nowoczesny sprzęt (automatyczne maszyny z niską krotnością kąpieli). Z powodu ładunku środków preparacyjnych emisja węglowodorów jest znacząco wyższa w porównaniu z obróbką dzianin bawełnianych, natomiast emisja metali ciężkich wykazuje odwrotną zależność.

Wskaźnik emisji ChZT zmienia się od 65 do 150 g/kg. Niższe wartości ChZT są typowe dla zakładów obróbki dzianin składających się głównie z poliamidu. Przykładowy skład emitowanego ładunku ChZT dla zakładu obróbki dzianin poliamidowych oraz mieszaniny poliamidu i elastanu jest następujący:

- środki pomocnicze barwiarskie 54%,
- środki pomocnicze wykończające 4%,
- podstawowe chemikalia 14%,
- barwniki 2%,
- środki preparacyjne 22%,
- kaprolaktam 4%.

Z powyższego wynika, że środki pomocnicze barwiarskie (w szczególności środki piorące i wyrównujące) mają największy udział w końcowym ładunku ChZT. Znaczący udział przypisywany jest również środkom preparacyjnym. W przypadku poliamidu 6 w ściekach również obecny jest kaprolaktam.

Tabela 4.15. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z zakładów obróbki dzianin składających się głównie z włókien syntetycznych.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Typowy $Q_{\text{śc}}$ (l/kg)	117	173	81	77	127	89	35	229	83	43	61	144	255
ChZT (mg $O_2/1$)	1003	379	104	3590	911	890	217	384	581	3480	1870	883	262
Wsk. emisji (g/kg)	117	66	5 85	276	116	79	0 76	88	48	150	114	127	67
BZT ₅ (mg $O_2/1$)	271	184	384	855	242	246	252	95	132	590		326	88
Wsk. emisji (g/kg)	31,7	31,8	31,1	65,8	30,7	21,9	8,8	21,8	11,0	25,4		(1) 47	(1) 22
AOX (mg Cl/l)				4,3	0,3	0,34				0,65	0,3		
Wsk. emisji (g/kg)				0,3	0,04	0,03				0,03	0,02		
Węglowod. (mg/l)	60	4,9	57,1		26,9								
Wsk. emisji (g/kg)	7	0,8	4,6		3,4								
pH						7,3		9,2		6	7,4		
Przewod. (mS/cm)	3,2	4,1	1	2,2		1,7		1,5	3,6	2,6	0,9		
Temperatura (°C)	29,3	29	39,8					36,8					

NH ₄ (mg/l)				2		6		18					
Wsk. emisji (g/kg)				0,2		0,5		4,1					
Azot org. (mg/l)				15	16,5	18,2		12		15			
Wsk. emisji (g/kg)				1,2	2,1	1,6		2,7		0,6			
Azot ogólny (mg/l)												4,7	
Wsk. emisji (g/kg)												1,2	
Fosfor og. (mg/l)												1,9	2,3
Wsk. emisji (g/kg)												0,27	0,59
Cu (mg/l)	<0,0	0,06	0,09	0,09	<0,0			<0,1		<0,0	0,04	0,1	0,03
Wsk. emisji (mg/kg)	5	10	7	7	9			3		1	2	14,4	8
	6				11					0,43			
Cr (mg/l)		<0,1	0,15	<0,0	0,14							0,03	0,03
Wsk. emisji (mg/kg)		17	12	5	18							4,3	8
				4									
Ni (mg/l)								<0,1		<0,0	<0,0		
Wsk. emisji (mg/kg)								23		1	2		
										0,4	1,2		
Zn (mg/l)	0,16	0,05	0,07							0,03	0,08	0,07	0,03
Wsk. emisji (mg/kg)	19	9	6							1	5	10	8

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych,

(1) dane odnoszą się do BZT₇.

Zakłady chemicznej obróbki dzianin wełnianych

Emisja do wód

Dane dotyczące wielkości wskaźników emisji zanieczyszczeń do wód dostępne są jedynie dla jednego przykładowego zakładu obróbki dzianin wełnianych. Dane te przedstawia tabela 4.16.

Tabela 4.16. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 1 zakładu obróbki dzianin wełnianych.

Przykładowy zakład	Zakład 1
Typowy przepływ ścieków Q _{śc} (l/kg)	63
ChZT (mg O ₂ /l)	1470
Wskaźnik emisji (g/kg)	93
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	367
Wskaźnik emisji (g/kg)	23,1
Adsorbowalne. zw. chloroorg. AOX (mg Cl/l)	0,3
Wskaźnik emisji (g/kg)	0,02

Węglowodory (mg/l)	
Wskaźnik emisji (g/kg)	
pH	6,8
Przewodnictwo (mS/cm)	0,6
Temperatura (°C)	31,5
NH ₄ (mg/l)	9,5
Wskaźnik emisji (g/kg)	
Azot organiczny (mg/l)	23,3
Wskaźnik emisji (g/kg)	1,5
Cu (mg/l)	0,03
Wskaźnik emisji (mg/kg)	2
Cr (mg/l)	0,09
Wskaźnik emisji (mg/kg)	6
Ni (mg/l)	
Wskaźnik emisji (mg/kg)	
Zn (mg/l)	0,5
Wskaźnik emisji (mg/kg)	32

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych,

4.3.3. Procesy chemicznej obróbki tkanin

Zakłady chemicznej obróbki tkanin z włókien celulozowych: bawełnianych i wiskozowych

Emisja do wód

Tabela 4.17. przedstawia dane dotyczące emisji ścieków z 17 zakładów chemicznej obróbki tkanin, głównie bawełnianych. Większość z nich w procesie produkcyjnym stosuje obróbkę wstępną metodą ciągłą lub półciągłą. To samo dotyczy barwienia, chociaż są tu również reprezentowane zakłady prowadzące łączone barwienie metodą ciągłą i okresową lub wyłącznie metodą okresową. Zakłady z przepływem ścieków rzędu 50 l/kg posiadają nowocześniejsze i bardziej wydajne pralnie niż zakłady wykazujące przepływ ścieków na poziomie 200 l/kg i wyższy. Dwa zakłady (12 i 16) wykazują szczególnie wysoki przepływ ścieków. W zakładzie 12 powodem jest używanie bardzo starych maszyn z małą wydajnością prania. W zakładzie 16 wysokie zużycie wody można wyjaśnić poprzez fakt, że stosuje się tam wyłącznie okresową metodę barwienia.

Wskaźniki emisji ChZT dla zakładów obróbki tkanin są generalnie dwa do trzech razy wyższe niż w przy obróbce przędzy czy dzianin. Powodem tego jest głównie usuwanie klejonek, które są obecne w tkaninach w ilości do 15% wag. Ładunek klejonek w tkaninach, a co za tym idzie wskaźnik emisji ChZT zależy silnie od typu włókna i jakości zastosowanych klejonek. Na przykład zakład 5 przerabia tkaniny z lekkich włókien, z małym ładunkiem klejonek. W dodatku zakład ten prowadzi jedynie obróbkę wstępną, bez barwienia (to samo dotyczy zakładu 15), co wyjaśnia niski wskaźnik emisji. Odwrotna sytuacja ma miejsce w zakładzie 2 przerabiającym tkaniny z dużą zawartością klejonek i wykazującym wyższy charakterystyczny ładunek ChZT (300 kg/kg). Zakłady przerabiające bawełnę frotte lub tkaniny wiskozowe wykazują niskie wskaźniki emisji.

Interesujące jest prześledzenie zmienności stosunku ChZT/BZT₅ jako wskaźnika zdolności biodegradacji stosowanych klejonek. Syntetyczne klejonki, takie jak karboksymetyloceluloza, poliakrylany i alkohol poliwinylowy są trudno biodegradowalne lub w ogóle nie posiadają

zdolności do biodegradacji. Zakłady wykazujące stosunek ChZT/BZT₅ wynoszący około 3:1 (zakład 1 i 2) stosują stosunkowo duży procent klejonek biodegradowalnych, podczas gdy zakłady wykazujące ChZT/BZT₅ wynoszący około 5:1 stosują głównie klejonki trudno- lub niebiodegradowalne.

Wysokie stężenie amoniaku w zakładzie 4 związane jest z operacjami druku prowadzonymi przez zakład. Nie został on zaliczony jednak do grupy zakładów prowadzących operacje druku na tkaninie, bowiem ilość drukowanych tkanin nie przekracza 30% przerabianych tekstyliów.

Tabela 4.17. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 17 zakładów obróbki tkanin bawełnianych i celulozowych.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Typowy Q _{sc} (l/kg)	182	83	211	99	52	56	132	93	45	150	93	618	71	99	21	645	107
ChZT (mg O ₂ /l)	822	3640	597	1210	824	2280	996	949	4600	672	1616	334	2000	1046	2782	467	1926
Wsk. emisji (g/kg)	150	303	126	120	43	128	132	89	208	101	150	206	143	104	60	302	206
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	249	1350	128	256	356	610	384		1760	307	367	66	900	197	1026	141	262 ⁽¹⁾
Wsk. emisji (g/kg)	45	113	27	25	19	34	51		79	46	34	41	64	20	22	91	28
AOX (mg Cl/l)	0,3	2,5	0,38	0,9		0,17			1,1	0,3	0,3	0,27					
Wsk. emisji (g/kg)	0,05	0,21		0,09		0,01			0,05	0,04	0,028	0,17					
Węglowod. (mg/l)		7,5					3	3									
Wsk. emisji (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	
Przewodn. (mS/cm)	1,4	3,3	1,9			2,4	0,2	4,5		2,2		1,2					
Temp. (°C)	25,8	44,5					20,4	34,1	33,7	41,9		30,9	40		35		
NH ₄ (mg/l)	4,6	3,1	7,9	48,3		14,3										2	
Wsk. emisji (g/kg)	0,8	0,3	1,7	4,8		0,8										1,29	
Azot org. (mg/l)	16,7		15,6	158		56				25		16,5					
Wsk. emisji (g/kg)	3		3,3	16		3,1				3,7		10,2					
Azot ogólny (mg/l)													40	12,32	75	11	19,7
Wsk. emisji (g/kg)													2,86	1,22	1,61	7,11	2,11
Fosfor ogólny (mg/l)													5	2,2	6		2,4
Wsk. emisji (g/kg)													0,36	0,22	0,13		0,26
Cu (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
Wsk. emisji (mg/kg)	42	50	19	36		5	9	7,5	11	<1,5	12	74	7,1	11,9	1,0		23,5
Cr (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		
Wsk. emisji (mg/kg)	16	4	4				13	7	0,3	<1,5	5	14	7,1	4,0	0,5		
Ni (mg/l)									0,03		0,03		0,10	n.o.	n.o.		
Wsk. emisji (mg/kg)									1		3		7,1				
Zn (mg/l)	0,24	0,18					0,16	0,3	0,18	<0,01		1,05	0,20	0,36	0,24		0,06
Wsk. emisji (mg/kg)	44	15					21	28	8	<1,5		649	14,3	35,8	5,1		6,4
Sb (mg/l)																	0,11
Wsk. emisji (mg/kg)																	22,7

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych,

(1) dane odnoszą się do BZT₇; n.o. – nie oznaczono.

Przykładowy skład emitowanego ładunku ChZT dla typowego zakładu obróbki tkanin bawełnianych jest następujący (zakład używa głównie barwniki siarkowe i kadziowe):

- środki do obróbki wstępnej 14%,
- klejonki i zanieczyszczenia bawełny 52%,
- barwniki 8%,
- środki pomocnicze barwiarskie 11%,
- środki pomocnicze wykończające 1%,
- podstawowe chemikalia 14%.

Jak wynika z powyższego klejonek i zanieczyszczenia bawełny mają największy udział w kształtowaniu całkowitego ładunku ChZT.

Zakłady chemicznej obróbki tkanin z włókien celulozowych: bawełnianych i wiskozowych prowadzące druk tkanin

Emisja do wód

Wykonano przegląd 12 zakładów obróbki tkanin bawełnianych w których znaczna część przerabianych tkanin jest poddawana drukowaniu (powyżej 30% całkowitej ilości przerabianych tkanin). W dziesięciu z nich (zakłady 1 do 10) dominujący jest druk barwnikami, w szczególności reaktywnymi i trwającymi. W pozostałych dwóch zakładach stosowane są przeważnie pigmenty co tłumaczy stosunkowo niższe przepływy ścieków. Niższe przepływy ścieków charakteryzują również zakład 4, który z kolei nie prowadzi obróbki wstępnej, a jedynie druk i wykańczanie poddanych już wcześniej obróbce wstępnej tkanin.

Wskaźniki emisji ChZT są wysokie, bowiem ładunek organiczny pochodzi nie tylko z klejonek, ale też z operacji druku (np. mycie i czyszczenie sprzętu).

Wysokie stężenia i wskaźniki emisji amoniaku są typowe dla druku przy użyciu barwników. Wynika to z obecności mocznika i amoniaku w pastach drukarskich. Mocznik w ściekach ulega hydrolizie do amoniaku.

Również stężenia oraz wskaźniki emisji dla miedzi są stosunkowo wysokie w porównaniu z innymi typami zakładów z powodu niskiej krotności utrwalania barwników opartych na kompleksach ftalocyjanitowych miedzi. Wyższe wartości wskaźnika AOX wynikają natomiast z obecności związków halogenowych w barwnikach kadziowych i ftalocyjanitowych (odcienie zieleni).

Tabela 4.18. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 12 zakładów obróbki tkanin bawełnianych prowadzących druk tkanin.

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych, (1) dane odnoszą się do BZT₇,

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Typowy przepływ Q _{sc} (l/kg)	264	155	229	139	255	283	207	284	295	283	175	143
ChZT (mg O ₂ /l)	1167	1265	859	819	570	760	640	961	513	607	1701	766
Wskaźnik emisji (g/kg)	308	196	197	114	145	215	132	273	151	172	298	110
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	272	605	267	215	169	215	240	286	169	187	652 ⁽¹⁾	191 ⁽¹⁾
Wskaźnik emisji (g/kg)	72	94	61	30	43	61	50	81	50	53	114	27
AOX (mg Cl/l)		0,4	1,3	2,4		1,7						
Wskaźnik emisji (g/kg)		0,06	0,30	0,33		0,48						
Węglowodory (mg/l)	18,1											
Wskaźnik emisji (g/kg)	4,78											
pH		9	9,1		9,3	9,6	7,8	7,9	8	8		
Przewodnictwo (mS/cm)	1,4	2,8	2,8	2,5		1,3						
Temperatura (°C)	26	19	33,7									
NH ₄ (mg/l)			98	146	13,5	170	72	102	40	9		
Wskaźnik emisji (g/kg)			22,4 4	20,2 9	3,44	48,1 1	14,9 1	29,0 2	11,8 1	2,55		
Azot organiczny (mg/l)			24		156		19,5					
Wskaźnik emisji (g/kg)			5,49		39,7 8		4,04					
Azot ogólny (mg/l)							92	108	46	28	39,5	29,9
Wskaźnik emisji (g/kg)							19,0 5	30,7 2	13,5 8	7,93	6,91	4,28
Fosfor ogólny (mg/l)											6,4	3,4
Wskaźnik emisji (g/kg)											1,12	0,49
Cu (mg/l)	0,61	0,06	0,4			0,1					0,32	0,24
Wskaźnik emisji (mg/kg)	161	9	92			28					56,0	34,3
Cr (mg/l)	0,1	0,02	0,08								0,02	0,01
Wskaźnik emisji (mg/kg)	26	3	18								3,5	1,4
Ni (mg/l)		0,03				0,01						
Wskaźnik emisji (mg/kg)		5				3						
Zn (mg/l)	0,22	0,15				0,15					0,24	0,06
Wskaźnik emisji (mg/kg)	58	23				42					42,0	8,6
Sb (mg/l)												0,03
Wskaźnik emisji (mg/kg)												3,3

Zakłady chemicznej obróbki tkanin z włókien wełnianych

Emisja do wód

Dane na temat emisji do wód z sześciu przykładowych zakładów chemicznej obróbki tkanin wełnianych przedstawiono w tabeli 4.19. Typowy przepływ ścieków jest zazwyczaj wyższy niż dla zakładów przerabiających tkaniny z włókien celulozowych. W przypadku stosowania chromowania następczego i barwników metalokompleksowych (zakład 1 i 2) wskaźniki emisji chromu, w porównaniu z innymi zakładami, są zauważalne. Wysoki wskaźnik emisji w zakładzie 5 wynika z faktu, że w okresie zbierania danych zakład ten posiadał rury miedziane (aktualnie wymienione już na stalowe) w układzie odzysku ciepła.

Tabela 4.19. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 6 zakładów obróbki tkanin wełnianych.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6
Typowy przepływ ścieków $Q_{\text{śc}}$ (l/kg)	141	296	314	170	114	70
ChZT (mg O ₂ /l)	659	814			280	728
Wskaźnik emisji (g/kg)	93	241	144	66	32	51
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	227	308			60 ⁽¹⁾	140
Wskaźnik emisji (g/kg)	32	91			6,8	9,8
AOX (mg Cl/l)		0,31				
Wskaźnik emisji (g/kg)		0,09				
Węglowodory (mg/l)	8,5					
Wskaźnik emisji (g/kg)						
pH		7,1				
Przewodnictwo (mS/cm)	1	1,9				
Temperatura (°C)	27	30				
NH ₄ (mg/l)						34
Wskaźnik emisji (g/kg)						2,4
Azot organiczny (mg/l)		22,7				
Wskaźnik emisji (g/kg)		6,7				
Azot ogólny (mg/l)					55,2	
Wskaźnik emisji (g/kg)					6,3	
Fosfor ogólny (mg/l)					1,9	
Wskaźnik emisji (g/kg)					0,22	
Cu (mg/l)	0,08	0,05			5,29	
Wskaźnik emisji (mg/kg)	11	15	<8	<7	603	
Cr (mg/l)	0,38	0,24			0,04	0,25
Wskaźnik emisji (mg/kg)	54	71	<8	16	5	17,5
Ni (mg/l)		0,05				
Wskaźnik emisji (mg/kg)		15	<8	<7	0	

Zn (mg/l)	1,3	0,61			1,58	
Wskaźnik emisji (mg/kg)	183	181	32	50	180	

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych, (1) dane odnoszą się do BZT₇,

Zakłady chemicznej obróbki tkanin z włókien syntetycznych

Emisja do wód

W poniższej tabeli przedstawiono dane dotyczące ścieków z sześciu przykładowych zakładów obróbki tkanin syntetycznych. Raportowane przez zakłady przepływy ścieków przekraczają 100 l/kg z wyjątkiem zakładu 1. Zakład ten przerabia tkaniny poliamidowe, prowadząc wyłącznie ich obróbkę wstępną w celu usunięcia środków preparacyjnych w nowoczesnych, ciągłych pralnicach. Z tego też powodu nie jest porównywalny z innymi przedstawicielami tej grupy przedsiębiorstw. W przypadku pozostałych, przedstawionych tu zakładów wyższe wartości przepływu ścieków można częściowo tłumaczyć stosowanym przez nie sprzętem, a częściowo przerobem znaczących ilości tkanin syntetycznych z dodatkiem włókien celulozowych (zakład 3 i 5).

Wskaźniki emisji ChZT mieszczą się w przedziale od 125 do 286 g/kg, za wyjątkiem zakładu 1 (tylko 14 g/kg), ale zakład ten nie prowadzi barwienia tkanin.

Tabela 4.20. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 6 zakładów obróbki tkanin syntetycznych.

Przykładowy zakład	1	2	3	4	5	6
Typowy przepływ ścieków Q _{śc} (l/kg)	7	114	165	248	178	100
ChZT (mg O ₂ /l)	1950	2500	965	665	726	1254
Wskaźnik emisji (g/kg)	14	286	160	165	129	125
BZT ₅ (mg O ₂ /l)	317		227	245	165	373
Wskaźnik emisji (g/kg)	2		38	61	29	37
AOX (mg Cl/l)	0,13					
Wskaźnik emisji (g/kg)	0,001					
pH	11		7	7,4	7,6	
Przewodnictwo (mS/cm)	0,6					
Temperatura (°C)	32					
NH ₄ (mg/l)			1	9	12	
Wskaźnik emisji (g/kg)			0,17	2,23		
Azot organiczny (mg/l)						
Wskaźnik emisji (g/kg)						
Azot ogólny (mg/l)			14	23	23	9
Wskaźnik emisji (g/kg)			2,3	5,7		0,9
Fosfor ogólny (mg/l)						4,9
Wskaźnik emisji (g/kg)						0,5

Cu (mg/l)						0,14
Wskaźnik emisji (mg/kg)						14
Cr (mg/l)						0,06
Wskaźnik emisji (mg/kg)						6
Ni (mg/l)						
Wskaźnik emisji (mg/kg)						
Zn (mg/l)						0,06
Wskaźnik emisji (mg/kg)						6

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Przykładowy skład emitowanego w ściekach ładunku ChZT dla zakładu przerabiającego tkaniny poliamidowe jest następujący:

- środki preparacyjne 22%,
- środki do obróbki wstępnej 28%,
- barwniki 17%,
- podstawowe chemikalia 4%,
- środki pomocnicze barwiarskie 28%,
- środki pomocnicze wykończające 1%.

Z powyższych danych wynika, że środki preparacyjne w znacznym stopniu kształtują całkowity ładunek ChZT. Ich usunięcie wymaga stosunkowo dużych ilości środków maskujących i piorących co jest odzwierciedlone w wysokim udziale środków do obróbki wstępnej w ładunku ChZT. Stosunkowo wysoki udział barwników w ładunku ChZT nie jest spowodowany przez nie same, lecz przez środki wyrównujące i dyspergujące obecne w barwnikach (w szczególności w przypadku barwników dyspersyjnych, stosowanych najczęściej do tkanin syntetycznych).

Analiza typowych procesów w zakładach obróbki chemicznej tkanin

Na typowe operacje prowadzone w zakładach chemicznej przeróbki tkanin składają się:

- opalanie,
- utrwalanie (ang. *heat setting*),
- ciągła obróbka wstępna tkanin,
- ciągłe i półciągłe barwienie,
- drukowanie,
- wykończanie,
- powlekanie.

Zagadnienia związane z emisją substancji zanieczyszczających do wód z zakładów chemicznej obróbki tkanin zostały omówione w poprzednich częściach niniejszego podrozdziału. Z wymienionych powyżej typowych operacji przeróbki tkanin, operacje takie jak: opalanie, utrwalanie, drukowanie, wykończanie oraz powlekanie stanowią źródła emisji zanieczyszczeń do powietrza. Analiza w/w procesów pod tym kątem zostanie przeprowadzona poniżej.

Emisja do powietrza

Opalanie. Proces polega na szybkim przeprowadzaniu tkaniny nad płomieniem palnika gazowego w celu usunięcia wszelkich włókien elementarnych oraz fragmentów przędzy wystających ponad jej powierzchnię. Ilość i skład gazów emitowanych do powietrza z procesu opalania jest silnie uzależniona od:

- rodzaju substratu poddawanego obróbce,
- usytuowaniu palników gazowych (np. kąta nachylenia i odległości od tkaniny, jednostronnego lub dwustronnego opalania),
- rodzaju zainstalowanych urządzeń ograniczających emisję.

Główne emitowane zanieczyszczenia to:

- pył ze spalanych włókien,
- węgiel organiczny pochodzący z substancji lotnych zawartych w substracie i/lub produktach rozkładu oraz metan z niezupełnego spalania gazu,
- formaldehyd ze spalanych gazów.

Przykładowe poziomy emisji oparte na pomiarach przeprowadzonych w pięciu zakładach obróbki tkanin zebrano w tabeli 4.21. Z przytoczonych danych wynika że:

- skrubler wodny zainstalowany na wylocie gazów odlotowych z sekcji wstępnego szczotkowania umożliwia ograniczenie emisji pyłu do poziomu $<0,1 \text{ mg/Nm}^3$, aczkolwiek obserwowane są również stężenia powyżej 6 mg/Mm^3 ,
- stężenie węgla organicznego nie pochodzącego z emisji metanu waha się od 1 do 26 mg C/Nm^3 , natomiast emisja formaldehydu wynosi od 1 - 3 mg/Nm^3 .

Opalanie może stanowić źródło uciążliwości zapachowych. Stężenie odorowe może wynosić 60000 jednostek odorowych/kg tekstyliów w przypadku opalania tkanin bawełnianych bez urządzeń ograniczających emisję.

Tabela 4.21. Emisje do powietrza z procesu opalania w 5 zakładach obróbki tkanin (dane pomiarowe).

Przykładowy zakład	Punkt pomiarowy	Urządzenia do redukcji emisji	Substrat	Stężenie C org. (mg C/Nm^3)	Stężenie C org. bez metanu (mg C/Nm^3)	Stężenie formaldehydu (mg/Nm^3)	Stężenie pyłu (mg/Nm^3)	Przepływ gazów odlot. (Nm^3/h)	Temp. gazów odlot. ($^{\circ}\text{C}$)	Wydajność produkcji
A	sekcja szczotkowania wstępnego + palników	szczotkowanie wstępne + palnik: skrubler wodny po szczotkowaniu: cyrkulacja powietrza, filtr tkaninowy	bawełna	99	22		1,8-3,7	5900	28	60–100 m/min
B	sekcja szczotkowania wstępnego + palników	szczotkowanie wstępne + palnik: skrubler wodny po szczotkowaniu: skrubler wodny	PES/bawełna	82			0,3 - 0,4	3800	34	120 m/min
B	sekcja po szczotkowaniu	szczotkowanie wstępne + palnik: skrubler wodny po szczotkowaniu: skrubler wodny	PES/bawełna				0,1	5670	24	120 m/min
C	sekcja szczotkowania wstępnego + palników	szczotkowanie wstępne + palnik: skrubler wodny po szczotkowaniu: cyrkulacja powietrza, filtr tkaninowy	bawełna	74			6,2	8200	32	100–120 m/min
D proces 1	sekcja palników	po szczotkowaniu: skrubler wodny	bawełna	-	-	0,9	$<0,1$	4410	83	2160 kg tkaniny/h
D proces 2	sekcja palników	po szczotkowaniu: skrubler wodny	PES/bawełna	-	-	1,9	$<0,1$		83	1620 kg tkaniny/h

D proces 2	sekcja po szczotkowaniu	po szczotkowaniu: skruber wodny	PES/bawelna	-	-	-	<0,1		27	1620 kg tkaniny/h
E	sekcja palników	po szczotkowaniu: skruber wodny	PES/elastan	42,4	26,3	3,2	-	3190	118	1746 kg tkaniny/h
E	sekcja po szczotkowaniu	po szczotkowaniu: skruber wodny	PES/elastan	-	-	-	6,6	2760	27	1746 kg tkaniny/h

Uwagi: PES - poliester

Utrwalanie. – W tabeli 4.22 przedstawiono możliwe źródła emisji do powietrza z procesu utrwalania.

Tabela 4.22. Źródła emisji do powietrza z procesu utrwalania (ang. *heat setting*).

Włókno	Zanieczyszczenia i produkty uboczne obecne we włóknie	Zanieczyszczenia emitowane do powietrza
włókna sztuczne	środki preparacyjne	oleje mineralne, estry kwasów tłuszczowych i ich produkty uboczne i/lub produkty ich termicznego rozkładu
włókna naturalne	środki preparacyjne	oleje mineralne, estry kwasów tłuszczowych i ich produkty uboczne i/lub produkty ich termicznego rozkładu
poliuretan (elastan)	rozpuszczalnik włókna środki preparacyjne	dimetyloacetamid, sylikony
poliamidy aromatyczne	rozpuszczalnik włókna	dimetyloacetamid
poliakryl	rozpuszczalnik włókna	dimetyloformamid, dimetyloacetamid
poliamid 6	monomer	kaprolaktam

Typowe poziomy emisji do powietrza z procesu utrwalania dla przykładowych zakładów obróbki tkanin podano w tabeli 4.23.

Tabela 4.23. Emisje do powietrza z procesu utrwalania w przykładowych zakładach obróbki tkanin (dane pomiarowe). (Uwagi: PES – poliester, EL – elastan)

Przykładowy zakład	Rodzaj naprężacza, urządzenia do ograniczania emisji	Rodzaj utrwalanej tkaniny	Substrat	Temp. procesu (°C)	Wskaźnik emisji (g C/kg tkaniny)	Stężenie (mg C/Nm ³)	Przepty w masowy (g C/h)	Emisja z nie spalonego paliwa (g C/kg tkaniny)	Uwagi
1.1	grzanie bezpośrednie	tkanina surowa	poliamid 6	185	12	82	359	5,4	4,3 g/kg kaprolaktamu
3.3	grzanie bezpośrednie, odzysk ciepła, elektrofiltracja	tkanina surowa	PES/poliakryl	180	0,7	92	1260	0,1	
3.4	grzanie bezpośrednie, odzysk ciepła, elektrofiltracja	tkanina po praniu wstępnym	PES/poliakryl	180	0,9	77	1055	0,2	
4.3	grzanie bezpośrednie	tkanina nie surowa	PES/wełna/EL	165	0,2	14	130	1,6	0,08 g/kg formaldehydu

									e-hydu
4.4	grzanie bezpośrednie	nośnik tkaniny zabarwionej	PES/wełna/EL	165	6,5	460	4269	1,4	0,08 g/kg formaldehydu
10.2	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	tkanina nie surowa	poliamid 6.6/EL	190	1,5	38	427	0,1	
10.3	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	tkanina po praniu wstępnym	poliamid 6/EL	190	2,2	84	945	0,2	
10.4	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	tkanina nie surowa	poliamid/EL	190	2,6	71	1052	1,4	
11.1	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny, elektrofiltracja	tkanina nie surowa	PES	150	1,2	24	507	0,5	
11.2	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny, elektrofiltracja	tkanina po praniu wstępnym	PES	150	0,8	19	394	0,4	
13.1	grzanie bezpośrednie, kondensacja, elektrofiltracja	tkanina nie surowa	PES	205	3,2	36	820	1,2	
13.2	grzanie bezpośrednie, kondensacja, elektrofiltracja	tkanina nie surowa	PES/poliakryl	180	2,2	59	1350	0,5	
13.3	grzanie bezpośrednie, kondensacja, elektrofiltracja	tkanina nie surowa	poliamid 6	185	1,9	18	410	0,5	0,7 k/kg kaprolaktamu

14.1	grzanie bezpośrednie	tkanina nie surowa	bawełna/PES	200	1,1	95	697	0,1	
15.1	grzanie bezpośrednie, skruber wodny	tkanina nie surowa	PES	190	0,8	65	689	0,2	dane dla gazu surowego
15.2	grzanie bezpośrednie, skruber wodny	tkanina nie surowa	PES/bawełna	90	0,6	39	421	0,2	dane dla gazu surowego

Z przytoczonych danych wynika, że:

- podczas utrwalania surowych tkanin powstają znaczne zanieczyszczenia gazów odlotowych, a w przypadku utrwalania poliamidu 6 emitowane są znaczące ilości kaprolaktamu (zakład 1.1 i 13.3),
- niższe poziomy emisji obserwuje się w przypadku tkanin zawierających niskoemisyjne środki preparacyjne (zakład 15.1 i 15.2),
- emisje węgla organicznego pochodzące z niespalonych paliw (metan, propan, butan) wahają się w granicach od 0,1 do 5,4 g/kg tkaniny, górny zakres osiągany jest w przypadku źle prowadzonego procesu spalania,
- emisje formaldehydu mogą pochodzić nie tylko z zastosowanych środków pomocniczych ale także z bezpośrednio ogrzewanych naprężaczy i wynikają z częściowego spalania gazu. Poziomy stężenie formaldehydu emitowanego z naprężaczy wahają się od 0,1 do 60 mg/Nm³.

Drukowanie. W procesie druku źródła emisji do powietrza stanowią operacje suszenia i utrwalania naniesionej pasty drukarskiej. Z operacji tych emitowane są następujące substancje:

- węglowodory alifatyczne (C₁₀-C₂₀) ze środków wiążących,
- monomery, takie jak: octan winylu, styren, akrylonitryl, akryloamid, butadien,
- metanol ze środków utrwalających,
- inne alkohole, estry i poliglikole z emulgatorów,
- formaldehyd ze środków utrwalających,
- amoniak (z rozkładu mocznika oraz amoniak obecny np. w pigmentach),
- N-metylopirolidon z emulgatorów,
- estry kwasu fosforowego,
- fenylocykloheksen z zagęstników i środków wiążących.

Dane o emisjach do powietrza zebrano w oparciu o pomiary wykonane w trzech przykładowych zakładach stosujących druk filmowy płaski (tabela 4.24).

Tabela 4.24. Emisje do powietrza z procesów suszenia i utrwalania po drukowaniu w przykładowych zakładach obróbki tkanin (dane pomiarowe).

Przykładowy	Proces drukowania	Etap procesu	Substrat	Temp. procesu (°C); Czas procesu	Wskaźnik emisji (g C/kg)
A	drukowanie kadziowe wywabowe na bezpośredniej warstwie barwnika	suszenie	wiskoza		0,3
		obróbka parą	wiskoza	102; 13	1,0
	drukowanie kadziowe	suszenie			0,6

	dwu-etapowe	utrwalanie		135; 1	1,3
	drukowanie dyspersyjne	suszenie	poliester		1,3
		utrwalanie	poliester	175; 5	0,01
	drukowanie pigmentami	suszenie	bawełna	150	0,2
		kondensacja	bawełna	160; 5	0,1
B	drukowanie pigmentami symulacyjny przewodnik	suszenie i utrwalanie	bawełna	suszenie: 150; 1 utrwalanie: 160; 4	0,4-4 w zależności
C	drukowanie pigmentami symulacyjny przewodnik naprężacza	suszenie i utrwalanie	poliester	suszenie: 150; 1 utrwalanie: 160; 4	0,4-5,6 w zależności od przenosu

Wykończanie. – Proces ten polega na nanoszeniu na tkaninę różnego rodzaju środków apreterskich (np. przeciwmnających, wodoodpornych, zmiękczających, przeciwpalnych, przeciwmolowych). Źródło emisji zanieczyszczeń do powietrza stanowią tu operacje suszenia i termicznego utrwalania naniesionych środków.

Substancje chemiczne znajdujące się na tkaninie w procesie termicznego utrwalania przechodzą do fazy gazowej i są emitowane do atmosfery. Rodzaj i ilość emitowanych zanieczyszczeń uzależniona jest od rodzaju wykończenia, jakiemu została poddana tkanina, np.:

- formaldehyd uwalniany jest ze środków sieciujących (wykończenia przeciwmnające i przeciwpalne). Istnieją też środki sieciujące oparte na dimetylolodihydroksyetenowych pochodnych mocznika,
- środki przeciwpieniące zawierają wysoce lotne węglowodory,
- środki zwilżające oparte są na tributylfosforanie, który charakteryzuje się dużą prężnością par (typowy wskaźnik emisji wynosi ok. 340 g C org./kg),
- środki zmiękczające oparte na pochodnych kwasów tłuszczowych charakteryzują się wskaźnikami emisji od 1 do 5 g C org./kg, natomiast środki oparte na polisiloksanach wykazują wyższe wartości wskaźnika,
- nośniki stanowią zwykle substancje wysoce lotne (wskaźniki emisji powyżej 300 g C org./kg),
- środki wyrównujące używane podczas barwienia mogą być źródłem znaczących emisji,
- zdolność do emisji środków opóźniających zapłon jest różna, zależna od różnych typów substancji aktywnych i różnych ilości produktów towarzyszących i dodatków (alkohole - głównie metanol, glikole, etery glikolowe),
- środki odstraszające szkodniki (przeciwmolowe) również charakteryzują się dużą zmiennością wskaźników emisji. Powodem są głównie różne rodzaje i ilości rozpuszczalników używanych w żywicach (np. butylo/etylooctan, metyloetylo/izobutyloketon, etanodiol, propanodiol) oraz różne ilości aktywnych składników jeśli środki te bazują na parafinach,
- środki kondycjonujące oparte na parafinach charakteryzują się wyższymi wskaźnikami emisji niż środki oparte na pochodnych kwasów tłuszczowych,
- wybielacze optyczne i środki antyelektrostatyczne posiadają bardzo zmienny potencjał emisyjny z powodu różnych stosowanych w nich składników aktywnych,
- środki wypełniające i usztywniające, oparte o naturalne lub syntetyczne polimery, charakteryzują się niskimi wskaźnikami emisji,
- biocydy zawierające aromatyczne węglowodory powodują wzrost wskaźników emisji,
- poziomy emisji środków anty-poślizgowych opartych na kwasie krzemowym są bardzo niskie.

Typowe poziomy emisji do powietrza oparte na danych pomiarowych z przykładowych zakładów prowadzących obróbkę wykończeniową tkanin zamieszczono w tabeli 4.25. W

przypadku bezpośredniego grzania naprężaczy emisje wynikające ze spalania paliw (metan, propan, butan) zostały podane oddzielnie i nie są włączone do danych odnoszących się do emisji procesowych.

Z przytoczonych danych pomiarowych wynika że:

- wskaźniki emisji rzędu 0,8 g C org./kg tkaniny mogą być osiągnięte prawie we wszystkich procesach wykończeniowych, pod warunkiem zainstalowania urządzeń ochronnych,
- emisje węgla organicznego wynikające z obecności w gazach odlotowych niedopалonych paliw wahają się w granicach od 0,1 do >5 g/kg tkaniny,

- emisje formaldehydu wynikają nie tylko z obecności środków pomocniczych w tkaninach, ale również z częściowo spalonego gazu, używanego do bezpośredniego grzania naprężaczy. Stężenie formaldehydu emitowanego z naprężaczy wynosi od 0,1 do 60 mg/Nm³.

Tabela 4.25. Emisje do powietrza z termicznych procesów wykończeniowych w przykładowych zakładach obróbki tkanin (dane pomiarowe).

Przykładowe zakłady	Rodzaj naprężacza, urządzenia do ograniczenia emisji	Stosowane środki i apretury	Substrat	Temp. procesu (°C)	Wskaźnik emisji (g C/kg tkaniny)	Stężenie (mg C/Nm ³)	Przepływ masowy (g C/h)	Emisja z nie spalonego paliwa (g C/kg tkaniny)	Uwagi
1.2	grzanie bezpośrednie	uszywniające, sieciujące, odpowietrzające, antypoślizgowe	poliamid 6	150	3,5	21	101	7,7	1,5 g/kg formaldehyd
1.3	grzanie bezpośrednie	antystatyczne, zmiękczające	poliamid 6.6	150	0,7	33	148	0,1	
2.1	grzanie niebezpośrednie	pielęgnujące, zmiękczające, kwas octowy	bawełna/elastan	170	0,9	52	506	-	0,02 g/kg formaldehyd
3.1	grzanie bezpośrednie, odzysk ciepła	opóźniające zapłon	bawełna	145	0,3	19	155	0,2	0,01 g/kg formaldehyd
3.2	grzanie bezpośrednie, odzysk ciepła	wybielacze optyczne, antystatyczne	poliester	190	0,6	24	277	0,5	
4.1	grzanie niebezpośrednie	zmiękczające	poliester/wełna	130	0,6	187	529	-	0,05 g/kg formaldehyd
4.2	grzanie niebezpośrednie	antypoślizgowe	poliester/wełna	130	0,3	15	188	-	0,01 g/kg formaldehyd
5.1	grzanie bezpośrednie	uszywniające, zmiękczające	poliester	170	0,4	9	123	0,2	0,03 g/kg formaldehyd
5.2	grzanie bezpośrednie	zmiękczające	poliester	170	0,5	10	149	0,2	0,04 g/kg formaldehyd
6.1	grzanie bezpośrednie, odzysk ciepła	powlekające (polioctan winylu)	wiskoza/polipropylen	110	0,7	68	689	1,4	0,06 g/kg formaldehyd
6.2	grzanie niebezpośrednie, odzysk ciepła	powlekające (polioctan winylu), zmiękczające, zagęstniki, kwas octowy	wiskoza/bawełna	120	0,08	8	36	-	
7.1	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	powlekające akrylowe, sieciujące, pieniące	wiskoza	150	0,35	16	142	0,1	0,14 g/kg formaldehyd
8.1	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	zwilżające, wywabiacze plam	wiskoza/bawełna/poliester/wełna	165	0,5	22	255	0,4	

Przykładowe zakłady	Rodzaj naprężacza, urządzenia do ograniczenia emisji	Stosowane środki i apretury	Substrat	Temp. procesu (°C)	Wskaźnik emisji (g C/kg tkaniny)	Stężenie (mg C/Nm ³)	Przepływ masowy (g C/h)	Emisja z nie spalonego paliwa (g C/kg tkaniny)	Uwagi
8.2	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	zmiękczające, pieniące	poliester/wiskoza/bawełna	150	0,3	17	200	0,3	
8.3	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	powlekające poliuretanowe	poliester/bawełna	130	0,2	10	121	0,1	
9.1	grzanie nie-bezpośrednie	pielęgnacyjne, zmiękczające, zwilżające, kwas octowy	bawełna/elastan	150	0,2	43	56	-	0,03 g/kg formaldehyd
9.2	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	pielęgnacyjne, zmiękczające, zwilżające, kwas octowy, usztywniające hydrofobowe	bawełna/wiskoza/elastan	150	0,3	53	69		0,05 g/kg formaldehyd
10.1	grzanie bezpośrednie	suszenie po barwieniu	poliamid/elastan	135	0,4	12	138	0,1	
12.1	grzanie bezpośrednie	wełno-ochronne (poliuretan, poliakrylan) zwilżające	poliester/wełna/elastan	190	1,3	60	542	0,3	0,7 g/kg czterochloroetylen
12.2	grzanie bezpośrednie	hydrofobowe, zwilżające, kwas octowy	poliester/wełna/elastan	190	0,9	41	370	0,4	0,8 g/kg czterochloroetylen
14.2	grzanie bezpośrednie	hydrofobowe	poliakryl/poliester	180	0,5	18	238	1,3	
14.3	grzanie bezpośrednie	zmiękczające	wełna/poliester	160	0,5	34	439	0,7	
14.4	grzanie bezpośrednie	anty-poślizgowe	poliakryl	160	0,7	19	245	1,8	
14.5	grzanie bezpośrednie	pielęgnacyjne	bawełna/polistyren	170	1,5	50	764	0,6	0,06 g/kg formaldehyd

Dodatkowym zagadnieniem obróbki wykończeniowej tkanin, związanym z emisją zanieczyszczeń do powietrza, jest operacja czyszczenia na sucho. Czyszczenie na sucho stosowane jest w przypadku:

- tkanin będących mieszkankami elestanu (konwencjonalne pranie nie nadają się do usuwania preparacji silikonowych stosowanych w przypadku elastanu),
- do obróbki wykończeniowej tkanin wełniano-elastanowych lub wełniano-poliestrowych (w celu osiągnięcia poprawy trwałości barwy, szczególnie w przypadku ciemnych odcieni),
- poprawek jakościowych (usuwanie szkodliwych substancji).

Do czyszczenia na sucho powszechnie używany jest czterochloroetylen. Zakresy emisji czterochloroetyleny od powietrza podczas procesów suszenia i utrwalania są następujące:

- 0,1 – 0,8 g czterochloroetylenu/kg tkaniny (czyszczenie na sucho w obrębie instalacji wykończeniowej),
- 0,3 – 1,7 g czterochloroetylenu/kg tkaniny (czyszczenie na sucho poza instalacją).

Powlekanie. – Emisje do powietrza z procesu powlekania tkanin związane są z emisją lotnych związków organicznych z rozpuszczalników i zmiękczaczy oraz z emisją amoniaku i formaldehydu ze stabilizatorów i środków sieciujących. Typowe wielkości emisji do powietrza z procesu powlekania tkanin z pięciu przykładowych zakładów (razem z jednym zakładem wytwarzającym podłoża dywanowe) zebrano w tabeli 4.26.

Tabela 4.26. Emisje do powietrza z procesów powlekania tkanin w pięciu przykładowych zakładach (dane pomiarowe).

Przykładowy zakład	Rodzaj suszenia, urządzenia do ograniczania emisji	Rodzaj stosowanej obróbki	Substrat	Temp. procesu (°C)	Wskaźnik emisji (g C/kg tkaniny)	Stężenie (mg C/Nm ³)	Przepływ masowy (g C/h)	Emisja z nie spalonego paliwa (g C/kg tkaniny)	Uwagi
1.1	grzanie bezpośrednie, skrubier wodny	środek powlekający (dyspersja akrylanu), środek utrwalający (melamina), środek pieniący, zagęstnik (na bazie akrylanu)	wiskoza	150	0,4	20	173	0,1	formaldehyd: 0,14 g/kg
2.1	grzanie nie-bezpośrednie	laminowanie PCW (proszek PCW, zmiękczaczy, stabilizator, podkład, emulgator)	folia PCW na dzianinie	105		82	144	23 g, C/h	ftalany: 6 mg/Nm ³ octan winylu: 12 mg/Nm ³
3.1	grzanie bezpośrednie	wytwarzanie podłoży dywanów (wstępne i piankowe) oparte na lateksach styrenowych i butadienowych oraz lateksach naturalnych	poliamid 6	120	0,8	75	450	1,5	formaldehyd: 0,06 g/kg amoniak : 0,3 g/kg
4.1	grzanie bezpośrednie	laminowanie płomieniowe	pianka poliuretanowa na poliamidzie			74	232	798 g C/h	HCN: 3,6 mg/Nm ³ TDI: 0,5 mg/Nm ³
5.1	grzanie bezpośrednie	dyspersja akrylanów z dodatkami (zagęstnik, amoniak, katalizator)	bawełna	150	0,4		138	1,9	amoniak : 0,02 g/kg

Uwagi: TDI – dwuizocyanian toluenu

4.4. Przemysł dywanowy

4.4.1. Barwiarnie przedzdy dywanowej wełnianej i mieszanek z wełną

Do barwiarni przędzy dywanowej należy zaliczyć trzy kategorie zakładów:

- barwiarnie luźnego włókna, prowadzące barwienie i suszenie wyłącznie luźnych włókien,
- barwiarnie przędzy dywanowej, prowadzące wodne pranie wełny, barwienie i suszenie przędzy (w kilku przypadkach prowadzone jest również wodne pranie wcześniej zabarwionej przędzy),
- zintegrowane barwiarnie luźnych włókien i przędzy.

Dostępne dane dotyczące poziomów emisji odnoszą się jedynie do dwóch pierwszych typów wymienionych barwiarni. Barwiarnie zintegrowane mogą być rozpatrywane jako połączenie tych dwóch typów zakładów.

Dane emisyjne odnoszą się jedynie do zanieczyszczenia wód, bowiem ten aspekt środowiskowy związany jest z aktywnością produkcyjną tego sektora.

Dla omawianego sektora typowe są duże zmienności składu ścieków wynikające głównie z barwienia różnych partii włókien oraz z naturalnych zmienności składu włókien (np. wełny).

Barwiarnie luźnego włókna

Emisja do wód

Poziomy emisji do wód z trzech typowych barwiarni luźnego włókna przedstawiono w tabeli 4.27.

Tabela 4.27. Przegląd poziomów emisji do wód z trzech typowych barwiarni luźnego włókna.

	Jednostka	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3
Emisje do wody:				
ChZT	kg/t włókna	20	28	20
Zawiesina	kg/t włókna	0,05	0,30	1,03
Suma metali, z tego:	g/t włókna	67,33	54,85	2,97
chrom	g/t włókna	66,08	52,78	1,67 ⁽³⁾
miedź	g/t włókna	0,47	1,19	0,15
kobalt	g/t włókna	0,78	0,88	1,15
Suma insektycydów syntetycznych, z tego:	g/t włókna	0,462	0,172	0,015
permefrin (ze środków przeciwmolowych)	g/t włókna	0,458	0,165	0,010
cyflufrin (ze środków przeciwmolowych)	g/t włókna	n.o.	n.o.	n.o.
cypermefrin (z surowego włókna)	g/t włókna	0,004	0,007	0,005
Suma insektycydów chloroorganicznych (z surowego włókna) ⁽¹⁾	g/t włókna	0,003	0,007	0
Suma insektycydów fosforoorganicznych (z surowego włókna) ⁽²⁾	g/t włókna	0,811	0,664	0,722
Ścieki	m ³ /t włókna	27,7	24,46	45,44

Uwagi:

n.o. – poniżej poziomu oznaczalności

(1) suma: całkowitego heksachlorocykloheksanu, dieldrinu; całkowitego DDT

(2) suma: diazinonu, propetamfozu, chlorfenwinfozu

(3) zakład 3 nie stosuje barwników chromowych, a jedynie barwniki metalokompleksowe

Ładunek substancji organicznych w ściekach i odpowiadające mu wskaźniki emisji ChZT odzwierciedlają zużycie barwników i środków pomocniczych. W barwiarniach luźnego włókna stosowane są przeważnie barwniki metalokompleksowe. Barwienie może wymagać użycia środków wyrównujących.

Wskaźnik emisji ChZT dla trzech przykładowych zakładów waha się od 20 do 30 kg/t, jednak część tego ładunku wynika z zanieczyszczeń obecnych w surowym materiale. Wyprana wełna może zawierać zmienne ilości resztek tłuszczu i detergentów, zależne od wydajności procesu wodnego prania. Z drugiej strony, włókna syntetyczne zawierają pozostałości smaru z procesu przędzenia.

Wskaźniki emisji permefrinu, aktywnego środka przeciwmolowego, wykazują szeroki zakres ich zmienności. Zakład 1 stosuje konwencjonalny proces zabezpieczania przeciwmolowego przy każdym barwieniu. Z każdego też barwienia następuje zrzut ścieków. Zakład 2 stosuje system recyrkulacji barwnika w celu minimalizacji emisji środka przeciwmolowego. Zakład 3 nie wykonuje zabezpieczeń przeciwmolowych. Niski poziom oznaczonego permefrinu w ściekach wynika z jego obecności we włóknie.

Wysokie wskaźniki emisji chromu w zakładzie 1 i 2 wynikają ze stosowania w dużym stopniu chromowania następczego.

Barwiarnie przędzy dywanowej

Emisja do wód

W tabeli 4.28. przedstawiono poziomy emisji do wód z trzech typowych barwiarni przędzy dywanowej.

Tabela 4.28. Przegląd poziomów emisji do wód z trzech typowych barwiarni przędzy dywanowej.

	Jednostka	Zakład	Zakład	Zakład
Emisje do wód:				
ChZT	kg/t	16,3	25,7	59
Zawiesina	kg/t	0,26	2,04	1,85
Suma metali z tego:	g/t	0,8	3,54	22
chrom	g/t	0,1	2,19	21,2
miedź	g/t	0,41	0,26	0,10
kobalt	g/t	0,07	0,82	0,09
nikiel	g/t	0,28	0,27	0,36
Suma insektycydów syntetycznych z tego:	g/t	0,212	0,039	0,277
nermefrin (ze środków przeciwmolowych)	g/t	0,24	0,035	0,023
cyfluftrin (ze środków przeciwmolowych)	g/t	0	0,002	0,24
cynermefrin (z surowego włókna)	g/t	0,012	0,002	0,014
Suma insektycydów chloroorganicznych (z surowego włókna) ⁽¹⁾	g/t włókna	0,029	0,005	0
Suma insektycydów fosforoorganicznych (z surowego włókna) ⁽²⁾	g/t włókna	0,142	0,426	0,41
	m ³ /t	16,6	23	179

Uwagi:

(1) suma: całkowitego heksachlorocykloheksanu, dieldrinu; całkowitego DDT

(2) suma: diazinonu, propetamfozu, chlorfenwinfozu

Przedstawione dane pokazują końcowy ładunek ChZT w ściekach. Możliwe jest jednak oszacowanie udziału ChZT, wynikającego z procesu wodnego prania wełny, na poziomie 80% ładunku całkowitego. W sektorze barwienia przędzy stosowane są głównie barwniki kwasowe (do 90% całkowitego zużycia barwników). Poszczególne zakłady, w celu osiągnięcia większego stopnia trwałości wybarwień, mogą stosować barwniki

metalokompleksowe i reaktywne. Używanie barwników chromowych jest zwykle zabronione do produkcji przędzy czarnej i granatowej i typowy udział tych barwników nie przekracza 5%.

Na końcowy ładunek ChZT w ściekach z barwienia przędzy, oprócz chemikaliów i środków pomocniczych używanych w obróbce chemicznej, wpływają też zanieczyszczenia organiczne zawarte w surowym materiale.

Poziom emisji insektycydów syntetycznych, związany z barwieniem przędzy, uzależniony jest generalnie od pH kąpieli i zastosowanych środków pomocniczych. Barwienie w silnie kwaśnym środowisku daje w efekcie niższe emisje, podczas gdy barwienie w środowisku bardziej obojętnym, wymaganym gdy używane są barwniki metalokompleksowe, skutkuje znacząco wyższymi emisjami.

Zawartość metali w ściekach wynika ze stosowanych barwników. W szczególności poziomy chromu odzwierciedlają użycie barwników chromowych. Przy barwieniu przędzy przeważa stosowanie barwników kwasowych i metalokompleksowych. Dlatego też poziomy emisji chromu nie są tak wysokie jak dla barwienia luźnych włókien. Najwyższy wskaźnik emisji zanotowano w przypadku zakładu 3, gdzie stosowane są barwniki metalokompleksowe i chromowe (w niskim procencie) - ok. 60% całkowitej ilości zużywanych barwników.

4.4.2. Wytwarzanie dywanów

Emisja do wód

W tabeli 4.29. przedstawiono dane dotyczące emisji ścieków z dwóch zakładów obróbki chemicznej dywanów. Typowe wskaźniki emisji odnoszą się tu nie do kilograma, ale do metra² produktu.

Oba przykładowe zakłady prowadzą barwienie, drukowanie oraz wytwarzanie podłoży dywanowych. Zakład 1 prowadzi wyłącznie barwienie okresowe, podczas gdy zakład 2 jest jednym z kilku zakładów barwiących metodą Carpet-O-Roll. Oba zakłady stosują technologię druku rotacyjnego. Ścieki powstają głównie w procesie barwienia (ok. 80% całkowitego przepływu) oraz w sekcji druku (18,5%). Ścieki z zastosowania lateksu (proces prowadzony jest tylko w zakładzie 1) wynikają z mycia stosowanego sprzętu i stanowią ok. 1,5% całkowitego przepływu ścieków. Są one zwykle oczyszczane przez flokulację i strącanie, co powoduje powstawanie znaczących ilości osadów ściekowych.

Tabela 4.29. Stężenia zanieczyszczeń i wskaźniki emisji w ściekach z 2 zakładów obróbki chemicznej dywanów.

Przykładowy zakład	Zakład 1	Zakład 2
Typowy przepływ ścieków $Q_{\text{śc}}$ (l/m ²)	14,7	35,6
ChZT (mg O ₂ /l)	1980	1670
Wskaźnik emisji (g/m ²)	29	59
BZT ₅ (mg O ₂ /l)		490
Wskaźnik emisji (g/m ²)		17
Adsorbowalne związki chloroorg. AOX (mg Cl/l)		0,28 0,01
Wskaźnik emisji (g/m ²)		
Węglowodory (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/m ²)		
pH	7	6,8
Przewodnictwo (mS/cm)	0,73	
Temperatura (°C)	29	37

NH ₄ (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/m ²)		
Azot organiczny (mg/l)		
Wskaźnik emisji (g/m ²)		
Cu (mg/l)	0,3	
Wskaźnik emisji (mg/m ²)	4,4	
Cr (mg/l)	0,11	
Wskaźnik emisji (mg/m ²)	16,2	
Ni (mg/l)		
Wskaźnik emisji (mg/m ²)		
Zn (mg/l)	0,23	
Wskaźnik emisji (mg/m ²)	3,4	

Uwagi: Puste komórki tabeli oznaczają brak stosownych danych

Analiza typowych procesów prowadzonych w zakładach wytwarzających dywany

Emisja do powietrza

Jedynie dostępne, szczegółowe dane na temat typowych procesów prowadzonych w tej kategorii zakładów dotyczą emisji zanieczyszczeń do powietrza z linii wytwarzania podłogi dywanowych. Dane te oparte są na pomiarach przeprowadzonych w przykładowych zakładach wytwarzających dywany.

W tabeli 4.30. przedstawiono skład gazów odlotowych z dwóch typowych linii wytwarzających podłoga dywanowe (podłoga tekstylne i podłoga piankowe).

Tabela 4.30. Przegląd składu gazów odlotowych z dwóch typowych linii wytwarzających podłoga dywanowe (podłoga tekstylne i podłoga piankowe).

Podłoga tekstylne		Podłoga piankowe	
Składniki gazu odlotowego	(µg/m ³)	Składniki gazu odlotowego	(µg/m ³)
benzen	13,9	difenyloamina	15,2
etylobenzen	140,9	izotiocyanian metanu	118,66
propylobenzen	167,8	2,2,6,6-tetrametylo-4-metyleno-heptan (dodekan A)	10
kumen	165,5	2,2,4,6,6-pentametylo-3-hepten (dodekan B)	518,14
suma innych związków alkilobenzenowych	374,9	4-fenylocykloheksen	4986,01
styren	658,9	kumen	486,5
4-fenylocykloheksen	258,5	cykloheksanol	62,79
suma innych związków etylobenzenowych	73,2	etylobenzen	255,01
acetofenon	19,0	propylobenzen	193,81
benzaldehyd	n.o.	propylobenzen	541,87
difenylocykloheksadienon	521,3	styren	739,63
4-winylocykloheksen	91,6	suma ksylenów	198,26
suma niezidentyfikowanych aromatów	n.o.	suma alkilocykloheksanu	150,3
suma alkilocykloheksanonu	180,1	suma etylobenzenu + trimetylobenzenu	1779,86
etyloheksanal	56,4	toluen	144,06
suma alkilocykloheksanoli	239,3	winylocykloheksen	378,74
trimetylocykloheksan metanolu	n.o.	dekan	193,81
2-etyloheksanol	2413,6	dekanol	174,03
suma niezidentyfikowanych alkoholi	48,6	dimetylohepten	10
izopropylomirystynian	99	glikol heksylenowy	19,17
suma alkilocykloheksanów	2271,3	suma innych alkenów	1740,31
undekan	51,9	suma innych alkilowanych benzenów	2729,12
dodekan	39	suma niezidentyfikowanych glikoli	31,06

tridekan	137,1	suma tetrametylobenzenów	193,81
tetradekan	68,9	tridekan	197,76
suma innych węglowodorów alifatycznych	49	undekan	229,4
suma niezidentyfikowanych alkenów	n.o.	suma metoksytrimetylosilanu + butanodiolu	30,4
suma niezidentyfikowanych związków	903	suma innych węglowodorów alifatycznych	205,8
suma wymienionych związków	9042,7	suma wymienionych związków	12333,51
suma wszystkich związków (przeliczona na toluen)	11115,3	suma wszystkich związków ⁽¹⁾	16313,50

Uwagi: (1) zmierzona suma związków aromatycznych: 12626,66

Z dostępnych danych wynika, że głównym zanieczyszczeniem występującym w gazach odlotowych linii produkcyjnych podłoży dywanowych są lotne związki organiczne. Substancje niebezpieczne, takie jak 1,3-butadien i 4-winylo-1-cykloheksen mogą być emitowane z lateksów. Jednakże ich stężenie jest niskie, szczególnie w przypadku 1,3-butadienu, przeważnie poniżej 1 mg/kg.

Amoniak, który używany jest głównie jako stabilizator lateksów jest często obecny w gazach odlotowych. Jednakże współcześnie dostępne na rynku lateksy zawierają bardzo małe ilości amoniaku lub są zupełnie go pozbawione.

4.5. Ogólne zagadnienia związane z odpadami powstającymi w przemyśle włókienniczym

W zakładach przemysłu włókienniczego w wyniku produkcji powstaje wiele różnych odpadów stałych i ciekłych, które muszą zostać w odpowiedni sposób zagospodarowane. Niektóre z nich mogą zostać poddane recyklingowi, podczas gdy inne są spalane lub składowane. W kilku przypadkach generowane są też odpady, które poddawane są przeróbce w komorach fermentacyjnych.

Wiele z powstających odpadów nie jest odpadami charakterystycznymi dla branży włókienniczej. Dlatego też rodzaje generowanych odpadów podzielono na te, które są charakterystyczne i na te, które nie są charakterystyczne dla przemysłu włókienniczego (tabela 4.31.).

Tabela 4.31. Strumienie odpadów stałych i ciekłych powstających w zakładach przemysłu włókienniczego.

Odpady nie charakterystyczne dla branży	Odpady charakterystyczne dla branży
<u>Odpady nie wymagające kontroli</u> - szkło - papier i karton - drewno - złom żelazny - kable elektryczne - pojemniki plastikowe (czyste) - pojemniki metalowe (czyste) - nie zanieczyszczone opakowania plastikowe	<u>Odpady nie wymagające kontroli</u> - odpady przędzy - odpady tkanin - odpady z podstzygania i zmechaniania tkanin - pył tekstylny
<u>Odpady, które wymagają kontroli</u> - oleje odpadowe - zaolejona odzież - nie chlorowane rozpuszczalniki organiczne - sadza z dopalaczy oleju - klej i środki adhezyjne - zanieczyszczony materiał opakowaniowy - odpady elektroniczne	<u>Odpady, które wymagają kontroli</u> - barwniki i pigmenty - pozostałości roztworów napawających barwiących - pozostałości past drukarskich - pozostałości roztworów napawających wykończających - zaolejone kondensaty z obróbki gazu odlotowego (naprężacze) - osady ściekowe
<u>Odpady, które wymagają szczególnej kontroli</u> - olej z odolejaczy - chlorowane rozpuszczalniki organiczne	

- kondensatory zawierające PCB	
--------------------------------	--

Zwykle większość odpadów tekstylnych poddawana jest recyklingowi.

Obecnie tylko kilka zakładów rozdziela silnie zanieczyszczone strumienie ścieków, takie jak pozostałości roztworów napawających barwiących czy pozostałości roztworów napawających wykończających. Metoda ta stosowana jest tylko wtedy, gdy przekraczane są normy dla ChZT, azotu lub barwy.

Bardziej powszechne jest oddzielne gromadzenie i usuwanie past drukarskich. Pasty te są przekazywane do spalarni lub (szczególnie w przypadku past opartych na barwnikach reaktywnych i kadziowych) poddawane przeróbce w komorach fermentacyjnych.

Istnieją zakłady oczyszczające ścieki poprzez flokulację i strącanie. Ilość powstających po odwodnieniu (na prasie filtracyjnej) osadów ściekowych, łącznie z zawartą w nich wodą (60 – 65% osadów) wynosi zwykle od 1 do 5 kg/m³ oczyszczonych ścieków. Przyjmując, że typowy przepływ ścieków wynosi od 100 do 150 l/kg tekstyliów, ilość powstających osadów ściekowych waha się od 100 – 750 g/kg produktu tekstylnego.

5. Wymagania prawne w zakresie ograniczenia i kontroli emisji w krajach UE

Materiały referencyjne Unii Europejskiej (BREF) dla przemysłu włókienniczego nie zawierają załącznika, który omawiałby wymagania prawne dotyczące ochrony środowiska przed emisją zanieczyszczeń z zakładów włókienniczych. Fakt ten stanowił duże utrudnienie w opracowaniu niniejszego rozdziału. Wobec powyższego wykorzystano informacje dostępne na stronie internetowej EUR-Lex (portal nt. prawa Unii Europejskiej) oraz stronach internetowych Europejskiej Agencji Środowiska, Urzędu Komitetu Integracji Europejskiej i Ministerstwa Środowiska.

5.1. Podstawowe akty prawne Unii Europejskiej w zakresie ograniczenia i kontroli emisji zanieczyszczeń do środowiska odnoszące się do zakładów przemysłu włókienniczego

Poniżej podano wykaz podstawowych aktów prawnych Unii Europejskiej w zakresie ograniczenia i kontroli emisji, których postanowienia odnoszą się lub mogą się odnosić do zakładów przemysłu włókienniczego.

w zakresie ograniczenia zanieczyszczenia przemysłowego:

- Dyrektywa Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) (OJ L 257/96),

w zakresie jakości wód:

- Dyrektywa Rady 76/464/EWG w sprawie zanieczyszczenia powodowanego przez niektóre niebezpieczne substancje odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty (OJ L 129/76) oraz niektóre spośród dyrektyw „córek”:
 - Dyrektywa Rady 83/513/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów kadmu (OJ L 291/83),
 - Dyrektywa Rady 84/156/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów rtęci z sektorów innych niż przemysł elektrolizy chlorków metali alkalicznych (OJ L 74/84),
 - Dyrektywa Rady 84/491/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów sześciochlorocykloheksanu (OJ L 274/84),

- Dyrektywa Rady 86/280/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do Dyrektywy 76/464/EWG (OJ L 181/86),
- Dyrektywa Rady 88/347/EWG zmieniająca załącznik II do Dyrektywy 86/280/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód dotyczących niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do Dyrektywy 76/464/EWG (OJ L 158/53),
- Dyrektywa Rady 90/415/EWG zmieniająca załącznik II do Dyrektywy 86/280/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do Dyrektywy 76/464/EEC (OJ L 219/90),
- Dyrektywa Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych (OJ L 135/91),
- Dyrektywa Rady 80/68/EWG w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniami spowodowanymi przez niektóre substancje niebezpieczne (OJ L 20/80),
- Dyrektywa Rady 2000/60/WE w sprawie ustanowienia ram dla działalności Wspólnoty w zakresie polityki wodnej (OJ L 327/00),

w zakresie jakości powietrza:

- Dyrektywa Rady 99/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji (OJ L 85/99),
- Dyrektywa Rady 84/360/EWG w sprawie ograniczania zanieczyszczeń do powietrza powodowanych przez zakłady przemysłowe (OJ L 188/84),
- Dyrektywa Rady 94/67/WE w sprawie spalania odpadów niebezpiecznych (w części dotyczącej ochrony powietrza) (OJ L 365/94),
- Dyrektywa Rady 89/369/EWG w sprawie zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza z nowych zakładów spalania odpadów komunalnych (OJ L 163/89),
- Dyrektywa Rady 89/429/EWG w sprawie ograniczania zanieczyszczeń do powietrza z istniejących zakładów spalania odpadów komunalnych (OJ L 203/89),
- Dyrektywa Rady 75/439/EWG w sprawie usuwania olejów odpadowych (w części dotyczącej ochrony powietrza) (OJ L 194/75) znowelizowana Dyrektywą Rady 87/101/EWG (OJ L 42/87) oraz Dyrektywą Rady 91/692/EWG (OJ L 377/91),
- Dyrektywa Rady 88/609/EWG w sprawie ograniczania emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania paliw (OJ L 336/88) zmieniona Dyrektywą Rady 94/66/WE (OJ L 337/94) oraz Dyrektywą Rady 2001/80/WE (OJ L 309/01),
- Dyrektywa Rady 96/62/WE w sprawie oceny i zarządzania jakością powietrza (OJ L 296/96)

w zakresie gospodarki odpadami:

- Dyrektywa Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów (tzw. dyrektywa ramowa) (OJ L 194/75), znowelizowana: Dyrektywą Rady 91/156/EWG (OJ L 78/91), Dyrektywą Rady 91/692/EWG (OJ L 377/91) oraz Decyzją Komisji 96/350/WE (OJ L 135/96),
- Dyrektywa Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych (OJ L 377/91), znowelizowana Dyrektywą Rady 94/31/WE (OJ L 168/94),
- Dyrektywa Rady 94/67/WE w sprawie spalania odpadów niebezpiecznych (OJ L 365/94),
- Dyrektywa Rady 2000/76/WE w sprawie spalania odpadów (OJ L 332/00),
- Dyrektywa Rady 75/439/EWG w sprawie usuwania olejów odpadowych (OJ L 194/75), znowelizowana Dyrektywą Rady 87/101/EWG (OJ L 42/87) oraz Dyrektywą Rady 91/692/EWG (OJ L 377/91),
- Dyrektywa Rady 96/59/WE w sprawie usuwania polichlorowanych bifenyli i polichlorowanych trifenyli (PCB/PCT) (OJ L 237/96),
- Dyrektywa Rady 86/278/EWG w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gleb, przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie (OJ L 181/86), znowelizowana Dyrektywą Rady 91/692/EWG,
- Dyrektywa Rady 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów z opakowań (OJ L 365/94),

- Dyrektywa Rady 99/31/WE w sprawie składowisk odpadów (OJ L 182/99),
- Decyzja Komisji 94/904/WE ustalająca listę odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 Dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych (OJ L 356/94),

5.2. Wymagania wybranych aktów prawnych Unii Europejskiej zakresie ograniczenia i kontroli emisji, których postanowienia odnoszą się do branży przemysłu włókienniczego

5.2.1. Dyrektywa Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC)

Dyrektywa 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (ang. *Integrated Pollution Prevention and Control*) to kompleksowy akt prawny, wprowadzający jednolite w skali Unii Europejskiej formy zapobiegania i utrzymywania pod pełną kontrolą procesów oddziaływania na środowisko przez emisje przemysłowe.

Strategicznym celem Dyrektywy IPPC jest systematyczne dostosowywanie metod planowania i prowadzenia produkcji do wymogów zasady trwałego i zrównoważonego rozwoju, tak aby zapewniony został wysoki poziom ochrony środowiska jako całości, poprzez zintegrowane traktowanie całego procesu zapobiegania emisjom zanieczyszczeń, a tam gdzie nie jest to w pełni możliwe, maksymalnej ich redukcji.

Zgodnie z artykułem 3 Dyrektywy IPPC kraje członkowskie powinny podjąć wszelkie niezbędne działania w celu zapewnienia przez kompetentne władze następującego sposobu funkcjonowania instalacji:

- winny zostać podjęte wszelkie stosowne działania zapobiegające zanieczyszczeniom, w szczególności poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych technik,
- winny nie powstawać żadne znaczące zanieczyszczenia,
- zgodnie z wymogami Dyrektywy Rady 75/442/EEC w sprawie odpadów, powstające odpady winny być w całości odzyskiwane, a jeżeli jest to technicznie lub ekonomicznie niemożliwe, winny być unieszkodliwiane w sposób zapobiegający lub ograniczający oddziaływanie na środowisko,
- należy wykorzystywać energię w efektywny sposób,
- należy przedsięwziąć środki zapobiegające powstawaniu awarii oraz ograniczające ich ewentualne konsekwencje,
- po zaprzestaniu działalności winny zostać podjęte wszelkie niezbędne działania pozwalające uniknąć ryzyka zanieczyszczenia środowiska i przywracające miejsce prowadzenia działalności do satysfakcjonującego stanu.

Dla uzyskania zgodności z powyższymi wymaganiami wystarczające będzie zapewnienie, że właściwe organy władzy uwzględniać je będą przy określaniu warunków pozwoleń.

Cele powyższe powinny być osiągnęte poprzez zastosowanie optymalnych rozwiązań organizacyjnych i technologicznych, kodyfikowanych w postaci wytycznych dla Najlepszych Dostępnych Techniki.

Dyrektywa wymaga kompleksowego podejścia do usprawniania procesów technologicznych, podkreślając znaczenie zasady ochrony środowiska jako całości, nakazując, aby właściwe władze nakładały i egzekwowały od operatorów instalacji określone i adekwatne obowiązki, służące zintegrowanej ochronie środowiska.

W perspektywie III kwartału 2007 roku wszystkie przedsiębiorstwa na terenie Unii Europejskiej podlegające wymogom Dyrektywy IPPC zmuszone zostaną - pod rygorem administracyjnego wstrzymania ich działalności - do zastosowania najlepszych dostępnych rozwiązań organizacyjnych, technologicznych i technicznych oraz odpowiedniej gospodarki materiałowej służących zintegrowanej ochronie środowiska.

Ograniczenia emisyjne, generalnie niższe niż już obowiązujące standardy emisyjne, a także zasady prowadzenia procesów przemysłowych powinny być wprowadzane poprzez pozwolenia zintegrowane dla danego rodzaju działalności, mogącej ujemnie oddziaływać na środowisko.

Zgodnie z Załącznikiem 1 postanowieniom Dyrektywy podlegają instalacje do czyszczenia, odtłuszczenia lub farbowania włókien lub materiałów włókienniczych, o zdolności produkcyjnej ponad 10 ton wyrobów gotowych na dobę.

5.2.2. Dyrektywa Rady 76/464/EWG w sprawie zanieczyszczenia powodowanego przez niektóre niebezpieczne substancje odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty oraz Dyrektywy „córki”

Dyrektywa 76/464/EWG podaje dwa wykazy substancji niebezpiecznych.

W Wykazie I zostały wymienione substancje najbardziej niebezpieczne dla środowiska wodnego na podstawie ich toksyczności, trwałości i bioakumulacji, dla których Dyrektywy „córki” określają:

- wielkości dopuszczalnych stężeń w ściekach odprowadzanych do wód i kanalizacji komunalnej,
- normują ilość substancji niebezpiecznych przypadających na jednostkę produkcji lub surowca,
- wprowadzają obowiązek zamieszczania w pozwoleniach wydawanych nowym zakładom, standardów emisji substancji niebezpiecznych w ściekach uwzględniających najlepsze dostępne technologie,
- zawierają obligatoryjne wytyczne co do zakresu i sposobu prowadzenia badań monitoringowych.

Wykaz II obejmuje substancje, które również muszą podlegać kontroli, należące do rodzin i grup substancji z Wykazu I, dla których wartości dopuszczalne nie zostały określone oraz niektóre substancje lub kategorie substancji, które mają szkodliwy wpływ na środowisko wodne, ograniczony do danego obszaru i zależny od charakterystyki i lokalizacji wód stanowiących odbiornik zrzutu.

Wykaz I i II rodzin i grup substancji zawarty w Dyrektywie 76/464/EWG przedstawiono poniżej:

Wykaz I rodzin i grup substancji

Wykaz I obejmuje substancje, które należą do następujących rodzin i grup substancji wybranych na podstawie ich toksyczności, trwałości i bioakumulacji, z wyjątkiem tych, które są biologicznie nieszkodliwe lub szybko zamieniają się w substancje biologicznie nieszkodliwe:

1. związki fluorowcoorganiczne lub substancje, które mogą tworzyć takie związki w środowisku wodnym,
2. związki fosforoorganiczne,
3. związki cynoorganiczne,
4. substancje, co do których udowodniono, że posiadają własności rakotwórcze w środowisku wodnym lub przez to środowisko,
5. rtęć i jej związki,
6. kadm i jego związki,
7. trwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne oraz substancje odpowiadające celom wprowadzenia w życie art. 2, 8, 9 i 14 niniejszej dyrektywy,
8. trwałe syntetyczne substancje, które mogą pływać, pozostawać w zawieszeniu lub tonąć i które mogą kolidować z jakimikolwiek sposobami wykorzystania wód.

Wykaz II rodzin i grup substancji

- substancje należące do rodzin i grup substancji z wykazu I, dla których wartości dopuszczalne, o których mowa w art. 6 niniejszej dyrektywy, nie zostały określone,
 - niektóre szczególne substancje lub kategorie substancji należące do rodzin i grup substancji wymienionych niżej, które mają szkodliwy wpływ na środowisko wodne ograniczony do danego obszaru i zależny od charakterystyki i lokalizacji wód stanowiących odbiornik zrzutu.
1. Następujące metaloidy i metale oraz ich związki:

(1) cynk	(6) selen	(11) cyna	(16) wanad
(2) miedź	(7) arsen	(12) bar	(17) kobalt
(3) nikiel	(8) antymon	(13) beryl	(18) tal
(4) chrom	(9) molibden	(14) bor	(19) tellur
(5) ołów	(10) tytan	(15) uran	(20) srebro.
 2. Biocydy i ich pochodne nie występujące w wykazie I.
 3. Substancje, które mają szkodliwy wpływ na smak i/lub zapach pochodzących ze środowiska wodnego produktów przeznaczonych do spożycia przez ludzi oraz związki, które mogą spowodować powstanie takich substancji w wodzie.
 4. Toksyczne lub trwałe związki organiczne krzemu oraz substancje, które mogą spowodować powstanie takich związków w wodzie z wyjątkiem tych, które są biologicznie nieszkodliwe lub są szybko przekształcane w wodzie w substancje nieszkodliwe.
 5. Nieorganiczne związki fosforu i fosfor nie związany.
 6. Nietrwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne.
 7. Cyjanki, fluorki.
 8. Substancje, które mają ujemny wpływ na bilans tlenu, szczególnie: amoniak, azotyny.

Dyrektywy „córki” określają:

- wielkości dopuszczalnych stężeń w ściekach odprowadzanych do wód i kanalizacji komunalnej,
- normują ilość substancji niebezpiecznych przypadających na jednostkę produkcji lub surowca,
- wprowadzają obowiązek zamieszczania w pozwoleniach wydawanych nowym zakładom, standardów emisji substancji niebezpiecznych w ściekach uwzględniających najlepsze dostępne technologie,
- zawierają obligatoryjne wytyczne co do zakresu i sposobu prowadzenia badań monitoringowych.

Dyrektywy „córki” odnoszą się do następujących zanieczyszczeń: rtęci, kadmu, heksachlorocykloheksanu, czterochloru węgla, DDT, pięciochlorofenolu, aldryny, dieldryny, endryny, izidryny, sześćchlorobenzenu, sześćchlorobutadienu, chloroformu, 1,2-dwuchloroetanu, trójchloroetyleny, nadchloroetyleny oraz trójchlorobenzenu.

5.2.3. Dyrektywa Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych

Najważniejsze wymogi Dyrektywy Rady 91/271/EWG dotyczą:

- szczegółowych zasad gromadzenia, oczyszczania i zrzutu ścieków komunalnych oraz zrzutu ścieków przemysłowych do systemów kanalizacji zbiorczej,
- obligatoryjnych wytycznych co do zakresu i sposobu prowadzenia badań monitoringowych,
- zobowiązań dotyczących określenia odbiorników wrażliwych na eutrofizację.

Definicja ścieków przemysłowych podana w Dyrektywie określa, że są to wszelkie ścieki odprowadzane z terenów, na których prowadzi się działalność handlową lub przemysłową, nie będące ściekami bytowymi lub wodami opadowymi.

Dyrektywa określa, że ścieki przemysłowe wprowadzane do systemów kanalizacji zbiorczej i odprowadzane do oczyszczalni ścieków komunalnych powinny być poddane wstępnemu oczyszczaniu, jakie wymagane jest w celu:

- ochrony zdrowia pracowników zatrudnionych przy eksploatacji systemów kanalizacji zbiorczej i oczyszczalni,
- zapewnienia, że systemy kanalizacji zbiorczej, oczyszczalnie ścieków i urządzenia towarzyszące nie zostaną uszkodzone,
- zapewnienia, że działanie oczyszczalni ścieków komunalnych i obróbka osadu nie będzie utrudnione,
- zapewnienia, że zrzuty z oczyszczalni nie wpłyną niekorzystnie na środowisko, a wodom będącym odbiornikiem ścieków nie utrudnią spełnienia ich roli w zgodzie z innymi dyrektywami Wspólnoty,
- zapewnienia, że osad może być usuwany w sposób bezpieczny i właściwy ze względu na ochronę środowiska.

5.2.4. Dyrektywa Rady 99/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji

Głównym celem Dyrektywy Rady 99/13/WE jest zapobieganie lub zmniejszenie bezpośrednich i pośrednich skutków emisji lotnych związków organicznych (LZO) do środowiska, głównie do powietrza. Dyrektywa określa m.in.:

- **rodzaje działalności i instalacji, które podlegają jej wymogom jeżeli przekraczają one progi zużycia rozpuszczalników wyszczególnione w Dyrektywie,**
- **podaje definicję lotnych związków organicznych wraz ze zróżnicowaniem ich na trzy grupy w zależności od ich toksyczności,**
- **ustala ogólne normy emisji dla LZO w zależności od przynależności do danej grupy toksyczności,**
- **podaje szczegółowe dopuszczalne wartości emisji w gazach odlotowych, wartości emisji niezorganizowanych oraz całkowitych wartości emisji dopuszczalnych w podziale na rodzaje działalności i instalacji,**
- **obowiązek wykonywania ciągłych lub okresowych pomiarów emisji według odpowiednich zasad.**

Do rodzajów działalności i instalacji, które podlegają wymogom Dyrektywy zalicza się m.in.:

- **drukarstwo**, czyli rodzaj działalności polegającej na reprodukowaniu tekstu i/lub obrazów, w której z zastosowaniem nośnika obrazu, przenosi się farbę drukarską na powierzchnie dowolnego rodzaju. Obejmuje ono również techniki lakierowania, powlekania i laminowania związane z drukiem. Jednakże, Dyrektywie podlegają tylko następujące procesy składowe:
 - gorący offset rotacyjny - rodzaj działalności drukarskiej stosującej nośnik obrazu, na którym powierzchnie drukujące i nie drukujące znajdują się w tej samej płaszczyźnie, przy czym materiał, na który nanosi się druk jest podawany do maszyny z roli, w odróżnieniu od podawania arkuszy. Powierzchnia drukująca przyjmuje wodę, a tym samym odpycha farbę drukarską. Odparowanie następuje w tunelu suszarniczym, w którym nadrukowany materiał podlega schnięciu. Dyrektywie podlegają instalacje, w których zużywa się powyżej 15 Mg rozpuszczalnika/rok,

- rotograwiura publikacyjna - rodzaj działalności drukarskiej stosującej rotograwiurę do drukowania na papierze, np. czasopism, broszur, katalogów lub podobnych produktów z zastosowaniem farb drukarskich na bazie toluenu. Dyrektywie podlegają instalacje, w których zużywa się powyżej 25 Mg rozpuszczalnika/rok,
- fleksografia - rodzaj działalności drukarskiej stosującej nośnik obrazu wykonany z gumy lub z elastycznych polimerów światłoczułych, na których powierzchnie drukujące znajdują się powyżej powierzchni nie drukujących, z zastosowaniem ciekłych farb drukarskich, schnących poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Dyrektywie podlegają instalacje, w których zużywa się powyżej 15 Mg rozpuszczalnika/rok,
- rotograwiura - rodzaj działalności drukarskiej stosującej cylindryczny nośnik obrazu (walec), na którym powierzchnie drukujące znajdują się poniżej powierzchni nie drukujących, z zastosowaniem ciekłych farb drukarskich, schnących poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Wgłębienia są wypełnione farbą drukarską, zaś jej nadmiar jest zbierany z powierzchni nie drukujących, zanim powierzchnia, która ma być zadrukowana zetknie się z walcem i zbierze farbę z wgłębien. Dyrektywie podlegają instalacje, w których zużywa się powyżej 15 Mg rozpuszczalnika/rok,
- sitodruk rotacyjny - rodzaj działalności drukarskiej, w której farba drukarska jest nakładana na powierzchnię przeznaczoną do zadrukowania sposobem przetłaczania jej przez sito, które jest nośnikiem obrazu, i w którym powierzchnie drukujące (oczka) są otwarte i przepuszczają farbę, zaś powierzchnie nie drukujące (oczka wolne od obrazu) są zaślepione i farba nie przechodzi przez nie. Stosowana ciepla farba drukarska schnie tylko poprzez odparowanie. Materiał, na który nanosi się druk jest podawany do maszyny z roli, w odróżnieniu od podawania arkuszy. Dyrektywie podlegają instalacje, w których zużywa się powyżej 15 Mg rozpuszczalnika/rok, a w przypadku sitodruku rotacyjnego na tkaninie i/lub tekturze, w których zużywa się powyżej 30 Mg rozpuszczalnika/rok,
- **powlekanie**, czyli rodzaj działalności, w toku której następuje jednorazowe lub wielokrotne nałożenie ciągłej warstwy powłoki m.in. na tkaniny, włókna, powierzchnie folii i papieru. Nie obejmuje to operacji powlekania substratu technikami natrysku elektroforetycznego i chemicznego. Jeżeli działalność powlekania obejmuje operację, w toku której dowolną techniką nadrukowuje się ten sam artykuł, ową operację nadruku traktuje się jako część operacji powlekania. Jednakże, kategoria ta nie obejmuje działalności drukarskiej będącej działaniem odrębnym, lecz może ona być włączona do tej kategorii wówczas, jeśli dana działalność drukarska podlega zakresowi niniejszej Dyrektywy. Dyrektywie podlegają instalacje, w których, w przypadku powlekania tkanin i włókien, zużywa się powyżej 5 Mg rozpuszczalnika/rok.
- **czyszczenie na sucho**, czyli rodzaj działalności przemysłowej lub komercyjnej, prowadzonej z zastosowaniem rozpuszczalnika w instalacji do czyszczenia odzieży, mebli i podobnych towarów konsumenckich, za wyjątkiem ręcznego usuwania brudu i plam w przemyśle włókienniczym i odzieżowym. Dyrektywie podlegają wszystkie instalacje czyszczenia na sucho.

Dyrektywa 99/13/WE definiuje pojęcie lotnych związków organicznych w sposób następujący: „przez lotne związki organiczne rozumie się wszystkie związki organiczne, które w temperaturze 293,15 K wykazują prężność par powyżej 0,01 kPa (...)”, dzieląc je równocześnie na 3 grupy, uzależnione od ich toksyczności.

Grupa pierwsza obejmuje substancje najbardziej toksyczne, zaliczane do grup ryzyka oznaczonych symbolami R45, R46, R49, R60, R61 w Dyrektywie 67/548/EEC. Należą tu: buta-1,3-dien, benzen, 1,2-dibromoetan, dibromek etylenu, bromek etylenu, 1,2-dichloroetan, dichlorek etylenu, chlorek etylenu, chlorek winylu, chloroetylen, akrylonitryl, cyjanek winylu, octan 2-metoksyetylu, octan metyloglikolu, ester metoksyetylowy kwasu octowego, octan 2-etoksyetylu, octan etyloglikolu, ester etoksyetylowy kwasu octowego, eter chlorometylo-metylowy, chloro(metoksy)metan,

eter bis(chlorometylowy), tlenek propylenu, 1,2-epoksypropan, 2-metoksyetanol, eter monometylowy glikolu etylenowego, 2-etoksyetanol, eter monoetylowy glikolu etylenowego, tlenek etylenu, 1,4-dichloro but-2-en

Grupa druga obejmuje związki chlorowcopochodne oznaczone w Dyrektywie 67/548/EEC symbolem R40. Należą tu: chlorometan, chlorek metylu, dichlorometan, chlorek metylenu, jodek metylu, jodometan, chloroform, trichlorometan, czterochlorek węgla, tetrachlorometan, trichloroeten, trichloroetylen, tri, tetrachloroeten, tetrachloroetylen, perchloroetylen, chlorek benzylu, chloro(fenilo)metan, dichloroacetylen

Grupa trzecia III obejmuje pozostałe lotne związki organiczne

6. Standardy emisyjne w krajach UE

Materiały referencyjne BREF dla przemysłu włókienniczego nie zawierają załącznika, który omawiałby unijne standardy emisyjne dla zakładów przemysłu włókienniczego, zarówno, jak i obowiązujące w poszczególnych krajach UE. Fakt ten, podobnie jak w przypadku poprzedniego rozdziału, stanowił duże utrudnienie w opracowaniu niniejszego materiału. Wobec powyższego wykorzystano i przedstawiono tu informacje, które zdołano zebrać po przejrzaniu materiałów dostępnych na stronach internetowych Ministerstw Środowiska i Agencji Środowiska poszczególnych krajów „piętnastki”.

6.1. Standardy emisyjne obowiązujące w krajach Unii Europejskiej na mocy obowiązujących dyrektyw unijnych

Poniżej przedstawiono standardy emisyjne obowiązujące w krajach Unii Europejskiej na mocy tych z obowiązujących dyrektyw, których postanowienia i wymogi odnoszą się lub mogą się odnosić do zanieczyszczeń emitowanych do środowiska w wyniku działalności prowadzonej w zakładach przemysłu włókienniczego.

6.1.1. Dyrektywa Rady 83/513/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów kadmu

Załącznik I Dyrektywy ustala następujące wartości dopuszczalne oraz terminy ich uzyskania dla zrzutów kadmu:

Sektor przemysłu	Jednostka miary	Wartości dopuszczalne, które muszą być przestrzegane począwszy od	
		1.1.1986	1.1.1989
1. wydobycie cynku, rafinacja ołowiu i cynku, przemysł metalowy (związany z kadmem) i metali nieżelaznych	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,3 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾
2. produkcja związków kadmu	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,5 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾
	gramy kadmu odprowadzonego na kilogram kadmu wykorzystanego	0,5 ⁽²⁾	
3. produkcja barwników	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,5 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾
	gramy kadmu odprowadzonego na kilogram kadmu wykorzystanego	0,3 ⁽²⁾	
4. produkcja stabilizatorów	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,5 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾
	gramy kadmu odprowadzonego na kilogram kadmu wykorzystanego	0,5 ⁽²⁾	
5. produkcja baterii galwanicznych i akumulatorowych	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,5 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾
	gramy kadmu odprowadzonego na kilogram kadmu wykorzystanego	1,5 ⁽²⁾	
6. powlekanie elektrolityczne	miligramy kadmu na litr zrzutu	0,5 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾

	gramy kadmu odprowadzonego na kilogram kadmu wykorzystanego	0,3 ⁽²⁾	
7. produkcja kwasu fosforowego i/lub nawozów fosforowych z fosforatów		nie ustalono	nie ustalono

(1) miesięczne, ważone w stosunku do przepływu, średnie stężenie sumarycznego kadmu

(2) średnia miesięczna

Równocześnie załącznik stanowi, że wartości dopuszczalne dla sektorów przemysłu nie wymienionych w tej tabeli będą, w miarę potrzeby, ustalone przez Radę w terminie późniejszym. Do tego czasu państwa członkowskie ustalą oddzielnie normy emisji dla zrzutów kadmu zgodnie z Dyrektywą 76/464/EWG. Normy te muszą uwzględniać najlepsze dostępne środki techniczne i nie mogą być mniej rygorystyczne niż najbliższe porównywalne wartości dopuszczalne w niniejszym załączniku.

6.1.2. Dyrektywa Rady 84/491/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów sześcioclorocykloheksanu

Załącznik I Dyrektywy ustala następujące wartości dopuszczalne oraz terminy ich uzyskania dla zrzutów HCH:

Sektor przemysłu	Jednostka miary	Wartości dopuszczalne ⁽¹⁾ , które muszą być przestrzegane począwszy od	
		kwietnia 1986	1.10.1988
1. zakład produkcji HCH	gramy HCH na tonę wyprodukowanego HCH ⁽²⁾	3	2
	miligramy HCH na litr zrzutu ścieków ⁽³⁾	3	2
2. zakład ekstrakcji lindanu	gramy HCH na tonę wyprodukowanego HCH ⁽²⁾	15	4
	miligramy HCH na litr zrzutu ścieków ⁽³⁾	8	2
3. zakład produkcji HCH i ekstrakcji lindanu	gramy HCH na tonę wyprodukowanego HCH ⁽²⁾	16	5
	miligramy HCH na litr zrzutu ścieków ⁽³⁾	6	2

(1) wartości obowiązujące dla całkowitej ilości HCH obecnego we wszystkich zrzutach wody zawierającej HCH pochodzący z terenu zakładu przemysłowego

(2) wartości dopuszczalne według masy (średnia miesięczna)

(3) wartości dopuszczalne według stężenia (miesięczne, ważone w stosunku do przepływu, średnie stężenia HCH)

Załącznik stanowi, że wartości dopuszczalne w niniejszej tabeli obejmują wszystkie zrzuty wynikające z konfekcjonowania lindanu w tym samym zakładzie. Mówi również, że w razie potrzeby Rada ustali w terminie późniejszym wartości dopuszczalne i stosowne działania dla sektorów przemysłu stosujących HCH, które nie są wymienione w tej tabeli, a w szczególności dla zakładów konfekcjonowania lindanu, produkujących środki ochrony roślin, drewna i kabli. Do tego czasu państwa członkowskie ustalą niezależne normy emisji dla zrzutów z takich zakładów, biorąc pod uwagę najlepsze dostępne środki techniczne.

6.1.3. Dyrektywa Rady 86/280/EWG w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do Dyrektywy 76/464/EWG

Załącznik II Dyrektywy ustala dopuszczalne wartości emisji dla następujących zanieczyszczeń: czterochloru węgla, DDT, pięcioclorofenolu, aldryny, dieldryny, endryny i izodryny, sześcioclorobenzenu, sześcioclorobutadienu, chloroformu, 1,2-dwuchloroetanu, trójchloroetyleny, nadchloroetyleny oraz trójchlorobenzenu.

Podobnie jak w przypadku dwóch omówionych powyżej Dyrektyw, normy emisyjne podane w części A Załącznika II dla w/w zanieczyszczeń nie dotyczą sektora włókienniczego.

Jednak, zgodnie z Załącznikiem I A wartości dopuszczalne dla zakładów przemysłowych odprowadzających w/w substancje niebezpieczne, zostaną, tam gdzie to konieczne, określone przez Radę w terminie późniejszym. Do tego czasu państwa członkowskie ustalą niezależnie, zgodnie z Dyrektywą 76/464/EWG, normy emisji dla zrzutów takich substancji. Normy te muszą uwzględniać najlepsze dostępne środki techniczne i muszą być nie mniej rygorystyczne, niż najbliższe porównywalne wartości dopuszczalne podane w części A Załącznika II niniejszej Dyrektywy.

6.1.4. Dyrektywa Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych

Załącznik I Dyrektywy podaje wymagania wobec ścieków odprowadzanych z oczyszczalni komunalnych. W charakterze wymagań stosuje się wielkość stężenia, bądź stopień redukcji.

Nazwa wskaźnika	Stężenie	Minimalny procent redukcji ⁽¹⁾	Referencyjna metoda pomiaru
BZT ₅ przy 20°C, bez nityfikacji	25 mg/l O ₂	70 – 90 40 ⁽²⁾	zhomogenizowana, nie sączona, nie dekantowana próbka oznaczenie tlenu rozpuszczonego przed i po 5-dniowej inkubacji przy 20°C ± 1°C w całkowitej ciemności; dodatek inhibitora nityfikacji
ChZT	125 mg/l O ₂	75	zhomogenizowana, nie sączona, nie dekantowana próbka; dwuchromian potasu
Zawiesina całkowita	35 mg/l ⁽³⁾ 35 mg/l ⁽²⁾ (więcej niż 10 000 RLM) 60 mg/l ⁽²⁾ (2 000 – 10 000 RLM)	90 ⁽³⁾ 90 ⁽²⁾ (więcej niż 10 000 RLM) 70 ⁽²⁾ (2 000 – 10 000 RLM)	- sączenie reprezentatywnej próbki przez sączek membranowy 0,45 µm; suszenie w 105°C i ważenie - wirowanie reprezentatywnej próbki (przez co najmniej 5 min. ze średnim przyspieszeniem 2800 do 3200 g); suszenie w 105°C i ważenie

RLM – równoważna liczba mieszkańców

(1) redukcja w stosunku do ładunku zanieczyszczeń w ściekach

(2) dla zrzutu ścieków do wód w strefach wysokogórskich (powyżej 1500 m n.p.m.)

(3) ten wymóg jest optymalny

Analizy dotyczące zrzutu z lagun powinny być przeprowadzone na próbkach sączonych, jednak stężenie zawiesiny całkowitej w próbkach nie sączonych nie może przekraczać 150 mg/l.

Załącznik I podaje również wymagania wobec ścieków odprowadzanych z oczyszczalni komunalnych do odbiorników wrażliwych, podlegających eutrofizacji. Dopuszcza się stosowanie jednego lub obu podanych wskaźników w zależności od lokalnych warunków. W charakterze wymagań stosuje się bądź wielkości stężeń, bądź stopień redukcji.

Nazwa wskaźnika	Stężenie	Minimalny procent redukcji ⁽¹⁾	Referencyjna metoda pomiaru
Fosfor całkowity	2 mg P/l (10 000 – 100 000 RLM) 1 mg P/l (więcej niż 100 000 RLM)	80	spektrofotometria absorpcji molekularnej
Azot całkowity	15 mg N/l (10 000 – 100 000 RLM) 10 mg N/l (więcej niż 100 000 RLM)	70 - 80	spektrofotometria absorpcji molekularnej

(1) redukcja w stosunku do ładunku zanieczyszczeń w dopływie

6.1.5. Dyrektywa Rady 99/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji

Dyrektywa 99/13/WE, w zależności od przynależności do danej grupy toksyczności, ustala następujące ogólne normy emisji dla lotnych związków organicznych (LZO) (grupy oraz zaliczane do nich lotne związki organiczne omówiono szczegółowo w rozdziale 5.2.4.:

- normę emisji wynoszącą 2 mg/Nm³. Norma ta obowiązuje dla substancji zaliczanych do grup ryzyka oznaczonych w Dyrektywie 67/548/EEC symbolami: R45, R46, R49, R60, oraz R61, jeżeli emisja sumy masy tych związków jest większa lub równa 10 g/h. Norma emisji dotyczy sumy masy poszczególnych związków uznawanych za toksyczne. Substancje te powinny być możliwie szybko zastąpione preparatami mniej szkodliwymi dla zdrowia,
- normę emisji wynoszącą 20 mg/Nm³. Norma ta obowiązuje dla chlorowcopochodnych oznaczonych w Dyrektywie 67/548/EEC symbolem R40, jeżeli emisja sumy masy tych związków jest większa lub równa 100 g/h. Również w tym przypadku norma emisji dotyczy sumy masy poszczególnych związków uznawanych za toksyczne,
- normy emisji wynoszące: 50 mg C/Nm³ przy zastosowaniu dopalania oraz 150 mg C/Nm³ w przypadku zastosowania innych technik oczyszczania gazów. Normy te obowiązują dla pozostałych (nie zaliczonych do poprzednich dwóch grup) lotnych związków organicznych.

Załącznik IIA Dyrektywy podaje szczegółowe dopuszczalne wartości emisji w gazach odlotowych, wartości emisji niezorganizowanych oraz całkowitych wartości emisji dopuszczalnych w podziale na rodzaje działalności i instalacji objętych postanowieniami Dyrektywy. W rozdziale 5.2.4. szczegółowo scharakteryzowano te z rodzajów działalności i instalacji, które obejmują lub mogą obejmować operacje produkcyjne przemysłu włókienniczego (drukarstwo, powlekanie oraz czyszczenie na sucho). Szczegółowe dopuszczalne wartości emisji dla tych procesów podano poniżej.

	Rodzaj działalności (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Wartości progowe (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Dopuszczalne wartości emisji w gazach odlotowych (mg C/Nm ³)	Emisje niezorganizowane (procent wsadu rozpuszczalnika)		Wartości całkowitej emisji dopuszczalnej		Postanowienia specjalne
				instalacje		instalacje		
				nowe	istniejące	nowe	istniejące	
1	Gorący offset rotacyjny (> 15)	15-25 > 25	100 20	30 ⁽¹⁾ 30 ⁽¹⁾				⁽¹⁾ Pozostałości rozpuszczalnika w

	Rodzaj działalności (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Wartości progowe (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Dopuszczalne wartości emisji w gazach odlotowych (mg C/Nm ³)	Emisje niezorganizowane (procent wsadu rozpuszczalnika)		Wartości całkowitej emisji dopuszczalnej		Postanowienia specjalne
				instalacje		instalacje		
				nowe	istniejące	nowe	istniejące	
								wykończonym produkcie nie traktuje się jako emisji niezorganizowanych
3	Inne maszyny rotograwiurkowe, fleksograficzne, sitodruku rotacyjnego, laminujące lub lakiernicze (> 15), sitodruku rotacyjnego na tkaninie i/lub tekturze (>30)	15-25 >25 >30 ⁽¹⁾	100 100 100	25 20 20				⁽¹⁾ Próg dla drukowania techniką sitodruku rotacyjnego na tkaninach i kartonie
8	Inne rodzaje powlekania, w tym powlekanie, metalu, tworzyw sztucznych, tkanin ⁽⁵⁾ , włókien, folii i papieru (> 5)	5-15 > 15	100 ⁽¹⁾⁽⁴⁾ 50/75 (2) (3) (4)	20 ⁽⁴⁾ 20 ⁽⁴⁾				⁽¹⁾ Wartość dopuszczalna stosuje się do nakładania powłok i procesów suszenia prowadzonych w warunkach ograniczonych. ⁽²⁾ Pierwsza dopuszczalna wartość emisji stosuje się do procesów suszenia, druga - do nakładania powłok. ⁽³⁾ W przypadku instalacji do powlekania tkanin, które stosują techniki pozwalające na wtórne wykorzystanie odzyskanych rozpuszczalników, wartość dopuszczalna stosowana do procesów nakładania powłok i suszenia razem wziętych wynosi 150. ⁽⁴⁾ Czynności powlekania, które nie mogą być stosowane w warunkach ograniczonych (takie jak budowa okrętów, malowanie samolotów) mogą zostać wyłączone spod tych wartości, zgodnie z Artykułem 5(3)(b). ⁽⁵⁾ Sitodruk rotacyjny na tkaninach mieści się w rodzaju działalności nr 3.
11	Czyszczenie na sucho					20 g/kg (1) (2) (3)		⁽¹⁾ Wyrażone w masie rozpuszczalnika emitowanego na

Rodzaj działalności (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Wartości progowe (progi zużycia rozpuszczalnika w tonach na rok)	Dopuszczalne wartości emisji w gazach odlotowych (mg C/Nm ³)	Emisje niezorganizowane (procent wsadu rozpuszczalnika)		Wartości całkowitej emisji dopuszczalnej		Postanowienia specjalne
			instalacje		instalacje		
			nowe	istniejące	nowe	istniejące	
							kilogram czystego i suchego produktu. ⁽²⁾ Do tego sektora nie stosuje się wartość dopuszczalna z Artykułu 5(8). ⁽³⁾ Następujące wyłączenie stosuje się tylko do Grecji: dopuszczalna wartość emisji ogólnej nie stosuje się, przez okres 12 lat od daty wejścia w życie niniejszej Dyrektywy, w stosunku do istniejących instalacji położonych w obszarach oddalonych i/lub na wyspach o zaludnieniu powyżej 2.000 stałych mieszkańców tam, gdzie zastosowanie wyposażenia zaawansowanego technologicznie nie jest zasadne ze względów ekonomicznych.

6.2. Standardy emisyjne krajowe

6.2.1. Niemcy

Powietrze

W Niemczech, ogólnym administracyjnym przepisem, który precyzuje wymogi dla instalacji starających się o pozwolenie jest TA Luft. Podaje on wartości standardów emisyjnych dla wszystkich zanieczyszczeń powietrza oraz strukturalne i eksploatacyjne wymogi dla opracowania standardów emisji niezorganizowanych. Poniżej przedstawiono ogólne wymogi kontroli emisji podawane przez TA Luft oraz wymogi dla związków organicznych.

Emitowane zanieczyszczenie	Klasa	Substancje	Uwagi	Próg przepływu masowego g/h	Stężenie dopuszczalne ⁽¹⁾ mg/m ³
Pył całkowity	-			<=500	150
				>=500	50
Nieorganiczne zanieczyszczenia pyłowe	I	Hg, Cd, Tl	suma substancji	>=1	0,2
	II	As, Co, Ni, Te, Se	suma substancji	>=5	1
	III	np. Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn i substancje silnie kancerogenne	suma substancji	>=25	5
	I + II		suma substancji		1
	I + III, II + III		suma substancji		5
Nieorganiczne zanieczyszczenia gazowe lub pary	I	np. AsH ₃	na substancję	>=10	1
	II	np. HF, Cl ₂ , H ₂ S	na substancję	>=50	5
	III	np. związki chloru jako HCl	na substancję	>=300	30
	IV	np. SO ₂ + SO ₃ jako SO ₂ ; NO + NO ₂ jako NO ₂	na substancję	>=5000	50
Związki organiczne	I	np. chlorometan	suma substancji	>=100	20
	II	np. chlorobenzen	suma substancji	>=2000	100
	III	np. alkiloalkohole	suma substancji	>=3000	150
Kancerogeny	I	np. Cd ⁽²⁾ , AS ⁽²⁾ , azbest, benzo(a)piren	suma substancji	>=0,5	0,1
	II	np. Ni, chrom IV	suma substancji	>=5	1
	III	np. akrylonitryl, benzen	suma substancji	>=25	5

Wody

Wodna Ustawa Federalna (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) odnosi się do ścieków pochodzących z różnych procesów przemysłowych. Załącznik 38 tejże Ustawy, który dotyczy produkcji oraz wykończania tekstyliów został w całości przytoczony poniżej.

Załącznik 38 **Produkcja tekstyliów, wykończanie tekstyliów**

A Zakres zastosowania

(1) Aneks dotyczy ścieków, których obciążenie szkodliwymi substancjami jest zasadniczo następstwem rzemieślniczej i przemysłowej obróbki, przetwarzania surowców przedziałniczych i przędzy jak też wykończania.

(2) Aneks ten nie dotyczy ścieków pochodzących z:

1. prania surowej wełny,
2. zakresu fotografii i galwanizacji (np. sporządzanie szablonów i cylindrów drukowych),
3. czyszczenia chemicznego tkanin przy użyciu rozpuszczalników zawierających substancje chlorowcopochodne zgodnie z Drugim Rozporządzeniem dotyczącym wprowadzenia w życie Federalnej Ustawy o Ochronie przed Imisjami (Bundes-Immissionsschutzgesetzes) z 10 grudnia 1990 (Dz. U. I S. 2694),
4. uzdatniania wód przemysłowych i z bezpośrednich systemów chłodniczych.

(3) Jeśli chodzi o zrzuty ścieków mniejsze niż 5m³ na dzień, to stosuje się jedynie część B oraz wymagania odnośnie ChZT, zgodnie z częścią C niniejszego aneksu.

B Wymagania ogólne

Ilość szkodliwych substancji należy zredukować na tyle, na ile jest to możliwe, po zbadaniu stosunków wodnych w każdym konkretnym przypadku oraz poprzez zastosowanie następujących działań:

1. uzdatnienia i ponownego zastosowania wody płuczącej z drukowania, która to woda używana jest do mycia pokryw drukarskich jak też przy czyszczeniu urządzeń drukarskich (szablonów, walców, zbiorników na farbę drukarską, kubłów, itd.),
2. rezygnacji z klejonek syntetycznych, które po 7 dniach nie osiągają 80% redukcji rozpuszczonego węgla organicznego, zgodnie z numerem 408 załącznika „metody analityczne i pomiarowe”,
3. rezygnacji z organicznych dodatków kompleksujących, które po 28 dniach nie osiągają 80% rozpuszczonego węgla organicznego, zgodnie z numerem 406 załącznika „metody analityczne i pomiarowe”. Wyjątek stanowią fosforany, poliakrylany i kopolimery kwasu maleinowego stosowane przy wykończaniu wyrobów.
4. rezygnacji ze środków powierzchniowo czynnych, które po 7 dniach nie osiągają 80% redukcji rozpuszczonego węgla organicznego, zgodnie z numerem 408 załącznika „metody analityczne i pomiarowe”. Chodzi tu o środki powierzchniowo czynne o właściwościach myjących i zwilżających, które w stężeniu 0,5% i w temperaturze 20 °C obniżają napięcie powierzchniowe destylowanej wody do 0,045 N/m, lub niżej.
5. rezygnacji z chlorowej wstępnej obróbki ciśnieniowej wełny i mieszanych substratów wełnianych.
6. rezygnacji ze stosowania APEO z wyjątkiem dyspersji polimerowych, które są nanoszone na faktury płaszczyznowe i pozostają tam w ilości do 99%.
7. minimalizację ilości, gromadzenie oraz ponowne stosowanie:
 - 7.1 syntetycznych klejonek pochodzących z procesów odklejania,
 - 7.2 resztek kąpieli napawających barwiarskich,
 - 7.3 resztek kąpieli napawających apreterskich,
 - 7.4 resztek kąpieli z nanoszenia powłok i laminowania,
 - 7.5 resztek kąpieli pochodzących z nanoszenia powłok na spodnią część tekstylnych wykładzin podłogowych i innych faktur płaszczyznowych,
 - 7.6 resztek barwników drukarskich w postaci pasty.
8. obróbki wymienionych w punkcie 7 cząstkowych strumieni ścieków, o ile nie jest możliwe ich ponowne zastosowanie, przy pomocy metod, dla których zagwarantowana jest przynajmniej 80% redukcja ChZT lub OWO, lub - w przypadku resztek kąpieli barwiarskich napawających i resztek barwników drukarskich w postaci pasty - przynajmniej 95% redukcja.

Dowody na to, że ogólne wymogi są zachowywane należy dostarczyć do katastru ścieków.

C Wymagania odnośnie ścieków w punkcie ich zrzutu

(1) Ściekom w punkcie ich zrzutu do środowiska wodnego stawia się następujące wymagania:

	Kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	
ChZT	160	mg/l
BZT ₅	25	mg/l

Fosfor ogólny	2	mg/l
Azot amonowy (NH ₄ - N)	10	mg/l
Azot ogólny, jako suma azotu amonowego, azotynowego i azotanowego	20	mg/l
Siarczyny	1	mg/l
Wskaźnik toksyczności dla ryb	2	G _F
Barwienie: współczynnik absorpcji widmowej przy 436 nm (zakres żółcieni)	7	m ⁻¹
525 nm (zakres czerwieni)	5	m ⁻¹
620 nm (zakres koloru niebieskiego)	3	m ⁻¹

Wymagania odnośnie azotu amonowego i azotu ogólnego obowiązują dla ścieków o temperaturze 12°C i przy wyższym obciążeniu reaktora biologicznego oczyszczalni.

(2) Wymagania odnośnie fosforu ogólnego nie obowiązują jeżeli chodzi o ścieki pochodzące z zastosowania organicznych związków fosforu do wykończeń przeciwpalnych.

D Wymagania odnośnie ścieków przed zmieszaniem

(1) Ściekom przed ich zmieszaniem z innymi ściekami stawia się następujące wymagania:

	Kwalifikowana próbka losowa albo 2 godzinna próbka mieszana mg/l
AOX	0,5
Siarczki	1
Chrom, łącznie	0,5
Miedź	0,5
Nikiel	0,5
Cynk	2
Cyna	2

Wymagania odnośnie AOX dotyczą próbki losowej.

(2) Ścieki z powyższych obszarów nie mogą zawierać większych ilości substancji szkodliwych, niż ilości, które wynikają z następujących wielkości: stężenia oraz objętościowego strumienia ścieków, wyprowadzonych z operacji wymienionych w części B:

	chrom, łącznie mg/l	miedź mg/l	nikiel mg/l
Resztki kąpieli barwiarznych napawających	0,5	0,5	0,5
Kąpiele barwiarzkie z ponad 3% udziałem wybarwień metodą wyciągową (okresową) i zawierające poniżej 70% utrwaleń	0,5	0,5	0,5
Resztki barwników drukarskich w postaci pasty, ponownie nie wykorzystane	0,5	0,5	0,5

Dowody na to, że w/w wymogi są zachowywane należy dostarczyć do katastru ścieków.

(4) Przy ciągłej wstępnej obróbce dzianin z włókien syntetycznych albo z włókien mieszanych z przewagą włókien syntetycznych łączne stężenie węglowodorów w ściekach winno wynosić 20 mg/l.

E Wymagania dotyczące ścieków w miejscu ich powstawania

(1) Ścieki nie powinny zawierać:

1. organicznego nośnika na bazie chloru (przyspieszacza farbowania),
2. środków wybielających wydzielających chlor, z wyjątkiem chlorynu sodowego,
3. wolnego chloru pochodzącego ze stosowania chlorynu sodowego,

4. *arsenu, rtęci i ich związków jak też związków organicznych na bazie cyny stosowanych jako środki konserwujące,*
 5. *APEO pochodzących ze środków myjących i czyszczących,*
 6. *związków chromu VI stosowanych jako środki utleniające w przypadku barwników siarkowych i kadziowych,*
 7. *EDTA, DTPA i fosforanów stosowanych jako zmiękczacze wody użytkowej,*
 8. *nie zużytych resztek związków chemicznych, farb i włókienniczych środków pomocniczych,*
 9. *resztek barwników drukarskich (w postaci pasty) pozostających w urządzeniach drukarskich podczas drukowania.*
- (2) Ścieki powinny zawierać tylko te rozpuszczalniki chlorowcopochodne, które zgodnie z Drugim Rozporządzeniem dotyczącym wprowadzenia w życie Federalnej Ustawy o Ochronie przed Imisjami (Bundes-Immissionsschutzgesetzes) z dnia 10 grudnia 1990 (Dz.U. I S. 2694) mogą być stosowane w czyszczeniu chemicznym. Będzie się uważać, że wymóg ten jest spełniony wówczas, gdy będzie przedstawiony dowód, że stosowane są jedynie dopuszczone substancje chlorowcopochodne.
- (3) Stężenie chromu VI w ściekach nie może przekraczać wielkości 0,1mg/l w próbce losowej. § 6 ustęp 1 nie ma zastosowania.
- (4) Dowodem na to, że wymagania zgodnie z ustępem 1 zostały spełnione, może być to, że zastosowane materiały eksploatacyjne i pomocnicze są wykazane w książce zakładowej i że zgodnie z danymi pochodzącymi od producenta nie zawierają one żadnych substancji względnie grup substancji wymienionych w ustępie 1.

F Wymagania odnośnie zakładów istniejących

W przypadku zrzutów ścieków z zakładów istniejących, które 1 czerwca 2000 były zgodnie z prawem eksploatowane albo zgodnie z prawem rozpoczęła się ich budowa obowiązują następujące, odbiegające od dotychczasowej normy wymogi:

1. *Wymogi, zgodne z częścią D ustęp 2, odnoszące się do kąpieli barwarskich z ponad 3% udziałem wybarwień metodą wyciągową (okresową) i zawierających poniżej 70% utrwaleń, jak też zgodne z częścią E ustęp 1, nr 9 nie stosują się.*
2. *Dla wskaźnika AOX obowiązuje wartość 1 mg/l w próbce losowej, w odróżnieniu od normy wyrażonej w części D ustęp 1.*
3. *Dla miedzi obowiązuje wartość 1 mg/l w odróżnieniu od normy wyrażonej w części D ustęp 1 i 2.*

6.2.2. Wielka Brytania

Powietrze

Wartości standardów zanieczyszczeń w powietrzu dla dwutlenku azotu, dwutlenku siarki i pyłu zawieszonego podaje w Anglii *Statutory Instrument 1989 Nr 317, Czyste powietrze. Standardy Jakości Powietrza*. Anglia nie posiada standardów emisji ani wytycznych, które odnosiłyby się do przemysłu włókienniczego. Regulacja wielkości emisji z zakładów przemysłowych opiera się na zasadzie, iż emisja żadnego zanieczyszczenia z jakiegokolwiek procesu produkcyjnego nie powinna naruszać standardów jakości powietrza poza granicą zakładu.

Wody

Standardy emisji w Wielkiej Brytanii dla sektora włókienniczego pochodzą z Poradnika Technicznego (*ang. Technical Guidance Notes*) Agencji Środowiska (Anglii i Walii). Przypisy te identyfikują najlepsze dostępne techniki dla zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń oraz efekt środowiskowy możliwy do osiągnięcia po ich zastosowaniu do nowego procesu. Wzorcowe emisje do wód dla sektora włókienniczego związane z najlepszymi dostępnymi technikami, obowiązujące w Anglii podano poniżej:

Substancja	Poziom emisji (mg/l)
Całkowity olej węglowodorowy (metoda IR)	n.o.
BZT ₅ (w 20 °C, bez nitryfikacji)	5 – 20
ChZT (2 godz.)	25
Zawiesina	10 – 30
Kadm i jego związki wyrażone jako Cd	0,01
Rtęć i jej związki wyrażone jako Hg	0,005
Barwa (w zakresie 400 do 800 nm)	<0,1

Emisje wzorcowe zasadniczo odnoszą się do zrzutów ścieków do rzek. Dla zrzutów do estuariów powinny zostać użyte wyższe wartości niż te podane powyżej, oparte głównie na charakterystyce miejsca zrzutu.

7. Najlepsze dostępne techniki (BAT) rekomendowane przez Radę Unii Europejskiej do stosowania w przemyśle włókienniczym. Graniczne wielkości emisyjne proponowane przez Komisję Europejską

7.1. Wprowadzenie

Na XVI wspólnym spotkaniu Komisji Oslo-Paryż, które odbyło się w Karlskronie w dniach 13-17.06.1994, w ramach Konwencji Oslo-Paryż dotyczącej Ochrony Mórz przed Zanieczyszczeniami, zdefiniowano zalecenia PARCOM 94/5 dotyczące Najlepszych Dostępnych Technologii (Best Available Technology – BAT) i Najlepszych Praktyk dla Środowiska w odniesieniu do procesów obróbki mokrej w przemyśle włókienniczym (Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry – BEP).

W 1996 r. Rada Unii Europejskiej (Council of EU) przyjęła i zatwierdziła Dyrektywę Rady 96/61 dotyczącą zintegrowanego systemu kontroli zapobiegania zanieczyszczeniom (Integrated Pollution Prevention Control). Dokument referencyjny dotyczący BAT dla przemysłu włókienniczego zawiera informacje zgodnie z Art. 16(2) Dyrektywy Rady 96/61.

Jednym z wymagań Dyrektyw jest to, aby stosowane były przyjazne dla środowiska, najlepsze dostępne techniki i technologie (BAT). We wszystkich krajach europejskich, które są członkami Unii, zakończono prace w celu zidentyfikowania takich najlepszych dostępnych technologii w ramach przemysłu włókienniczego.

Włókiennicze procesy technologiczne są zbiorem wysoce zróżnicowanych technik i operacji jednostkowych. BAT i BEP dla przemysłu włókienniczego stanowi zestaw działań – czynności, zmierzających do zmniejszenia ujemnego oddziaływania włókienniczych procesów technologicznych na środowisko naturalne.

Przemysł włókienniczy jest przemysłem, w którym realizowane cykle produkcyjne są najdłuższe i najbardziej skomplikowane. Niewątpliwie jest

to najbardziej podzielona i zróżnicowana gałąź przemysłu. W większości przypadków produkcja wyrobów włókienniczych jest umiejscowiona w małych i średnich przedsiębiorstwach. W Europie wiodącymi producentami wyrobów włókienniczych są Włochy, Niemcy, Wielka Brytania, Francja i Hiszpania. Kraje te razem wytwarzają ponad 80% wyrobów włókienniczych w Unii Europejskiej. Belgia, Francja, Niemcy i Wielka Brytania są głównymi producentami dywanów w Europie. W 2000r produkcja z przemysłu włókienniczego i odzieżowego w Europie stanowiła 3,4% produkcji wszystkich gałęzi przemysłu w krajach UE. Przemysł włókienniczy składa się z wielu sektorów począwszy od produkcji surowców poprzez półprodukty (przędze, tkaniny, dzianiny) aż do produktów końcowych, takich jak: dywany, odzież, włókiennicze wyroby techniczne, tekstylia dla domu i obiektów użyteczności publicznej.

Analiza stosowanych technik i związanych z nimi wskaźników emisji i/lub zużycia środków chemicznych powinna uwzględniać systematyczny proces składający się z następujących etapów:

- Identyfikacja podstawowych źródeł oddziaływania na środowisko w poszczególnych branżach.
- Ocena stosowanych technik w największym stopniu przyczyniających się do powstawania zidentyfikowanych zagrożeń.
- Rozpoznanie i ustalenie najbardziej bezpiecznych dla środowiska poziomów emisji, biorąc pod uwagę dostępne dane w UE i świecie.
- Ocena warunków, w jakich wyznaczone poziomy emisji są możliwe do osiągnięcia, uwzględniając: koszty, uzyskiwane efekty, podstawowe trudności związane z wprowadzaniem wybranych technik.

Techniki i poziomy emisji i/lub zużycia związane z BAT zostały tak przedstawione, aby mogły reprezentować cały sektor, chociaż w wielu przypadkach dotyczą pojedynczych instalacji. Przedstawione poziomy emisji należy rozumieć jako wartości reprezentujące stan środowiska po zastosowaniu przewidzianych technik z uwzględnieniem równowagi kosztów przedsięwzięcia. Nie należy interpretować tych poziomów jako limitów, czy wartości granicznych.

Pojęcie „poziomy związane z BAT” przy opisie określonych technik należy rozumieć jako „osiągalny poziom”, „możliwy do osiągnięcia” stosując konkretne rozwiązania techniczne lub kombinacje różnych rozwiązań - możliwy do osiągnięcia w określonym przedziale czasowym, na dobrze utrzymanej i sprawnej instalacji.

Najlepsze dostępne techniki (BAT) są punktem odniesienia do oceny istniejących rozwiązań technicznych lub powinny stanowić wytyczne przy podejmowaniu decyzji o zakupie nowych urządzeń. Projektowanie nowych instalacji powinno uwzględniać możliwość

osiągnięcia założonych w BAT poziomów emisji lub jeszcze niższych wartości. Istniejące instalacje technologiczne powinny być modernizowane w tym kierunku, aby możliwe było uzyskanie poziomów zalecanych w BAT lub lepszych.

Dokumenty zawierające BAT, chociaż nie są formalnymi normami, to jednak należy je uznać za zalecane do stosowania w przemyśle, dla organów władzy i społeczeństwa.

Odpowiednie graniczne wartości dla każdego specyficznego przypadku powinny być ustalone uwzględniając założenia Dyrektywy IPPC i konkretne uwarunkowania.

7.2. Omówienie technik i technologii uznanych za BAT w przemyśle włókienniczym

Przemysł włókienniczy jest podzielonym i niejednorodnym sektorem, składającym się z wielu podsektorów. Rodzaj zanieczyszczeń generowanych w tym przemyśle zależy od wyposażenia zakładu, stosowanego procesu i typu przerabianych włókien. Niezależnie od skomplikowania problemu, możliwe jest zdefiniowanie wielu technik do stosowania jako BAT dla wszystkich typów zastosowań w tym przemyśle.

Rekomendacje dotyczące BAT i BEP zawarte w PARCOM 94/5 odnoszą się tylko do procesów obróbki w środowisku wodnym realizowanych w przemyśle włókienniczym w następujących sektorach: pranie włókien wełny, procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych oraz produkcja dywanów.

7.2.1. Odmierzanie i dystrybucja chemikaliów

Najlepszą z możliwych technik /BAT/ jest instalowanie systemów odmierzania i dozowania chemikaliów, które umożliwiają dokładne dozowanie odpowiednich ilości środków pomocniczych i dostarczają je bezpośrednio, za pomocą instalacji rurowej, do różnych urządzeń, w których realizowany jest proces. Woda stosowana do czyszczenia instalacji dozującej /pojemników i rur/ uwzględniana jest w całej objętości przygotowywanej kąpieli. Mogą być stosowane systemy do dozowania indywidualnych chemikaliów, wówczas nie ma potrzeby każdorazowego czyszczenia instalacji.

7.2.2. Wybór i użycie środków chemicznych

Należy dążyć do ciągłego przeglądu stosowanych recept, jakości i ilości stosowanych środków chemicznych. W celu minimalizacji i optymalizacji użycia środków chemicznych, tam gdzie jest to możliwe, należy postępować zgodnie z przedstawionymi poniżej zasadami.

- rozważenie konieczności stosowania danego typu środka pomocniczego,
- zmniejszenie ilości stosowania środków (ten krok nie powinien być brany pod uwagę, jeśli środek jest uznany za niebezpieczny, chyba że jego zastąpienie nie jest możliwe),

- zastępowanie środków chemicznych produktami o wyższym stopniu biodegradacji/bioeliminacji, niższej toksyczności dla człowieka i środowiska, o niższej emisji do powietrza i zapachu (ten krok nie powinien być brany pod uwagę, jeśli środek jest uznany za bezpieczny dla środowiska).

W odniesieniu do poszczególnych grup środków pomocniczych należy stosować wytyczne:

BAT w odniesieniu do środków powierzchniowo czynnych zaleca:

- zastępowanie oksyetylenowanych alkilofenoli i innych niebezpiecznych środków powierzchniowo czynnych, substancjami biodegradowalnymi lub bioeliminowalnymi w oczyszczalniach ścieków, nie tworzącymi metabolitów.

BAT w odniesieniu do środków kompleksotwórczych zaleca:

Unikanie lub zredukowanie ilości stosowanych środków kompleksotwórczych w procesach obróbki wstępnej i barwienia poprzez:

- zmiękczenie wody celem usunięcia żelaza i kationów ziem alkalicznych,
- usuwanie metalowych zanieczyszczeń z wyrobu przed procesem bielienia, stosując magnetyczne detektory na liniach ciągłych,
- stosowanie kwaśnej demineralizacji lub nieszkodliwych środków redukcyjnych/ekstrakcyjnych w połączeniu z magnetycznym usuwaniem elementów metalowych tam gdzie wyrób jest silnie zabrudzony.
- stosowanie nadtlenu wodoru w optymalnych i kontrolowanych warunkach.
- stosowanie środków kompleksotwórczych biodegradowalnych lub bioeliminowalnych.

BAT w odniesieniu do środków antypiennych zaleca:

Unikanie lub zmniejszanie stosowania tych produktów poprzez:

- stosowanie urządzeń z wewnętrznymi elementami powleczonymi teflonem,
- stosowanie urządzeń dyszowych do tworzenia aerozolu z mniejszym udziałem kąpieli, tam gdzie wyrób włókienniczy nie powoduje dostatecznego ruchu kąpieli.

Proponuje się dobór środków antypiennych nie zawierających olei mineralnych i charakteryzujących się wysokim stopniem biodegradowalności.

7.2.3. Selekcja surowców włókienniczych

Obecnie, często surowe wyroby włókiennicze nie opatrzone są dostateczną informacją od dostawców o ilości i jakości środków nanoszonych na włókna, takich jak: preparacje, pestycydy, oleje dziewiarskie. Wiedza o

właściwościach tych związków jest bardzo ważna ze względu na możliwość kontroli oddziaływania tych środków na środowisko naturalne.

Zaleca się, aby po każdym etapie produkcji, od pierwszego do ostatniego, wyrób posiadał oznaczenie określające, rodzaj stosowanych preparacji i chemicznych środków pomocniczych. Tabela 4.1 wskazuje priorytety wyboru surowca włókienniczego.

Tabela 7.1

Zalecenia BAT odnośnie wyboru surowców włókienniczych

Surowiec	<u>Zalecenia zgodnie z BAT</u>
Włókna sztuczne	Wybór materiałów, do produkcji których stosowano preparacje biodegradowalne/bioeliminowalne o niskiej emisji
Bawełna	Wybór wyrobów, w których osnowa klejona była wysokowydajnymi klejonkami o wysokim stopniu bioeliminacji. Wykorzystywać dostępne informacje w celu uniknięcia przerobu materiałów zanieczyszczonych najbardziej niebezpiecznymi środkami (np. PCP)
Wetna	Wykorzystując dostępne informacje na temat zawartości pestycydów na wełnie, unikać przerobu włókien zawierających najbardziej niebezpieczne pestycydy. Preferować zakup wełny zawierającej mniejsze ilości pestycydów. W przypadku braku informacji, próbki surowca powinno poddać się badaniu na zawartość pestycydów. Wybierać przede wełnianą z preparacją zawierającą składniki biodegradowalne zamiast preparacji opartych na olejach mineralnych i/lub zawierających APEO.

7.2.4. Zarządzanie wodą i energią

Oszczędności wody i energii w przemyśle włókienniczym są wzajemnie zależne, gdyż największe zużycie energii związane jest z ogrzewaniem kąpieli.

Zalecenia BAT związane z gospodarką wodną i energetyczną w zakładach włókienniczych:

- Rejestracja zużycia wody i energii w różnych procesach.
- Instalowanie liczników i automatycznych zaworów odcinających dopływ wody w urządzeniach o pracy ciągłej.
- Instalowanie automatycznych czujników poziomu napełnienia i temperatury kąpieli,
- Opracowanie dokładnych procedur produkcyjnych celem uniknięcia źródeł zanieczyszczenia pochodzących z niewłaściwie wykonanych operacji.
- Rozpoznanie możliwości łączenia różnych operacji w jednym procesie.
- Instalowanie aparatów do okresowych metod obróbki o małej i bardzo małej krotności kąpieli.
- Stosowanie w urządzeniach do obróbki ciągłej rozwiązań zmniejszających zużycie kąpieli napawających.

- Poprawa efektywności procesu prania w urządzeniach okresowych i ciągłych.
- Wykorzystanie wody chłodniczej jako procesowej /możliwe odzyskiwanie ciepła/.
- Rozpoznanie możliwości ponownego wykorzystania kąpieli lub odzyskiwania wody poprzez systematyczną analizę jakości i objętości kąpieli pochodzących z różnych procesów. Identyfikacja procesów, w których zawarte w zużytych kąpielach substancje mogą być ponownie wykorzystane.
- Izolowanie rurociągów, zaworów, zbiorników i innych urządzeń celem zminimalizowania utraty ciepła.
- Optymalizowanie pracy kotłowni przez ponowne wykorzystanie wody kondensacyjnej i podgrzanego powietrza oraz odzyskiwanie ciepła ze spalania gazów.
- Rozdzielanie ciepłych i zimnych strumieni ścieków w celu odzyskania ciepła.
- Instalowanie urządzeń do odzyskiwania ciepła z gazów odlotowych.

7.2.5. Zarządzanie strumieniami ścieków

BAT zaleca:

- Instalowanie systemów selektywnego zbierania wysoko zanieczyszczonych ścieków w celu bardziej efektywnej ich obróbki lub odprowadzania na zewnątrz.
- Oddzielne zbieranie stałych zanieczyszczeń.

Przerób włókien w przędzalniach i tkalniach

Preparacje zawierające oleje, środki antystatyczne, emulgatory nanoszone na włókna w procesie przędzenia powinny być wymienione na środki ulegające degradacji biologicznej, np. oleje mineralne i oleje na bazie związków aromatycznych na oleje syntetyczne lub oleje roślinne bez środków konserwujących.

W procesach tkania należy preferować stosowanie klejonek, które można odzyskać w operacjach odklejania tkanin i ponownie zastosować.

Ogólne zalecenie:

Należy zoptymalizować, zarówno ilość jak i rodzaj, nanoszonych preparacji i klejonek zmniejszających tym samym ładunek ogólnego węgla organicznego (TOC) w ściekach po obróbce wstępnej (praniu).

7.2.6. Pranie wstępne włókien wełny surowej

Pranie wełny może być wykonywane zarówno w kąpielach wodnych, jak i w rozpuszczalniku organicznym. Pranie wodne jest znacznie bardziej rozpowszechnione. Obie metody akceptowane są jako BAT, pod warunkiem spełnienia określonych wymagań.

Pranie wodne

- Wybór wełny surowej zgodnie z zaleceniami BAT przedstawionymi w tabeli 4.1.
- Zastępowanie oksyetylenowanych alkilofenoli etoksylovanymi alkoholami lub innymi biodegradowalnymi detergentami, których degradacja nie prowadzi do powstawania toksycznych metabolitów.
- Stosowanie urządzeń do odzyskiwania tłuszczopotu, zapewniających odzysk na poziomie 25-30% ilości zawartej w wełnie surowej.
- Zużycie wody w średnich i dużych zakładach (przerób wełny potnej 15000 t/rok) powinno mieścić się w granicach od 2 do 4 l/kg wełny potnej; w mniejszych zakładach - 6 l/kg tego surowca.
- Połączone stosowanie urządzeń do usuwania zanieczyszczeń i odzyskiwania tłuszczopotu z obróbką kąpieli przez odparowanie; stosowanie zamkniętych obiegów wody procesowej.
- Połączone stosowanie urządzeń do usuwania zanieczyszczeń i odzyskiwania tłuszczopotu z obróbką kąpieli przez odparowanie i spalanie pozostałości szlamów z zamkniętym obiegiem wody i odzyskiwaniem energii jako opcja dla dużych instalacji. Takie rozwiązania są bardzo złożone; łączą się z bardzo wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.
- Redukcja zużycia energii do 4 – 4,5 MJ/kg wełny potnej, w tym ok. 3,5 MJ/kg energii cieplnej i 1 MJ/kg energii elektrycznej poprzez stosowanie:
 - ❑ uszczelniania pokryw w celu uniknięcia strat ciepła,
 - ❑ optymalizacji końcowej operacji odżęcia włókien jako sposobu mechanicznego usuwania wody przed procesem ich suszenia,
 - ❑ prania w ostatnim przedziale pralni w relatywnie wysokiej temperaturze; optymalna temperatura wynosi 65 °C, z wyjątkiem, gdy w tym przedziale prowadzony jest proces bielenia nadtlenkowego, wówczas temperatura bielenia wynosi 48 °C,
 - ❑ automatycznej kontroli wilgotności powietrza odlotowego z suszarki,
 - ❑ odzyskiwania ciepła z powietrza odprowadzanego z suszarki.

Pranie rozpuszczalnikowe

Proces ten uznawany jest jako BAT pod warunkiem, że podjęto wszelkie działania w celu minimalizacji emisji stosowanego rozpuszczalnika organicznego do wody i powietrza.

Pranie wełny w rozpuszczalniku organicznym wykazuje następujące zalety w stosunku do prania wodnego:

- ❑ użycie rozpuszczalnika prowadzi do całkowitego usunięcia pestycydów z włókien wełny.
- ❑ obserwuje się mniejsze zużycie energii.

7.2.7 Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych

Obróbka wstępna wyrobów włókienniczych

Silne zanieczyszczenie ścieków w zakładzie włókienniczym następuje głównie w etapach obróbki wstępnej wyrobów włókienniczych.

Odklejanie

BAT zaleca poniższe rozwiązania:

- Wybór tkanin surowych, do produkcji których stosowano biodegradowalne, wysokowydajne klejonki.
- Etapy obróbki wstępnej (odklejanie, pranie i bielenie) powinny być łączone, o ile jest to możliwe, w celu zmniejszenia zużycia wody i energii.
- Klejonki rozpuszczalne w wodzie takie jak alkohol poliwinylowy, poliakrylany i karboksymetyloceluloza powinny być odzyskiwane z kąpeli po odklejaniu i ponownie wykorzystywane.

Merceryzacja

Największe ilości wodorotlenku sodu (NaOH) stosowane są w procesie merceryzacji bawełny. BAT zaleca, aby:

- Rozcieńczone alkalia po merceryzacji były ponownie stosowane np. w praniu, bieleniu, po uprzedniej obróbce regenerującej, mającej na celu usunięcie zanieczyszczeń.
- Procesy obróbki alkalicznej były optymalizowane w celu zminimalizowania ilości odprowadzanych ścieków.
- Część ścieków z merceryzacji, nie dająca się odzyskać, była neutralizowana poprzez mieszanie ze ściekami kwaśnymi.

Bielenie

- Preferowane jest bielenie nadtlaniem wodoru w miejsce bielenia związkami zawierającymi chlor. Zawartość niebezpiecznych związków chloroorganicznych w ściekach (AOX) musi być zminimalizowana. Nadtlenek wodoru (H₂O₂) jest więc zalecanym środkiem bielącym, przy jednoczesnym stosowaniu stabilizatorów rozkładu (H₂O₂) przyjaznych dla środowiska.
- Środki zwilżające, emulgatory, środki powierzchniowoczynne stosowane w kąpielach bielarskich powinny łatwo ulegać biodegradacji bez tworzenia metabolitów, toksycznych dla organizmów żywych w wodzie.
- Stosowanie chlorynu sodu do bielenia włókien lnu i konopi, tam gdzie niewystarczające jest bielenie samym nadtlaniem wodoru. Dwuetapowe bielenie nadtlaniem wodoru i dwutlenkiem chloru (z chlorynu lub chloranu sodu) jest preferowanym rozwiązaniem.

- Ograniczenie użycia podchlorynu sodu tylko do przypadków, gdzie wysoki stopień bieli jest konieczny i do wyrobów (delikatnych), w których celuloza może ulec depolimeryzacji. W celu redukcji tworzenia związków szkodliwych AOX, bielenie podchlorynowe musi być wykonywane dwuetapowo z bieleniem nadtleniem wodoru w pierwszym etapie. Kąpiel po bieleniu podchlorynowym musi być zbierana oddzielnie, bez mieszania z innymi ściekami celem zmniejszenia możliwości tworzenia niebezpiecznych związków AOX.

Barwienie wyrobów włókienniczych

Ogólne zalecenia według BAT:

- Stosowanie urządzeń wyposażonych w czujniki automatycznej kontroli: napełnienia, temperatury i innych parametrów cyklu barwienia oraz w pośredni system ogrzewania i chłodzenia.
- Wybór nowych maszyn z uwzględnieniem poniższych wymagań:
 - niska lub bardzo niska krotności kąpeli,
 - możliwość rozdziału kąpeli po procesie barwienia od wody po płukaniu,
 - efektywne odwadnianie wyrobów włókienniczych, celem skrócenia procesu i poprawy efektu prania,
 - możliwość skracania czasu trwania procesu.
- Zastępowanie płukania z przelewem, metodą „napełnianie-oprózniczenie” lub metodą „smart rinsing”, możliwą do przeprowadzenia w nowoczesnych aparatach barwiarskich o niskiej krotności kąpeli.
- Ponowne wykorzystanie wody z procesu płukania do następnego barwienia lub ponowne wykorzystanie kąpeli po uzupełnieniu, jeśli technicznie jest to możliwe. Ta technika możliwa jest do zastosowania w barwieniu luźnego włókna w urządzeniach z górnym załadowaniem. Wyjęcie wsadu z urządzenia możliwe jest bez konieczności spuszczenia kąpeli. Nowoczesne rozwiązania urządzeń do barwienia wyposażone są w dodatkowe zbiorniki umożliwiające bezkolizyjne rozdzielanie kąpeli barwiących od wody płuczającej.
- Należy zoptymalizować procesy barwienia poprzez odpowiedni dobór barwników i opracowywanie receptur barwiarskich metodą instrumentalną. W barwieniu okresowym należy dążyć do minimalizacji powstających ścieków m.in. poprzez zmniejszenie krotności kąpeli.

Ciągłe procesy barwienia

- Ciągłe i półciągłe procesy barwienia wymagają użycia mniejszej ilości wody niż procesy okresowe, ale powstają w nich bardziej skoncentrowane ścieki.

- Rozwiązania zmierzające do zmniejszenia strat kąpeli barwiarских poprzez:
 - Stosowanie systemów zapewniających możliwość użycia małych ilości kąpeli napawających i minimalizowanie objętości koryta napawarki w procesach napawania,
 - Stosowanie systemów dozowania kąpeli, bezpośrednio do urządzeń nioszących je na wyrób.
 - Wyposażenie systemu dozowania kąpeli napawającej w układ pomiaru stopnia naniesienia kąpeli, pozwalający na ustalanie ilości kąpeli dostarczanej do napawarki.

Barwienie barwnikami zawieszinowymi

- Unikanie stosowania przenośników poprzez (w kolejności ważności):
 - Stosowanie włókna poliestrowego barwiącego się w kąpeli bez przenośników.
 - Barwienie metodami HT bez użycia przenośników. Metoda ta nie może być stosowana do barwienia mieszanki PES/wełna.
 - Zastąpienie w barwieniu mieszanki PES/ wełna tradycyjnych (chlorowcowych) przenośników produktami na bazie benzylobenzoenu i N-alkiloftalamidu.
- Zastąpienie podsiarczynu sodu w obróbce oczyszczająco-redukującej PES, poprzez:
 - Stosowanie środka redukującego na bazie kwasu sulfinowego.
 - Stosowanie barwników zawieszinowych, które można oczyszczać w kąpeli alkalicznej (wyeliminowanie środka redukującego).
- Stosowanie optymalnego składu kąpeli barwiącej ze środkiem dyspergującym o wysokim stopniu bioeliminacji.

Barwienie barwnikami siarkowymi

- Zastąpienie tradycyjnych barwników siarkowych w proszku i roztworach, siarkowymi barwnikami stabilizowanymi, wolnymi od siarczku.
- Zastąpienie siarczku sodu, środkiem redukującym wolnym od siarki, takim jak glukoza.
- Stosowanie tylko takiej ilości środka redukującego jaka jest konieczna do redukcji barwnika (tlen z powietrza i wody w aparacie usunąć za pomocą azotu).
- Stosowanie nadtlenu wodoru jako zalecanego utleniacza.

Okresowe barwienie barwnikami reaktywnymi

- Stosowanie barwników o wysokim stopniu przereagowania (> 95%), wymagających małej ilości elektrolitów.
- W gorącym płukaniu po barwieniu, unikać stosowania detergentów i środków kompleksotwórczych.
- Redukcja ilości mocznika przez barwienie wyrobów z włókien celulozowych, np. metodą ECONTROL, stosując wybrane barwniki reaktywne. Technika ta jest mniej kosztowna niż tradycyjna metoda zimnonawojowa (*pad-batch*). Z tego powodu rozwiązanie to uznano za BAT dla nowych instalacji lub w sytuacji wymiany zużytych urządzeń.

- Stosowanie metody barwienia bez mocznika i krzemianów.

Barwienie wełny

- Zastąpienie barwników kwasowo-chromowych barwnikami reaktywnymi lub stosowanie metody następczego chromowania przy użyciu bardzo niewielkich ilości chromu. Poziom emisji chromu zgodny z BAT wynosi 50 mg/kg barwionej wełny, co odpowiada pozostałości chromu w kąpielu po utrwalaniu poniżej 5 mg/l, przy krotności kąpeli 1:10.
- Stosowanie metody kontrolowanego pH przy barwieniu wełny barwnikami metalokompleksowymi, co zapewni wysoki stopień wyczerpania barwnika z kąpeli, a jednocześnie zawartość chromu w kąpielu po barwieniu na poziomie 1 – 2 mg/l, przy krotności kąpeli 1:10.

Drukowanie wyrobów włókienniczych

Ogólne zalecenia BAT:

- Zmniejszenie ilości niewykorzystanej pasty drukarskiej w druku filmowym rotacyjnym przez:
 - minimalizowanie ilości dostarczanej pasty drukarskiej np. poprzez stosowanie przewodów dostarczających pastę o mniejszej średnicy.
 - odzyskiwanie pasty drukarskiej z systemu jej doprowadzania po każdym zakończeniu drukowania wzoru.
 - ponowne wykorzystanie odzyskanej pasty.
- Zmniejszenie zużycia wody do operacji czyszczących przez stosowanie:
 - automatycznego wyłącznika start/stop do mycia stołu drukarskiego.
 - ponowne wykorzystanie wody płuczącej z operacji mycia przecieraków, szablonów i pojemników po pastach.
 - ponowne wykorzystanie wody po myciu stołu drukarskiego.
- Stosowanie drukarek cyfrowych, dyszowych do przygotowywania kolekcji wyrobów włókienniczych.
- Włączenie techniki druku natryskowego o dużej rozdzielczości (cyfrowego) do druku dywanów i wyrobów runowych.

Drukowanie barwnikami reaktywnymi

Unikanie stosowania w pastach drukarskich mocznika w ilości powyżej 150 g/kg lub zastąpienie go:

- techniką pianową lub drukiem natryskowym
- lub
- metodą druku dwufazowego.

Drukowanie pigmentami

Stosowanie optymalnego składu pasty drukarskiej, która spełnia poniższe wymagania:

- Zagęstniki o niskim poziomie emisji lotnych organicznych związków węgla - poniżej 0,4 g organicznego C/kg wyrobu włókienniczego (zakładając 20 m³ powietrza /kg wyrobu). Środki wiążące o niskiej zawartości formaldehydu.
- Pasta drukarska nie zawierająca produktów na bazie APEO, o wysokim stopniu bioeliminacji.
- Zmniejszona zawartość amoniaku. Graniczny poziom emisji do powietrza - 0,6 g NH₃ /kg wyrobu włókienniczego (zakładając 20 m³ powietrza/kg wyrobu).

Wykończenia uszlachetniające wyrobów włókienniczych

Końcowe procesy wykończalnicze w większości przebiegają w środowisku wodnym i wymagają stosowania szerokiego zestawu środków chemicznych mających na celu poprawę jakości i nadanie nowych, odpowiednich właściwości wyrobom włókienniczym.

Główne zalecenia BAT to:

- Zmniejszenie objętości kąpieli apreterskich pozostających po aplikacji:
 - stosowanie odpowiedniej techniki (pianowej, natryskowej) lub zmniejszanie objętości koryta napawarki.
 - ponowne użycie kąpieli, jeśli jej jakość nie uległa zmianie.
- Oddzielne składowanie pozostałości kąpieli apreterskich
- Minimalizowanie zużycia energii w suszarkach ramowych
 - Stosowanie efektywnego mechanicznego odwodnienia w celu zmniejszenia zawartości wody w wyrobie przed suszeniem
 - Optymalizowanie przepływu powietrza przez suszarkę, automatyczne utrzymywanie wilgotności powietrza odlotowego z suszarki w zakresie 0,1 - 0,15 kg wody/kg suchego powietrza.
 - Instalowanie systemów odzyskiwania ciepła.
 - Stosowanie systemów dopalania gazów odlotowych z suszarek
 - Zapewnienie optymalnej sprawności palników w suszarkach z bezpośrednim ogrzewaniem.
- Stosowanie środków sieciujących bezformaldehydowych lub z małą jego zawartością (poniżej 0,1%).
- Wykończalnicze produkty chemiczne powinny być ponownie wykorzystywane, jeżeli tylko jest to możliwe.

Wykończenia przeciwmolowe

- Zapewnić, aby przynajmniej 98% ilości użytego środka przeciwmolowego w procesie wykończenia zostało naniesione na materiał tekstylny
- W przypadku stosowania środka przeciwmolowego w kąpieli barwiarskiej:

- zapewnić, aby w końcowym etapie procesu barwienia pH kąpieli wynosiło poniżej 4,5; jeśli nie jest to możliwe, należy stosować środek w odrębnym etapie, wykorzystując kąpiel barwiarską,
- zapewnić użycie takich środków pomocniczych do barwienia, które nie hamują wyczerpywania środków insektobójczych podczas procesu barwienia
- Stosować środki przeciwmolowe bezpośrednio na runo dywanowe, np. techniką pianową (gdy wykończenie prowadzone jest podczas wytwarzania dywanu).

Wykończenie zmiękczające

Zgodnie z BAT, środki zmiękczające należy nanosić metodą napawania lub jeszcze lepiej, techniką natryskiwania lub techniką pianową, unikając w ten sposób stosowania tych środków metodą kąpielową.

Pranie

- Zastępowanie operacji prania (płukania) przelewowego metodą „napelnianie-oprózniczenie” lub metodą „smart rinsing”, możliwą do przeprowadzenia w nowoczesnych aparatach barwiarskich o niskiej krotności kąpieli.
- Zmniejszanie zużycia wody i energii w ciągłych procesach prania poprzez:
 - instalowanie urządzeń o wysokiej efektywności procesu prania.
 - stosowanie instalacji do odzysku ciepła.
- Stosowanie w pełni zamkniętych obiegów chlorowcowych rozpuszczalników organicznych, gdy ich użycie jest niezbędne (np. do prania wyrobów zabrudzonych silnie preparacjami trudnymi do usunięcia w kąpielach wodnych).

7.2.8 Obróbka ścieków i zagospodarowanie odpadów

Oczyszczanie ścieków

Obróbka ścieków włókienniczych może odbywać się wg następujących strategii:

- ❖ w centralnej biologicznej oczyszczalni ścieków na terenie zakładów
- ❖ w centralnej miejskiej oczyszczalni ścieków (poza zakładem)
- ❖ obróbka wyselekcjonowanych oddzielonych strumieni ścieków w lub poza zakładem

Wszystkie trzy rozwiązania są opcjami BAT pod warunkiem właściwego ich zastosowania do istniejącego systemu obróbki ścieków.

Uznawane ogólne zasady zarządzania ściekami i oczyszczania ścieków obejmują:

- ❖ scharakteryzowanie różnych strumieni ścieków powstających w procesach produkcyjnych,

- ❖ rozdzielenie ścieków u źródła ich powstawania w zależności od typu i ładunku zanieczyszczeń, przed zmieszaniem tych ścieków z innymi strumieniami. W ten sposób zapewnia się to, że oczyszczalnia ścieków otrzymuje ten rodzaj zanieczyszczeń, który w wyniku zastosowanej obróbki może być usunięty. Ponadto umożliwia to ponowne użycie oczyszczonych wód poprocesowych,
- ❖ kierowanie zanieczyszczonych ścieków do najbardziej odpowiedniej oczyszczalni,
- ❖ unikanie wprowadzania tych składników ścieków do oczyszczalni biologicznych, które mogłyby spowodować wadliwe działanie systemu oczyszczania,
- ❖ poddanie obróbce, odpowiednią techniką, strumieni ścieków zawierających niebiodegradowalne frakcje, przed oczyszczaniem biologicznym.

Zgodnie z tym podejściem podane niżej techniki są określane za zgodne z filozofią BAT dotyczącą obróbki ścieków pochodzących z włókienniczych procesów wykończalniczych i z przemysłu produkcji dywanów:

- Obróbka ścieków włókienniczych przy niskim obciążeniu osadu czynnego – warunek konieczny – stężone strumienie zawierające niebiodegradowalne związki muszą być osobno poddane wstępnemu oczyszczaniu.
- Obróbka wyselekcjonowanych i rozdzielonych pojedynczych strumieni ścieków o dużym obciążeniu (ChZT > 5000 mg/l), zawierających niebiodegradowalne związki poprzez chemiczne utlenianie (np. reakcja Fenton'a). Przykładem takich strumieni ścieków są kąpiele napawające z półciągłych i ciągłych procesów barwienia i wykończania, kąpiele odklejające, pasty drukarskie, osady z podłoży dywanowych, kąpiele z barwienia wyciągowego i kąpiele wykończalnicze.
- Dla ścieków zawierających barwniki azowe proponuje się beztlenową obróbkę, jako etap przed właściwą obróbką tlenową, w celu efektywnego usuwania barwy.
- Jeśli skoncentrowane strumienie ścieków, zawierające niebiodegradowalne substancje, nie mogą być poddawane obróbce oddzielnie, wówczas wymagana jest dodatkowa obróbka fizykochemiczna.
- Dla ścieków pochodzących z procesu wstępnego prania włókien wełny proponuje się:
 - połączenie etapu usuwania brudu i tłuszczopotu z systemem odparowywania ścieków, i z zintegrowanym spalaniem uzyskanego osadu i pełnym recyklingiem wody i energii.
 - zastosowanie obróbki koagulacja / flokulacja w istniejących zakładach, które już ją stosują, w połączeniu z odprowadzaniem ścieków do systemu tlenowej biologicznej oczyszczalni

Utylizacja szlamów

Dla szlamów po obróbce ścieków pochodzących z zakładu piorącego wełnę potną zaleca się:

- stosowanie szlamu do produkcji cegieł,
- spalanie szlamu z jednoczesnym odzyskiwaniem ciepła; należy przeprowadzać kontrolę emisji tlenków siarki, tlenków azotu i zapylenia oraz unikać emisji dioksyn i

furanów powstających z organicznych związków chloru potencjalnie obecnych w szlamie.



8. Europejski znak ekologiczny dla wyrobów włókienniczych (tzw. Kwiatek Europejski)

podstawa prawna: Decyzja Komisji UE 2002/371/EC z 15 maja 2002 roku (O.J. nr L133 z 18.05.2002) – kryteria ważne do 31 maja 2007 roku

Procedura dotyczy wszystkich wyrobów włókienniczych łącznie z wyrobami i akcesoriami odzieżowymi, włóknami, przędzą, materiałami [tkaniny, dzianiny,..] i tekstyliami do dekoracji wnętrz, oprócz pokryć ścian i podłóg.

Przemysł włókienniczy i odzieżowy staje przed nowymi wyzwaniami wynikającymi z globalizacji gospodarki światowej i z konkurencyjności szybko rozwijających się rynków azjatyckich. Aby pozostać w biznesie, przedsiębiorstwa muszą poszukiwać wyróżniających czynników poprzez projektowanie wysoko wartościowych wyrobów włókienniczych i odzieży.

W świecie o stale wzrastającej świadomości zdrowotno-środowiskowej, produkt, który może udowodnić, że jest lepszy dla środowiska i zdrowia poprzez wiarygodny znak może znaleźć uznanie w oczach Państwa klientów. Mając taki wyróżnik jakości możecie Państwo konkurować jakością niekoniecznie zwiększając swoje koszty. Już obecnie duża ilość firm produkcyjnych i handlowców stosuje ten znak w odniesieniu do wyrobów lnianych do użytku domowego.

Europejski znak ekologiczny, który jest jedynym znakiem jakości środowiskowej nadawany przez niezależną organizację jak i uznawany w całej Europie, stanowi wyjątkową okazję do spełnienia oczekiwań odbiorców.

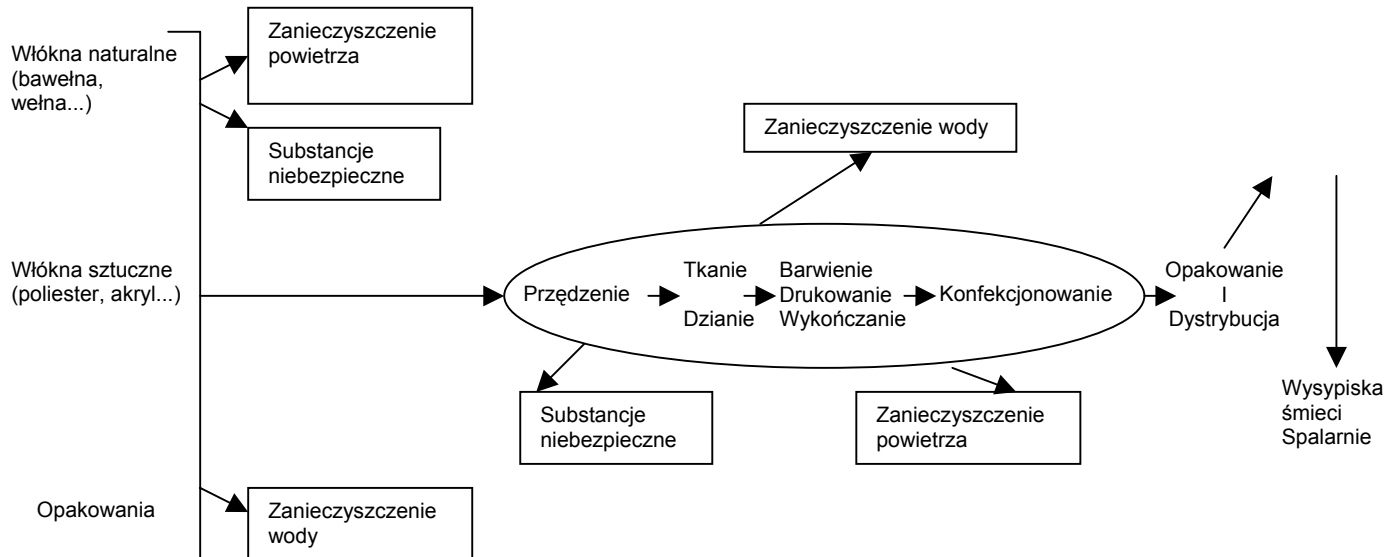
Stosowanie znaku ekologicznego oznacza, że spełniają one następujące kryteria:

- zredukowane zanieczyszczenie wody i powietrza w procesie produkcji/przerobu włókien
- ograniczone zużycie substancji szkodliwych dla środowiska a w szczególności dla środowiska wodnego i dla zdrowia
- zagwarantowana odporność na wykurczenie po procesach prania i suszenia
- zagwarantowana odporność kolorów na pot, pranie, mokre i suche tarcie i światło
- analizie poddano cały cykl życia produktu

Aby uzyskać znak ekologiczny Unii Europejskiej wyrób włókienniczy musi spełnić następujące kryteria ekologiczności i użytkowania.

Analiza cyklu życia (schemat)

Włókna	Produkcja, użytkowanie, koniec cyklu życia produktu
---------------	--



KRYTERIA EKOLOGICZNE

Ograniczenie toksycznych osadów na/we włóknach

- akryl: akrylonitryl < 1.5 mg/kg
- bawełna pozostałości pewnych pestycydów < 0.05 ppm
- elastan i poliuretan: bez związków cynoorganicznych
- wełna potna i inne włókna keratynowe: ograniczenia wybranych pestycydów
- włókna sztuczne celulozowe: AOX < 250 ppm
- poliester: antymon < 260 ppm
- polipropylen: bez pigmentów na bazie ołowiu

Redukcja zanieczyszczenia powietrza w trakcie przerobu włókna

- akryl: akrylonitryl < 1 g/kg
- elastan i poliuretan: aromatyczne diizocyjaniany < 5 mg/kg
- włókna sztuczne celulozowe: S < 120 g/kg (filament) i 30 g/kg (włókno odcinkowe)
- poliamid: N₂O < 10 g/kg poliamidu 6 i < 50 g/kg poliamidu 6.6
- poliester: lotne związki organiczne < 1.2 g/kg

Redukcja zanieczyszczenia wody w trakcie przerobu włókna

- len inne włókna łykowe: ChZT/CWO z wody z procesu roszenia zredukowane do przynajmniej 75% (konopie) i 95% (len, inne)
- wiskoza: Zn , 0.3 g/kg
- Cupro: Cu < 0.1 ppm
- wełna potna i inne włókna keratynowe: ChZT < 60 g/kg , 75% redukcja ChZT – oczyszczanie poza zakładem; ChZT < 5 g/kg, 6 < pH < 9 i temperatura < 40⁰C – oczyszczanie na terenie zakładu

AOX – związki chlorowcowe

ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen

CWO – całkowity węgiel organiczny

Ograniczenie stosowania substancji szkodliwych dla środowiska a w szczególności dla środowiska wodnego i dla zdrowia

- 90% olejów zgrzeblarskich i przedzalniczych, środków smarujących i wykończeń do przedzenia wstępnego i 95% preparacji klejonek, detergenty, środki zmiękczające, wypełniacze – środki kompleksujące powinny być odpowiednio biodegradowalne lub powinny być całkowicie usuwalne
- wielołańcuchowe aromatyczne węglowodory (PaH) w olejach mineralnych < 1%
- żadnych związków ceru, przenośników fluorowcowanych
- żadnych metali ciężkich i formaldehydu w odbarwianiu i depigmentacji
- żadnego środka: APEO, DTDMAC, DSDMAC, DHTDMAC, EDTA, LAS, DTPA i chromowania następczego
- emisja AOX ze środków bielących < 40 mg Cl/kg (100 mg w niektórych przypadkach)
- poziom zanieczyszczeń w barwnikach (w ppm): Ag < 100. Ba < 100. Co < 500. Se < 20. Fe < 2500. As < 50. Cd < 20. Cr < 100. Cu < 250. Hg < 4. Ni < 200. Pb < 100. Sb < 250. Sn < 250. Zn < 1500. Mn < 1000.
- poziom zanieczyszczeń w pigmentach (w ppm): As < 50. Cd < 50. Cr < 100. Pb < 100. Sb < 250. Zn < 1000. Ba < 100. Se < 100.
- żadnego chlorofenolu, PCB i związków cynoorganicznych w transporcie i składowaniu
- żadnych biocydów i środków biostatycznych aktywnych w fazie użytkowania
- odprowadzane do ścieków barwniki metalokompleksowe na bazie Cu, Cr lub Ni: max 20% (barwienie celulozy), 7% (inne procesy barwiarskie). Po oczyszczaniu Cu < 75 mg/kg (włókno, przędza, wyrób), Cr < 50 mg/kg , Ni < 75 mg/kg
- żadnych barwników azowych rozszczepianych na aminy aromatyczne (lista)
- żadnych barwników klasyfikowanych jako kancerogenne, mutageniczne, toksyczne dla rozrodczości - zgodnie z Dyrektywą 67/548/EEC
- żadnych potencjalnie uczulających barwników jeśli odporność na pot > 4
- pasty drukarskie < 5% lotnych związków organicznych. Wykluczony druk na bazie plastizoli.
- formaldehyd < 30 ppm dla produktów w bezpośrednim kontakcie ze skórą, dla innych produktów 300 ppm
- ChZT z procesów mokrej obróbki < 25 g/kg. W przypadku oczyszczania na terenie zakładu 6 < pH < 9, temperatura < 40⁰C
- żadnych środków uniepalniających lub substancji wykończalniczych zawierających > 0.1% substancji klasyfikowanych jako kancerogenne, mutageniczne, toksyczne dla rozrodczości i niebezpieczne dla środowiska – zgodnie z Dyrektywą 67/548/EEC

- wykończenie przeciwkurczliwe dozwolone tylko dla taśmy wełnianej
- powłoki, laminaty i membrany: żadnych plastyfikatorów lub rozpuszczalników, którym przypisane są zdania R – zgodnie z Dyrektywą 67/548/EEC.

KRYTERIA DOTYCZĄCE UŻYTKOWANIA i TRWAŁOŚCI WYROBU WŁÓKIENNICZEGO

Następujące badania winny być przeprowadzone albo na barwionej przędzy, materiale [tkanina, dzianina...] lub produkcie finalnym:

- zmiany wymiarów w czasie prania i suszenia: 8% dla wyrobów dziewiarskich, 8% dla ręczników frotte, 6% dla innych wyrobów oraz 2% dające się zdejmować i nadające się do prania mechanicznego zasłony i wyroby meblarskie
- odporność koloru na pot (kwas, zasada), pranie, mokre tarcie, suche tarcie, światło (patrz kryteria).