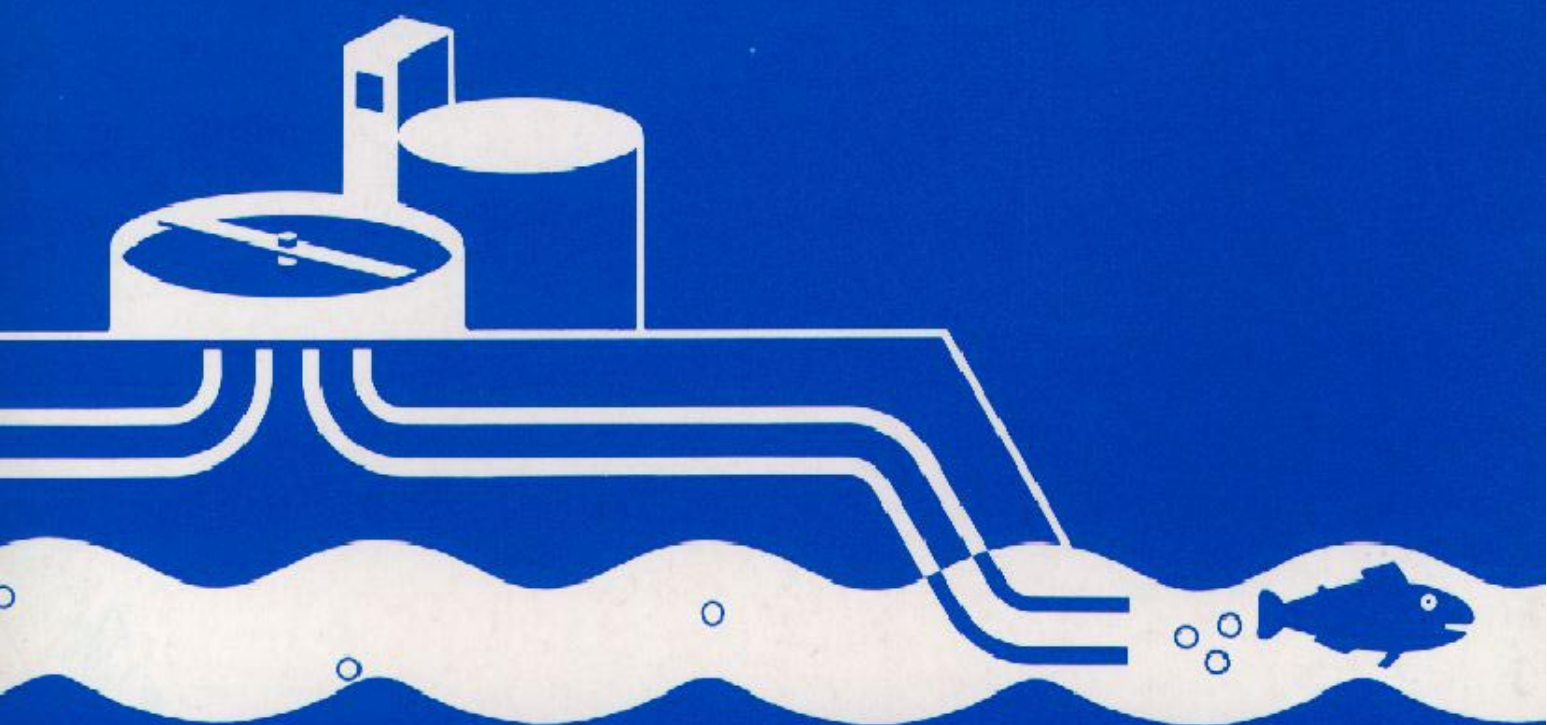


Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 25 1991

Reduktion af farve i industrispildevand



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 25 1991

Reduktion af farve i industrispildevand

Tekstilfarverier

Bodil Mose Pedersen, akad. ing.
Vandkvalitetsinstitutet, ATV

John Hansen, civ. ing.
Dansk Teknologisk Institut.
Beklædnings- og Textilinstitutet

**Miljøministeriet
Miljøstyrelsen**

Om spildevandsforskning

Miljøstyrelsen har med baggrund i en særlig programbevilling i perioden 1988-91, med rådgivning fra Vandrensningsrådet, igangsat en række forskningsprojekter på spildevandsområdet.

Disse projekter er tæt koordineret med en række tilsvarende projekter, igangsat af Teknologirådet under Industri- og Handelsstyrelsen.

Miljøstyrelsens projekter offentliggøres i denne serie om spildevandsforskning. De øvrige offentliggjorte rapporter er anført på omslagets næstsidste side.

Det bemærkes, at offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at indholdet er udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter, men styrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt bidrag til den videnopbygning, der også skulle være et led i gennemførelsen af Vandmiljøplanen.

Indhold

<u>1.</u>	<u>Forord</u>	5
<u>2.</u>	<u>Indledning</u>	7
<u>3.</u>	<u>Textilfarverier i Danmark</u>	9
<u>4.</u>	<u>Farvestoffer og farvningsprocesser</u>	12
4.1	Oversigt over tekstilfarvestoffer	12
4.1.1	Farvestofklasser/fibertyper	12
4.1.2	Farvestofklasser/Kemisk konstitution	15
4.1.3	Farvestofmængder	18
4.2	Oversigt over farvningsprocesser	19
4.2.1	Maskin- og apparattyper	19
4.3	Spildevandsmængder	22
<u>5.</u>	<u>Måling af farve</u>	23
<u>6.</u>	<u>Farvereduktion ved spildevandsrensning</u>	25
6.1	Fældning	25
6.2	Aktiv slam processer	31
6.3	Anaerob udrådning	36
6.4	Aktiv kulfiltrering	37
6.5	Ozonbehandling	39
6.6	Membranfiltrering	40
6.7	Sammenfatning, rensemetoder	41
<u>7.</u>	<u>Farvereduktion ved hjælp af renere teknologi</u>	43
7.1	Substitution	43
7.2	Optimering af reaktivfarvning	44
7.3	Rensning og genanvendelse af vand	44
<u>8.</u>	<u>Strategi for rensning</u>	45
<u>9.</u>	<u>Forslag til laboratorieforsøg</u>	47
<u>10.</u>	<u>Sammenfatning</u>	48
<u>11.</u>	<u>Referencer</u>	51

1. Forord

Samarbejds- projekt

I efteråret 1988 udarbejdede Vandkvalitetsinstituttet, ATV (VKI) i samarbejde med Beklædnings- og Textilinstituttet et projektforslag vedrørende "Reduktion af farve i spildevand fra industrivirksomheder" /1/, som indsendtes til Miljøstyrelsen.

I foråret 1989 bevilgede Miljøstyrelsen penge til gennemførelse af ovennævnte projekt. Projektet er placeret i gruppen af projekter, der omhandler industrispildevand.

Tidsrammen for projektet var planlagt til ca. 1 år. I maj 1989 indkaldtes til det første møde i styregruppen, der var sammensat således:

Tage V. Andersen, Miljøstyrelsen
Tage Baltzer, L.P. Hansens Textilfarveri, Bredsten
Børge Dahl, Ikast kommune
Aage Feddersen, Textilindustrien
John Hansen, DBTI
Bodil Mose Pedersen, VKI (projektleder).

På mødet blev det vedtaget, at projektarbejdet skulle tage udgangspunkt i reduktion af farve i spildevand fra tekstilfarverier. På 2. styregruppemøde i august 1989 blev et skitseforslag /2/ fremlagt og diskuteret, inden det blev indsendt til Miljøstyrelsen.

I perioden herefter gennemførtes en bearbejdning af indsamlet litteratur. Arbejdet mandede ud i et udkast til rapporten, der diskuteredes på et styregruppemøde i begyndelsen af april 1990. Den endelige rapport godkendtes af styregruppen i maj 1990.

2. Indledning og formål

Problemstilling

Textilfarverier såvel som fødevarerindustrien, malervareindustrien og den grafiske industri udleder mange steder i Danmark farvet spildevand enten til kommunale renseanlæg eller direkte til en nærliggende recipient. Der har især været fokuseret på textilfarverierne indenfor de sidste par år, bl.a. fordi disse virksomheder både hvad angår vand- og stofmængder gennem en årrække har bidraget med en $\frac{1}{2}$ -vis stor del af den samlede belastning af enten kommunale renseanlæg eller recipienter i geografisk begrænsede områder.

På mange textilfarverier foretages udligning med pH-justering eller en forrensning af spildevandet inden udledning. Det udledte spildevand kan indeholde vandopløselige farvestoffer og andre organiske forbindelser, der på kommunale renseanlæg kan give anledning til slamhævning eller eksempelvis dårlige afvandings- og sedimentationsegenskaber, og i recipienter kan spildevandets indholdsstoffer medføre iltsvind eller akkumuleres i flora og fauna.

Emner, der oftest diskuteres i forbindelse med farvestoffer i tekstilspildevand er

- æstetiske forhold i recipienten eller i forbindelse med slambortskaffelse
- nedbrydelighed (stofferne er ofte svært nedbrydelige og forbliver farvede)
- skyggevirkning i recipienten (nedsat fotosyntese)
- bioakkumulering og begrænset toksicitet.

Toksicitet

En stigende anvendelse af ikke-toksiske farvestoffer i Danmark har medført, at toksicitetsproblemet nu må betragtes som værende af mindre betydning herhjemme.

Generelt er det svært at identificere de faktiske effekter i recipienten. Bl.a. på grund af manglende specifikke analysemetoder har det endnu ikke været muligt at forholde sig til bioakkumulering ligesom flugtreaktioner hos fisk på grund af farve, endnu ikke er dokumenteret.

COD-belastning

Med hensyn til organisk belastning (COD) udgør farvestofferne i spildevand fra textilfarverier ofte kun nogle få procent af den samlede organiske belastning /16/. Det æstetiske problem ligger i, at selv ved en koncentration på 1 mg/l er mange farvestoffer synlige. Samtidig er det

Formål

vanskeligt i et kommunalt mekanisk/biologisk renseanlæg at reducere koncentrationen så meget, at afløbet fra anlægget er ufarvet.

Formålet med det gennemførte arbejde har været at belyse udledningsforhold for tekstilfarverier i Danmark, samt hvilke farvestofgrupper, der dominerer mængdemæssigt, disses udnyttelsesgrad, kemiske struktur og hvilke fibre, de kan farve.

Desuden har formålet været for kommunale renseanlæg at vurdere, hvilke processer der kan reducere spildevandets indhold af farvestoffer, samt vurdere farvereduktion for rensemetoder, der specielt anvendes af tekstilfarverier. Endelig skulle arbejdet munde ud i et forslag til strategi for rensning af farvet spildevand fra tekstilfarverier.

3. Textilfarverier i Danmark

Der findes i dag 34 virksomheder i Danmark, som foretager farvning og/eller trykning af tekstilvarer. Herudover beskæftiger enkelte erhvervs-vaskerier sig med farvning, primært af færdige beklædningsgenstande.

Endelig findes en række virksomheder, som trykker firmanavne, logos, reklametekster m.v. på beklædning, flag, tasker o.lign. af tekstil. Disse regnes normalt ikke med til tekstilbranchen.

De ovennævnte 34 enheder er enten en afdeling af en større virksomhed som spinner garn, væver metervarer eller fremstiller tæpper, og/eller trykker for andre selvstændige virksomheder.

Kategorier

Fordelingen på de ovennævnte kategorier er omtrent som følgende, idet nogle virksomheder med lige stor ret ville kunne placeres i såvel den ene som den anden kategori:

Tabel 3.1. Farverier i Danmark.

Kategori	Antal
Tilknyttet spinderi	5
- væveri	6
- tæppefabrik	3
Lønfarveri	16
Løntrykkeri	4
I alt	34

Det er ikke muligt i officielle statistikker at finde tal for, hvor mange ansatte der er beskæftiget med farvning; men det må forventes at ligge omkring 1000.

Spildevand

Farverierne leder deres spildevand urensset til offentligt rensningsanlæg i langt de fleste tilfælde. 4 farverier har eget rensningsanlæg, hvoraf 3 er biologiske anlæg, det 4. er et Katox-anlæg (katalytisk oxidation). Udløbet fra disse anlæg ledes til recipient. Et enkelt farveri derudover leder direkte til havet, men vil i løbet af kort tid lede til kommunalt rensningsanlæg. Resten (29) leder til kommunalt rensningsanlæg.

Nogle af disse virksomheder gennemfører en vis forbehandling af spildevandet, i form af udligning, pH-regulering samt i visse tilfælde farvestoffældning.

Mængder

Der er forsøgt foretaget en vurdering af mængden af spildevand fra disse 34 virksomheder.

Det skal straks understreges, at der ikke findes statistiktal for disse mængder, og at de er behæftede med meget stor usikkerhed. Desuden er de påvirkede af produktionssvingninger, mode-tendenser, m.m.

Tabel 3.2. Skøn over årlig spildevandsmængde fra tekstilfarverier i Danmark.

	Antal	Spildevand 1000 m ³ /år	Middeltal 1000 m ³ /år	For- deling %
Spinderi	5	1160	232	17
Væveri	6	1417	236	21
Tæppe- fabrik	3	260	87	4
Løn- farveri	16	3759	235	57
Løn- trykkeri	4	40	10	1
Total	34	6636	195	100

Farve

Mængden af farve i spildevandet varierer uhyre meget. Som det vil fremgå af et senere afsnit, varierer udnyttelsesgraden mellem 50 og 98%, dvs. at mellem 2 og 50% af den anvendte farvestofmængde ender i spildevandet.

Det skønnes, at der anvendes henved 900 tons farvestoffer pr. år i Danmark, hvilket altså skulle betyde, at mellem 18 og 450 tons heraf ender i spildevandet, og at koncentrationen af farvestof i tekstilspildevand ligger mellem 3 og 68 mg/l.

Disse koncentrationer og mængder vil variere meget afhængigt af lokale forhold, procestyper, maskintyper, varetyper m.m.

Følgende eksempel kan belyse forholdene:

På et farveri farves et parti bomuldstrikotage. Hertil anvendes et reaktivfarvestof med en udnyttelsesgrad på 80%. Farvebadet har en

begyndelseskonzentration af farvestof svarende til 2% af textilvægten. Partiet farves på en jetfarvemaskine i flotteforholdet 1:10, dvs. 10 l pr. kg tekstil. Hvis vi forudsætter, at hele den mængde farvestof, som ikke trækker på textilet, er at finde i farvebadet ved farvnings afslutning, vil koncentrationen af farvestof i dette udfarvede farvebad være:

$$\frac{20 \text{ g/kg farvestof} \times 0.2}{10 \text{ l/kg}} = 0,4 \text{ g/l}$$

Dette vil ikke i praksis være tilfældet, idet en vis mængde af de 0,4 g/l først vil optræde ved senere skylleprocesser.

Hvis det antages, at middeltallet for vandforbrug hidrørende fra forbrug til såvel farvning som andre vådbehandlinger, er 195 l/kg, bliver koncentrationen af farvestof i farveriets samlede spildevand i dette eksempel ca. 21 mg/l.

4. Farvestoffer og farvningsprocesser

4.1. Oversigt over tekstilfarvestoffer

Nedenfor bringes en oversigt over tekstilfarvestoffer, inddelt på to forskellige måder:

- Hvilke farvestofklasser anvendes til hvilke fibertyper.
- Hvilke kemiske konstitutioner findes indenfor de enkelte farvestofklasser.

4.1.1. Farvestofklasser/fibertyper

Kationiske

Kationiske farvestoffer anvendes primært til farvning af acryl, men kan også anvendes til farvning af silke. Denne farvestofklasse benævntes tidligere og benævnes stadig visse steder "basiske farvestoffer". Farvestofferne er kationiske i vandig opløsning, hvilket er forklaringen på deres evne til at farve acryl, som indeholder negativt ladede funktionelle grupper.

Farvningen vil normalt blive gennemført som en almindelig udtrækningsfarvning i svagt surt farvebad, og udnyttelsesgraden er høj, omkring 98%.

Syre

Syrefarvestoffer anvendes til farvning af uld, silke og nylon.

Syrefarvestofferne er anioniske i vandig opløsning og knytter sig til positivt ladede aminogruupper i fibre.

Farvningen vil normalt blive gennemført som en almindelig udtrækningsfarvning i surt farvebad, og udnyttelsesgraden er høj, 95-98%.

Visse syrefarvestoffer kan anvendes til den såkaldte chromfarvning af uld. Hertil anvendes chromsalte, ofte kaliumdichromat, hvilket giver syrefarvningen en forbedret ægthed; men da omkring 75% af den anvendte mængde chromsalt ender i spildevandet, er metoden formentlig kun meget lidt anvendt i dag.

Metalkompleks

Metalkompleksfarvestoffer anvendes til farvning af uld og nylon.

Metalkompleksfarvestofferne opføre sig principielt som syrefarvestoffer, bortset fra at

metalatomet, normalt chrom, giver anledning til supplerende kompleksbindinger til fibren, hvorved ægtheden generelt forbedres. Farvningen vil normalt blive gennemført som en almindelig udtrækningsfarvning i surt eller neutralt farvebad, og udnyttelsesgraden er høj, 95-98%.

Direkt

Direktfarvestoffer eller substantive farvestoffer anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre (viskose m.fl.).

Direktfarvestofferne er anioniske i vandig opløsning, og de udviser preferentiell absorption til fibre. Der er altså tale om relativt svage bindinger, hvorfor direktfarvestoffer har relativt dårlige vådægtheder.

Farvningen gennemføres som en udtrækningsproces i neutralt, saltholdigt bad (Glaubersalt, kogsalt). Udnyttelsesgraden er relativt høj, omkring 80%. For at forbedre ægtheden kan der gennemføres ægthedsforbedrende efterbehandlinger primært med kationaktive midler eller kunsthar-piksprodukter. Tidligere har chrom- og kobber-salte også været anvendt.

Dispersion

Dispersionsfarvestoffer anvendes til farvning af polyester, nylon og acetat og kan anvendes til visse acryltyper.

Dispersionsfarvestoffer er kun i ringe grad opløselige i vand, men foreligger som en dispersion. Under farvningen optages farvestof-molekylerne af fibre. Farvningen af polyester foregår enten ved høj temperatur (130°C) og under tryk, eller ved 95-100°C ved hjælp af kvældende organiske kemikalier, såkaldte "carriers". Acetat- og polyamidfibre farves ved 95-100°C uden carriers. Udnyttelsesgraden er høj, ca. 90%.

Kype

Kypefarvestoffer anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre (viskose m.fl.).

Kypefarvestoffer er uopløselige i vand, men kan reduceres alkalisk til en opløselig form, den såkaldte leuko-form. Reduktionsprocessen kaldes en forkypning, og den dannede opløsning af leukoforbindelser kaldes en kype.

De i kypen opløste leuko-kypefarvestoffer har affinitet til cellulosen og vil trække på fibre på principielt samme måde som direktfarvestoffer. Når udtrækningen er gennemført, afbrydes behandlingen, og der foretages en oxidation, hvorved farvestoffet inde i fibre bringes tilbage i sin oprindelige, uopløselige form. Som reduktionsmiddel anvendes som regel natriumdithionit, i farversproget kaldet "hydro-sulfit". Som oxidationsmiddel kan anvendes

peroxid, dichromat eller ilt, enten i vand eller i luft. Udnyttelsesgraden er høj, omkring 95%.

Svovl

Svovlfarvestoffer anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre (viskose m.fl.). Svovlfarvestoffer er uopløselige ligesom kypefarvestoffer, men bringes på opløst form ved hjælp af en alkalisk reduktion med natriumsulfid.

Farvningen foregår derefter som en almindelig udtrækningsfarvning i alkalisk, saltholdigt bad, hvorefter farveflotten fjernes, og under den efterfølgende skylning vil oxidationen til uopløselig form ske af sig selv ved hjælp af i vandet opløst ilt.

Udnyttelsesgraden er ikke så høj, omkring 60%. En mellemtning mellem kype og svovlfarvestoffer udgør klassen af svovl-kype- eller hydronfarvestoffer. De er lettere at reducere end kypefarvestoffer; man anvender ofte en blanding af natriumdithionit og natriumsulfid.

Naftol

Naftolfarvestoffer anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre (viskose m.fl.).

Naftolfarvestoffer er uopløselige farvestoffer, som under selve farveprocessen dannes i fibre.

Naftolfarvning er en to-trins proces, bestående af en grundering, hvor der påføres naftol, efterfulgt af en kobling, hvor det grunderede materiale behandles med en opløsning af en diazoniumforbindelse. Naftolfarvestoffer anvendes i dag kun meget sjældent.

Reaktiv

Reaktions- eller reaktivfarvestoffer anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre (viskose m.fl.). Der findes dog også sortimenter af reaktivfarvestoffer til uld, og disse kan også anvendes til silke og nylon.

Reaktivfarvestoffer adskiller sig fra alle andre tekstilfarvestoffer, idet de danner en kovalent kemisk binding med fibermolekylerne. Farvningen udføres som en udtrækningsfarvning i neutralt saltholdigt bad, efterfulgt af en alkalisk fixering, i samme bad. Som alkali anvendes natriumcarbonat, natriumhydroxid, trinatriumfosfat eller natriumbicarbonat.

Reaktionen finder sted mellem farvestofmolekylet og ioniserede hydroxylgrupper i cellulosen, idet cellulosen i alkalisk væske optræder som en svag syre. Farvestoffet kan også reagere med vandets hydroxylioner og blive til ikke-reaktivt hydrolysat. Udnyttelsesgraden er meget varierende; som gennemsnit kan regnes med 60%.

Farvestofforbrug

Nedenfor er forsøgt en vurdering af fordelingen af forbruget af de forskellige farvestoftyper for hver fibertype. Der kan altså kun adderes vandret.

Tabel 4.1. Procentvis fordeling af farvestofforbruget i Danmark.

Fiber-type	Kationiske	Syre	Metal-kompleks	Direkt	Dispersion	Kype	Svovl	Naftol	Reaktiv
Uld		80%	10%						10%
Silke*)	+	+	+	+					
Bomuld				30%		10%	10%	1%	49%
Viskose				40%		5%	10%	1%	44%
Acetat*)					+				
Nylon		60%	35%		1%				4%
Polyester					100%				
Acryl	99%				1%				

*) Silke og acetat farves kun i meget begrænset omfang i Danmark, men det er markeret med +, hvilke farvestofgrupper der anvendes.

4.1.2. Farvestofklasser/Kemisk konstitution

Generelt kan man karakterisere tekstilfarvestoffer som relativt store, oftest aromatiske, organiske molekyler, som er opløselige i vand (kationiske, syre-, metalkompleks-, direkte- og reaktivfarvestoffer), eller som bringes på opløselig form ved en reduktion (kype-, svovl- og faftolfarvestoffer), eller som holdes i vandig dispersion (dispersionsfarvestoffer).

I spildevandet, eller det udfarvede farvebad, vil farvestofferne også findes på opløst form, bortset fra kype-, svovl-, naftol- og dispersionsfarvestofferne.

Kationiske

Kationiske eller basiske farvestoffer til farvning af acrylfibre kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer:

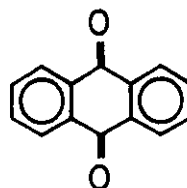
1. Azo-forbindelser, typisk organiske aromatiske molekyler indeholdende en eller flere - N = N-bindinger. Langt de fleste basiske farvestoffer i dag er azofarvestoffer.
2. Methin-forbindelser, typisk organiske aromatiske molekyler, indeholdende en - CH = binding. Denne gruppe udgør den næststørste inden for de basiske farvestoffer.
3. Triarylmethan-forbindelser, typisk organiske aromatiske molekyler indeholdende en >C = binding, hvor dobbeltbindingen er knyttet til en aromatisk kerne.

Ud over de tre nævnte strukturer findes der også inden for de basiske farvestoffer antraquinon- og oxazin-forbindelser.

Syre

Syrefarvestoffer og metalkompleksfarvestoffer til farvning af uld, silke og nylon kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer:

1. Azo-forbindelser, som udgør den største gruppe inden for disse farvestofklasser.
2. Azo-metalkompleksfarvestoffer, hvor et metalatom (som regel chrom, men kobber, nikkel og kobolt forekommer) er kompleksbundet til een azo-farvestofgruppe (1:1 metalkompleks) eller to azo-farvestofgrupper (1:2 metalkompleks).
3. Antraquinon-forbindelser, dvs. afledede af antraquinon.



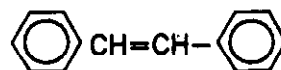
4. Triarylmethan-forbindelser.

Ud over de fire nævnte strukturer optræder inden for disse farvestofklasser også xanthen-, azin-, phthalocyanin- og nitroforbindelser.

Direkt

Direktfarvestoffer eller substantive farvestoffer til farvning af bomuld og viskose kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer:

1. Azo-forbindelser udgør langt den største gruppe inden for direktfarvestofferne.
2. Stilbenforbindelser, dvs. afledede af stilben.



3. Azo-metalkompleksfarvestoffer, hvor metalatomet som regel er kobber.
4. Thiazol-forbindelser, som indeholder thiazolringen.



Ud over de fire nævnte strukturer kan der inden for denne farvestofklasse optræde oxazin- og phthalocyaninforbindelser.

Dispersion

Dispersionsfarvestoffer til farvning af polyester, nylon og acetat kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer:

1. Azo-forbindelser udgør også her langt den største gruppe.
2. Anthraquinon-forbindelser udgør den næststørste gruppe. Med et mindre antal farvestoffer findes følgende kemiske strukturer:
3. Nitro-forbindelser indeholder ortho- eller para-nitrophenoler

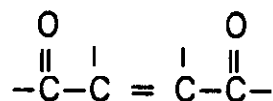


4. Methin-forbindelser. Ud over de fire nævnte strukturer kan der inden for denne farvestofklasse optræde amino-keton og quinolinforbindelser.

Kype

Kypefarvestoffer til farvning af bomuld og viskose kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer.

1. Anthraquinon-forbindelser udgør den største gruppe.
2. Indigoide forbindelser, der er karakteriseret ved at være organiske aromatiske forbindelser, der indeholder gruppen



samt enten NH-grupper eller svovlatomer eller begge dele.

Ud over disse strukturer kan der optræde amino-keton- og svovlforbindelser inden for klassen af kypefarvestoffer.

Svovl

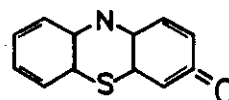
Svovlfarvestoffer til farvning af bomuld og viskose er karakteriseret ved, at de indeholder svovlforbindelser i deres ofte aromatiske molekyler.

En af følgende ringstrukturer optræder ofte i svovlfarvestofferne:

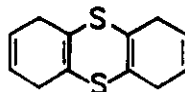
Thiazol



Thiazon



Thianthren



Naftol

Naftolfarvestoffer til farvning af bomuld og viskose er alle azofarvestoffer, som først dannes under selve farvningsprocessen.

Reaktiv

Reaktivfarvestoffer til farvning af bomuld og viskose kan tilhøre en af følgende kemiske strukturer:

1. Azo-forbindelser udgør langt den største gruppe.
2. Azo-metalkompleksfarvestoffer, hvor metalatomet som regel er chrom eller kobber, men kobolt optræder også.
3. Anthraquinon-forbindelser.
4. Phthalocyanin-forbindelser, som indeholder en stor aromatisk tetra-benzo-porphyrakin-kerne, ofte med et kompleksbundet metalatom. Dette er som regel kobber, men kan være kobolt eller nikkel.

4.1.3. Farvestofmængder

Som tidligere nævnt skønnes det, at der årligt anvendes omkring 900 tons farvestoffer pr. år i Danmark.

Det skønnes, at 250-300 tons heraf er reaktivfarvestoffer. Det har imidlertid ikke været muligt at fremskaffe tal til nærmere belysning af disse forhold.

Udnyttelsesgrad

Næste tabel opsummerer udnyttelsesgraderne for de enkelte farvestofgrupper, bortset fra naftolfarvestofferne, da disse først dannes under farvningen. Naftolforbindelserne, som er gullige, har stærkt varierende udnyttelsesgrader (7-93%):

Tabel 4.2. Udnyttelsesgrader for farvestofgrupper.

Farvestofgruppe	I fibre	I spildevand
Kationiske	ca. 98%	ca. 2%
Syre	95-98%	2-5%
Metalkompleks	95-98%	2-5%
Direkt	ca. 80%	ca. 20%
Dispersion	ca. 90%	ca. 10%
Kype	ca. 95%	ca. 5%
Svovl	ca. 60%	ca. 40%
Reaktiv	50-95%	5-50%

4.2. Oversigt over farvningsprocesser

Flotteforhold

Farvning af tekstilvarer kan foregå enten diskontinuerlig (batchvis, chargevis) eller kontinuerlig. Vandforbruget hertil afhænger af maskintype; man siger, at en given maskine anvender et givent flotteforhold, dvs. liter vand pr. kg tekstil.

Flotteforholdet 1:10 betyder altså, at der anvendes 10 l vand pr. kg tekstil.

Farvestofmængderne angives som procent af textilmængden og er stort set uafhængig af flotteforholdet. Afhængig af den ønskede farvedybde anvendes typisk fra 1 til 5% farvestof, svarende til 10-50 g pr. kg tekstil. Mængden af farvestof i spildevandet vil således kun afhænge af tilsat mængde og udnyttelsesgrad. Koncentrationen afhænger derimod desuden af flotteforholdet og det samlede antal maskinfyldninger, eller udtrykt på en anden måde, det totale vandforbrug for et parti.

4.2.1. Maskin- og apparattyper

Nedenfor følger en kort gennemgang af de anvendte maskin- og apparattyper.

Farveapparat

Til farvning af løse fibre, garn på nøgler eller garn som hanks (fed) anvendes ofte et og samme farveapparat. Materialet anbringes ved hjælp af forskellige indsatse i apparatet, der kan være cirkulært eller rektangulært. Via et rør- og ventilsystem er apparatet forbundet med en

pumpe, som sender flotten gennem materialet med skiftende strømningsretning. Flotteforholdet er relativt højt, fra 1:10 til 1:30.

Haspelkufe

Farvning af trikotagemetervarer foregår stadig i stor udstrækning på den konventionelle haspelkufe, som består af et stort kar (kufe), hvorover der er anbragt en haspel til transport af varen. Hvert varestykke er syet sammen til en endeløs strang, og varestrangene trækkes op af karret, op over haspelen og ned i karret igen, mens vådbehandling foregår. Der foretages normalt ingen bevægelse af flotten. Flotteforholdet er højt, 1:15 til 1:30.

Jet, overflow

Jetfarvemaskinen eller overflow-farvemaskinen er videreudviklingen af haspelkufen, hvor varetransporten helt eller delvis klares af flotten via et dyse- eller jetsystem. I nogle udgaver er der stadig en haspel til stede. Nogle varetyper kan ikke tåle dysepåvirkningerne, så her må man anvende overflow-maskiner, hvor varen transporteres ved hjælp fra en haspel.

Der findes i dag alle mulige kombinationer af jet- og overflowmaskiner. Flotteforholdet er relativt lavt, 1:8 til 1:12.

Jikker

Farvning af vævede varer foregår stadig ofte på den konventionelle jigger, som består af et kar med trapezformet tværsnit, hvorover er anbragt to store opviklingsvalser. Ved vådbehandlingens begyndelse er hele varebanen rullet op på den ene valse og trækkes så gennem flotten over på den anden valse. En sådan kørsel fra valse til valse kaldes en "passage" eller en "ende", og f.eks. en farvning kan betyde 6-10 eller flere sådanne passager. Flotteforholdet er lavt, 1:2 til 1:4.

Bom

Farvning på bomfarvningsapparat er beregnet for trikotagevarer eller løstvævede metervarer. Varen vikles omhyggeligt op på en perforeret bom og anbringes i apparatet, der har form som en vandretliggende cylinder. I øvrigt er apparatet principielt opbygget som et garnfarveapparat. Flotteforholdet er relativt lavt, 1:10.

Kontinue

De hidtil omtalte apparater og maskiner har været beregnet til begrænsede partistørrelser. Man taler om batch- eller chargevis eller diskontinuerlig behandling. Det er imidlertid muligt at vådbehandle en tekstilvare kontinuerligt ved i princippet at sammenbygge en række funktioner.

Foulard

Første led i et kontinueanlæg vil ofte være en foulard, dvs. et flottetrug, som varen gennemløber, efterfulgt af afpresningsvalser således at den ønskede flotteoptagelse kan sikres. Artikler, som kontinuefarves, er hovedsageligt

vævede metervarer; men der findes også anlæg for trikotagemetervarer og ligeledes for løsgods.

Et kontinueanlæg til vævede varer kan f.eks. bestå af en foulard efterfulgt af en "damper", dvs. et fixeringskammer, derefter et antal vaskekasser og til sidst en tørremaskine.

Trykning

Trykning af tekstiler er den enkleste og i reglen også billigste måde at opnå kulørte mønstre på. I modsætning til metervarefremstilling i farver, hvor der arbejdes med forskelligt farvede garner, går man ved trykning ud fra ufarvede eller ensfarvede varer og fremstiller mønstret ved stedvis at påføre eller fjerne farve. Det fremstillede mønster er således uafhængigt af den måde, hvorpå metervaren er fremstillet.

Textiltryk er i princippet en stedvis farvning, og antallet af farver er praktisk taget ubegrænset.

Film

Ved filmtryk bliver trykfarven overført til varen gennem en tynd gaze, som er spændt over en ramme af metal. I gazen er maskerne åbne, hvor farven skal trænge igennem og ned på varen. Den øvrige gaze er lukket af en beskyttelseslak. Hver farve, der skal påføres varen, må have sin egen skabelon, hvor det parti er åbent, hvor farven skal påføres stoffet. Metoden anvendes til små eller middelstore produktioner.

Rotation

Rotationstryk. I princippet påføres trykfarven på samme måde som ved filmtryk, men skabelonerne er "rullet sammen" til rør. Trykfarven er anbragt inden i disse rørformede skabeloner, som hviler ned mod stofbanen, og som "ruller" maskinen. Herved overføres trykpastaen i det ønskede mønster til stoffet.

Som ved filmtryk findes en skabelon for hver farve. Rotationstryk har vundet stor udbredelse i de seneste år.

Rouleaux

Rouleauxtryk er den trykkemetode, der giver den største produktion med ca. 5-6000 m pr. time, og den kan arbejde med indtil 10-12 farver i én arbejdsgang. For hver farve, der skal påføres stoffet, er der en graveret kobbevalse på maskinen. Hver valse er forsynet med sit eget farvetrug, således at farven under rotationen overføres til trykkevalsen. Metoden anvendes ikke længere i Danmark.

Farvestoffer

Textiltryk kan udføres med en række af de tidligere omtalte farvestofgrupper samt med plastbundne pigmenter. For at opnå en passende højviskos væske til trykprocessen anvendes fortykkelsesmidler, f.eks. polysaccharider, alginater eller syntetiske polymerer.

Som bindemiddel for pigmenter anvendes derivater af acrylsyre, butadien og vinylacetat.

Pigmenter er finkornede, principielt uopløste farvestofpartikler.

Pigmenter er som oftest organiske molekyler, der rent kemisk kan karakteriseres som azoforbindelser, phtalocyaniner, triarylmethaner eller dioxaziner, altså samme kemiske konstitutioner, som dominerer blandt de tidligere nævnte farvestoffer.

Som pigmenter anvendes desuden visse grundstoffer samt uorganiske oxider og salte.

4.3. Spildevandsmængder

En samlet vurdering af mængden af spildevand fra danske farverier er bragt i afsnit 3. Fra undersøgelser på nogle danske lønfarverier, som primært arbejder med batchvise processer, vides det, at forbruget ligger på mellem 117 og 285 l pr. kg tekstil. For virksomheder, der i større udstrækning anvender kontinueprocesser, vil forbruget kunne komme under 100 l pr. kg, og for trykkerier vil tallet typisk være omkring 60.

5. Måling af farve

Fotosyntese

Ud over at farvestoffer som tidligere nævnt kan være et æstetisk problem i recipienter, hvor de tilføres via spildevand, kan farvestofferne medføre reduceret fotosyntese, hvis de absorberer lyset ved de samme bølgelængder, som de grønne planter. Maksimal-absorbans for chlorofyl ligger i det blå område (430 nm) og det røde område (665 nm).

I referencer indeholdende oplysninger om reduktion eller fjernelse af farve fra spildevand er anvendt en lang række forskellige metoder til måling af farve. I det følgende er kort beskrevet nogle metoder anvendt til måling af farve i forbindelse med spildevandsrensning.

APHA

American Public Health Association (APHA) har fastlagt en række parametre til beskrivelse af farve i spildevand. Blandt disse parametre kan nævnes specielle farveenheder, kulør, intensitet og transmission.

ADMI

American Dye Manufacturers Institute (ADMI) /15/ har udarbejdet en standardprocedure, der bl.a. inkluderer filtrering af prøven for at fjerne suspenderet stof, der kan forstyrre den efterfølgende absorbansmåling. Målinger anbefales udført på et dobbeltstråle spektrofotometer. Absorbansmålinger i bølgelængdeområdet fra 400-700 nm omregnes via flere forskellige farveenheder til en ADMI-farveværdi.

DIN 38404

Der eksisterer tillige en tysk norm DIN 38404 /25/, som indeholder retningslinier for visuel og optisk farvebestemmelse samt bestemmelse af turbiditet og sigtedybde. Den optiske farvebestemmelse foretages ved hjælp af et spektrofotometer. Absorbansen måles ved den bølgelængde, hvor den er størst. Eventuelt filtreres prøven inden måling gennem et filter (0.45 μ m). Drikkevand benyttes som reference.

Maximal absorbans

I forbindelse med flere laboratorieundersøgelser /3, 7, 9, 10, 17/ er absorptionsspektret undersøgt i intervallet fra ca. 400 nm til ca. 700 nm, hvorefter bølgelængden, ved hvilken absorbansen var størst, er benyttet som udgangspunkt for måling af farvereduktion. Den %vise reduktion er således bestemt som reduktion i absorbansen ved en bestemt bølgelængde. Hyp-pigt har der været målt i det blå område omkring 420-440 nm. Ved denne målemetode fås imidlertid ikke et udtryk for den samlede reduktion i farve.

Absorbans

Absorbansen for et bestemt stof bestemmes på følgende måde:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_A \cdot C_A \cdot l$$

hvor

I_0 = lysintensiteten efter passage af reference

I = lysintensiteten efter passage af prøve

ϵ_A = ekstinktionskoefficienten
for stoffet A, $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$

C_A = koncentration af stoffet A i prøve, mol/l

l = kuvettetykkelse, cm

Transmissionen beregnes som

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

Ofte er i referencer angivet, at prøven er filtreret inden den spektrofotometriske måling, men hvilken type filter, der har været anvendt, er ikke nævnt. I andre tilfælde er prøven ikke filtreret inden farvereduktionsmålingen. Standard for kuvettestørrelse findes heller ikke, oftest anvendes dog 1,4 eller 5 cm-kuvetter.

Ovennævnte præsentation af målemetoder til bestemmelse af farvereduktion i textilspildevand viser, at en sammenligning af resultater vil være uhyre vanskelig, for ikke at sige umulig.

Farvemåling, Danmark

I Danmark findes på nuværende tidspunkt ingen standard for måling af farve i spildevand. Problemet med måling af farve er beskrevet i /11/, ligesom denne reference indeholder to forslag til farvemåling. Som udgangspunkt anbefales måling af absorbansen i hele det synlige område dvs. fra 400-700 nm og med identifikation af absorbans-maksimum. Ved kravværdifastsættelse for spildevand indeholdende farve foreslår den nævnte reference sigtedybde, idet kuvettelængden divideret med middelabsorbansen er lig med sigtedybden.

Udledningstilladelserne for en række farverier i Ringkøbing Amtskommune indeholder krav til farve i spildevandet. Kravet går ud på at måle absorbansen i intervallet 380-750 nm før og efter udledning. Ændringer i recipientens absorbans må efter udledningen af spildevandet ikke overstige 0.01. I foråret 1990 har nogle af farverierne i Ringkøbing Amtskommune anket dette krav til Miljøstyrelsen, og flere forventes at gøre det. På nuværende tidspunkt (forår 1990) kan man således ikke tale om, at der findes et eller flere sæt af retningslinier for udledning af farve fra farverier.

6. Farvereduktion ved spildevandsrensning

Litteratursøgning

I dette afsnit beskrives udvalgte renseprocesser på kommunale renseanlæg og tekstilfarverier med hensyn til deres evne til at reducere spildevandets indhold af farvestoffer fra tekstilfarvning. Oplysningerne er indsamlet gennem litteratursøgning i databaserne Chemical Abstract 1982-1989 og World Textile 1970-89. Følgende søgeord har været anvendt: textile waste water, dye, dyeing, color, colour, decolorize, precipitate, anaerob.

Søgningen i Chemical Abstract og World Textile resulterede i udskrift af abstracts fra henholdsvis 55 og 67 artikler, heraf blev bestilt 28, men kun 17 fandtes på biblioteker i Danmark og det øvrige Norden. Alt i alt et forholdsvis beskedent udbytte af litteratursøgning via databaser. Desuden er fundet en del relevante referencer ved tilbagesøgning udfra nyere artikler.

Renseprocesser

Af renseprocesser på kommunale anlæg, der vides at kunne reducere spildevandets indhold af farvestoffer i vandfasen, kan nævnes fældnings- og flokkuleringsprocesser, aktiv slamprocesser og anaerob slamudråkning. Disse processer er nærmere beskrevet i afsnittene 6.1-6.3 med hensyn til fældnings- og flokkuleringskemikalier, nedbrydning og adsorption af farvestoffer samt farvereduktion. I afsnittene indgår også oplysninger fra renseanlæg direkte tilknyttet tekstilfarverier.

Farvefjernelse ved spildevandsprocesser, der specielt er tilknyttet tekstilfarverier - dvs. processer som aktiv kulfiltrering, blegning (ozon og hydrogenperoxid) og membranfiltrering er beskrevet i afsnittene 6.4-6.6.

6.1. Fældning

Fældningskemikalier

Fosforfjernelse på kommunale renseanlæg kan bl.a. ske ved kemisk fældning /23/ med salte af aluminium, jern eller calcium:

Al (III): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 16 H_2O aluminiumsulfat

Fe (III): FeCl_3 , 6 H_2O jernchlorid

Fe (III): FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ JKL

Fe (II) : FeSO_4 : 2 H_2O / FeSO_4 , 7 H_2O jernsulfat

Ca (II) : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO hydrat kalk/brændt kalk

De samme kemikalier kan i visse tilfælde reducere farve i spildevand enten ved adsorption eller ved at reagere med farvestoffet og danne ufarvede forbindelser. Dette betyder, at der ved indførelse af næringssaltfjernelse på kommunale renseanlæg vil være mulighed for at forbedre farvereduktionen for vandfasen alene ved et optimalt valg af fældningskemikalie og kemikaliedosering.

Ammonium-sulfat

I tabel 6.1 /6/ er vist resultater fra laboratorieforsøg med aluminiumsulfat som fældningskemikalie. Forsøgene blev udført på forskellige typer af farvebade, der udover at indeholde farvestoffer (dispersions-, kype-, svovl-, syre- og kationiske farvestoffer) indeholdt hjælpekemikalier. "Color-value" er i tabellen angivet i ADMI-enheder.

Tabel 6.1. Nødvendig dosering af aluminiumsulfat for at opnå bedst mulige affarvning og den tilhørende TOC-fjernelse /6/.

Dye class	Dyeing no.	Substrate	Requisite alum dosage, mg/l as Al	Initial color value	Final color value	Initial TOC, mg/l	Final TOC, mg/l	TOC Reduction, %
Disperse	3	Polyester	60	315	45	300	170	43.3
Disperse	6	Polyamide carpet	30	100	50	130	110	15.4
Disperse	9	Polyester carpet	160	315 ^a	80 ^a	240	115	52.1
Disperse	14	Polyester	60	1245	230	360 ^b	130	63.9
Vat	1	Cotton	80	1910	140	265 ^b	115	56.6
Vat/Disperse	17	Polyester/cotton	50	1100 ^a	80 ^a	350	300	14.3
Sulfur	15	Cotton	8	1450	80	400	345	13.8
Disperse/Acic/Basic	19	Polyamide	8	190 ^a	55 ^a	160	135	15.6
After-copperable	4	Cotton	15	1280 ^a	80 ^a	135	100	25.9

^aPrefiltration step omitted.

^bInitial TOC for coagulation study appreciably less than TOC of raw fresh waste.

Dosering

Der blev gennemført fældninger ved varierende pH, og uanset typen af farvebad var fældningen mest effektiv ved pH 5-6. Den nødvendige dosering varierede mellem 8 og 160 mg Al/l. Doseringen kunne ikke relateres til farveværdien inden fældning, men afhang af farvebadenes øvrige indholdsstoffer, og af om farvestofferne var suspenderet, dispergeret som colloider eller

opløst. Hvis farvestofferne var opløst, afhang reduktionen med aluminiumsulfat af disses affinitet til aluminiumhydroxid i forhold til andre opløste forbindelser som f.eks. fosfat.

Bomuld
Polyester

I /12/ er beskrevet forsøg med fældning af spildevand fra et farveri, der behandler bomuld- og polyesterfibre. Før fældningen blev spildevandet behandlet biologisk i et aktiv slamanlæg (laboratorieskala). Til måling af farvereduktion blev brugt APHA-enheder, som i referencen anføres tilnærmelsesvis kan sættes lig med ADMI-enheder. Der blev gennemført fældningsforsøg med brændt kalk, jernchlorid, aluminiumsulfat og natriumaluminat. Det oprindelige spildevand havde en mørkeblå eller mørkegrøn farve.

Dosering

EPA har foreslået et udlederkrav på 300 ADMI-enheder. For at nå den værdi anvendtes de i tabel 6.2 anførte kemikaliemængder.

Tabel 6.2. Kemikaliedosering til farvereduktion /12/.

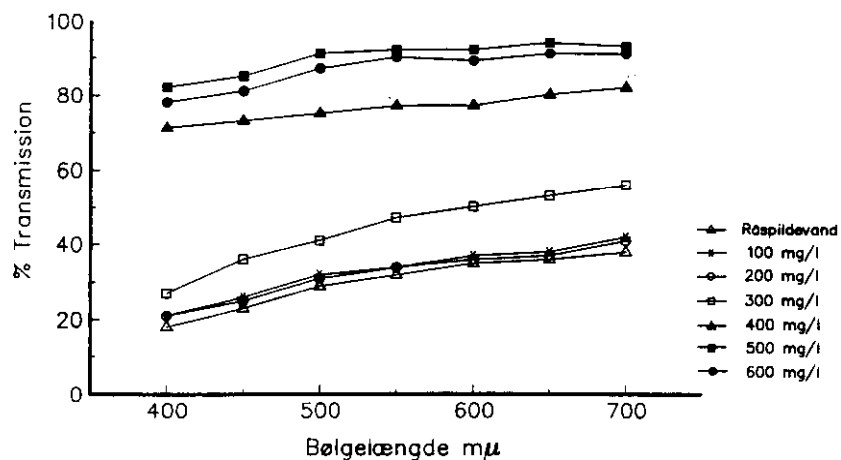
Fældningskemikalie	pH	mængde mg/l	start APHA-værdi
Jern(III)chlorid	6.5	500-600	2640
Aluminiumsulfat	5.2	200	7160
Brændt kalk	9.0	300	7160
Natriumaluminat	6.5	50-100	7160

I relation til de opnåede resultater er i /12/ anført, at fældning med aluminiumsulfat bør foretrækkes, idet der produceres mindre slam, som samtidig er lettere at håndtere end slam fra fældning med brændt kalk. Fældning med jernchlorid kræver relativt store mængder.

I /13/ er beskrevet fældningsforsøg med aluminiumsulfat på vandprøver fra en tekstilvirksomhed, som både fremstiller og farver nylonfibre. I øvrigt er der i referencen ingen oplysninger om spildevandets sammensætning og indhold af farvestoffer.

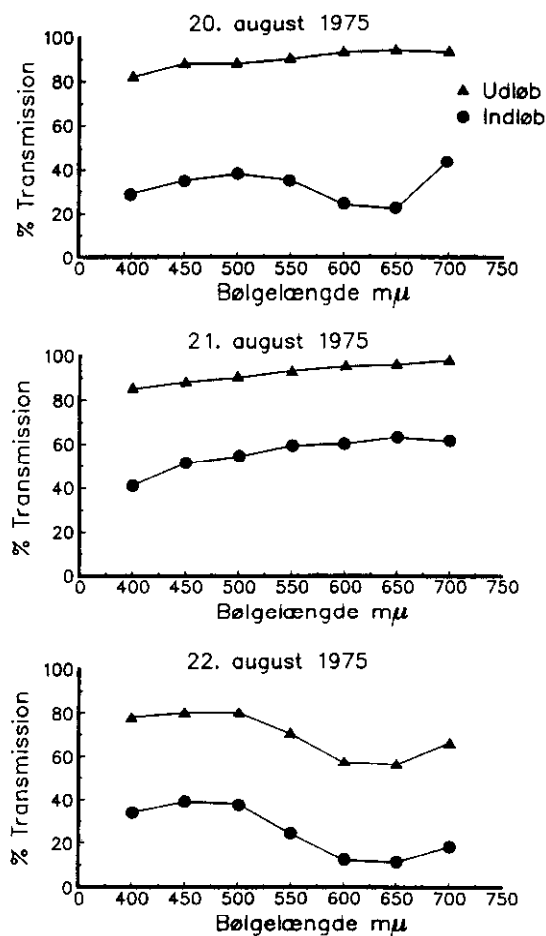
Figur 6.1 /13/ viser transmissionen efter tilsætning af mellem 100 og 600 mg aluminiumsulfat pr. l spildevand. Farvereduktionen er næsten den samme overalt i bølgelængdeområdet fra 400-700 nm.

Ved dosering af 500-600 mg/l opnås en transmission på 75-85%. Ved dosering af 700 mg/l ved pH 9.0 (figur 6.2) ses, at farvereduktionen varierer fra dag til dag formodentlig på grund af varierende spildevandssammensætning.



Figur 6.1.

Transmission som funktion af bølgelængde og afhængig af dosering af aluminiumsulfat /13/.



Figur 6.2.

Farvereduktion målt på 3 forskellige dage ved tilsætning af 700 mg/l aluminiumsulfat ved pH = 9 /13/.

Bomuld
Polyester

Syrefarve-
stoffer

Resultater fra fældningsforsøg med 3 forskellige typer farverispildevand er beskrevet i /18/. Spildevand fra anlæg A stammede fra behandling af bomuld- og polyesterfibre og indeholder svovlfarvestoffer, overfladebehandlingsstoffer, carrier og andre tilsætningsstoffer. Spildevandets farve varierede fra brun til purpur. Spildevandet fra anlæg B indeholdt syrefarvestoffer fra farvning af syntetiske fibre (tæpper). Fra anlæg C kom spildevand indeholdende farvestoffer fra farvning af naturlige og syntetiske fibre, overfladebehandlingsstoffer og carrier.

I tabel 6.3 /18/ er vist resultater fra fældning med forskellige kationiske polymere og/eller aluminiumsulfat.

Tabel 6.3. Resultater fra behandling af farverispildevand med kationiske polymere og/eller aluminiumsulfat /18/.

Plant	Polymer	Polymer Dose (mg/l)	Alum Dose (mg/l)	Raw Color (ADMI)	Final Color (ADMI)	Raw COD (mg/l)	Final COD (mg/l)
A	P1	200		5470	219	1530	950
A	P3	300		5470	195	1530	1130
A	P3	10	300	5470	184	1530	840
A	P2	300		5470	114	1530	600
C	P1	50		750	200		
C			100	750	80		
A	P4	200		1060	156	455	510
B	P2	400		4410	3950 ^a	3400	3070
B			500	4410	2420 ^a	3400	3170
B	P2	80	500	4410	705 ^a	3400	1960

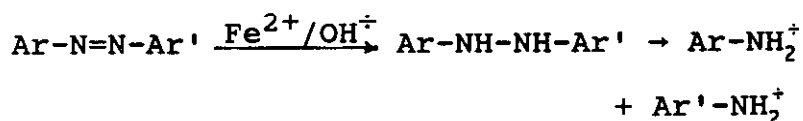
^aWaste B was not treated in sufficient manner to achieve the proposed 220-ADMI discharge standard.

Polymer-
tilsætning

I øvrigt fremgår det af referencen, at mængden af polymer, der skal tilsættes for at reducere farven af spildevandet, er stærkt pH-afhængig. Således skal der anvendes mindst polymer ved pH = 4 og stigende mængder ved stigende pH.

Azofarve-
stoffer

Forsøg med fældning af reaktivfarvestoffer (azo-farvestoffer) ved hjælp af jernchlorid og hydratkalk ($\text{Fe(II)Cl}_2/\text{Ca(OH)}_2$) /3, 4/ har vist, at der sker en kemisk reaktion, som resulterer i dannelse af ikke-farvede forbindelser:



Ar = aromatisk sidegruppe

Da azo-forbindelser tillige findes inden for grupperne af syre-, direkt-, dispersion- og kationiske farvestoffer, og der samtidig med farvefjernelsen kan opnås fosforreduktion, kan

metoden være attraktiv på kommunale anlæg, hvor farverispildevand renses sammen med kommunalt spildevand.

I /3/ er redegjort for et fuldskala eksperiment med affarvning af spildevand bestående af 70% textilspildevand og 30% kommunalt spildevand. Det omtalte anlæg til 33.000 PE bestod af et sandfang, en forklaringstank og et aktiv slam-anlæg. Ved forsøget blev jernchlorid og hydratkalk doseret umiddelbart efter sandfanget, hvorefter spildevand blev ledt til et regnvandsbassin, der ved forsøget midlertidigt anvendtes som fældningstank. Det fældede spildevand ledtes derfra til forklaringstanken og videre til anlæggets biologiske trin.

Resultater fra analyse af døgnprøver udtaget under fuldskala-forsøget er vist i tabel 6.4. Tallene er middelværdier af 5 prøver.

Tabel 6.4. Resultater fra fældningsforsøg med jern(II)chlorid og hydratkalk /3/.

	Zulauf	Zulauf Biologie	Endablauf
Extinktion	0.6	0.16	0.08
CSB mg/l	450	237	45
BSB ₅ mg/l	251	117	8
NH ₄ ⁺ mg/l	13.8	12.4	7
NO ₃ ⁺ mg/l	7.5	7.6	13.7
Ges.P mg/l	12.8	1.2	0.7

Farvemåling

Spildevandets farve inden rensning var rødviollet, og derfor blev absorptionsmålingerne udført ved en bølgelængde på 533 nm (max. absorptions). Som det fremgår af tabel 6.4, faldt absorptionen fra 0.6 i tilløb til 0.16 efter fældning og til 0.08 i udløbet. I udløbet havde spildevandet ved absorption 0.1 en svag rødlig farve. Ved en absorption på 0.05 var spildevand ikke synligt farvet.

Ved fældningen skete en samtidig reduktion i spildevandets fosforkoncentration, således at koncentrationen i afløbet var <1 mg/l.

Det er vigtigt, at slammet fra fældningen fjernes før det biologiske trin, idet det grønne slam herfra er stærkt iltforbrugende. Samtidig

med fældningen opnåedes en lavere slambelastning af det biologiske trin og dermed forbedret rensning og afløbskvalitet for spildevandet. /3/.

Undersøgelserne refereret i dette afsnit viser, at det er vanskeligt umiddelbart at udnytte resultaterne, idet der er få eller ingen oplysninger om type og koncentration af farvestoffer i det undersøgte spildevand. Samtidig varierer metoderne til bestemmelse af farve (bølgelængde, absorbans, transmission, ADMI-værdi, filtreret/ufiltreret prøve) fra undersøgelse til undersøgelse. På den baggrund er det svært at opstille generelle retningslinier for reduktion af farve ved fældning. Der må i hvert enkelt tilfælde gennemføres forsøg, der kan vise, om tilstrækkelig farvefjernelse kan opnås med de umiddelbart mest lovende fældningskemikalier set i forhold til udledningsforhold, spildevandsmængde, farvestofkoncentration, farvestoftype, øvrige indholdsstoffer m.v.

De sidstnævnte kommentarer er også gældende for beskrivelser af farvereduktionsmetoder i afsnittene 6.2 - 6.6.

6.2. Aktiv slam processer

Nedbrydelighed

Generelt anses farvestoffer for svære at nedbryde biologisk, hvilket hænger sammen med et ønske hos forbrugerne om farveægthed for tekstiler, der benyttes til beklædning, tæpper, gardiner og lignende. Det er nærliggende at antage, at farvestoffer, der ikke ændrer kulør, når de udsættes for kropssved/varme heller ikke er umiddelbart letnedbrydelige i aerobe biologiske renseanlæg. Eventuel farvefjernelse sker i sådanne anlæg ved adsorption af farvestoffer til slampartikler.

Batch-test

Ved hjælp af en simpel batch testmetode med slam i en koncentration på 3 g TS/l har der været gennemført målinger af mængden af farvestof, som ikke adsorberes /20/. Herudfra blev den adsorberede mængde beregnet. Det anvendte slam var hentet på et kommunalt renseanlæg og efterfølgende tilsat kunstigt spildevand. Reduktion af farve i vandfasen blev efter centrifugering af prøverne registreret ved at måle ved bølgelængder, der gav maksimal absorbans. I undersøgelserne indgik farvestoffer fra følgende grupper: syre-, kationiske-, reaktiv-, direkt- og dispersionsfarvestoffer. I alt 6 laboratorier deltog i forsøgene, der førte til følgende generelle konklusioner:

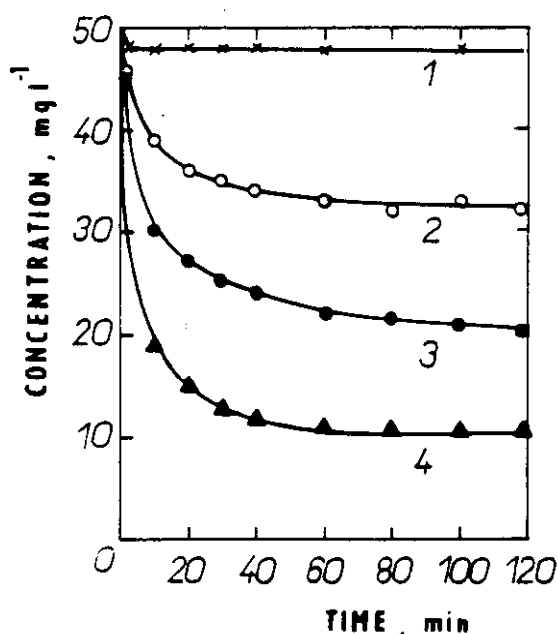
Adsorptions- evne

- Syrefarvestoffer med høj opløselighed adsorberes dårligt, og antallet af sulfogrupper påvirker adsorptionsevnen - få sulfogrupper, god adsorptionsevne.
- Reaktivfarvestoffer adsorberes generelt dårligt.
- Direktfarvestoffers adsorptionsevne er sædvanligvis god og uafhængig af antallet af sulfogrupper.
- Dispersionsfarvestoffers adsorptionsevne varierer fra god til middelgod.
- Kationiske farvestoffer adsorberes godt.

God adsorption svarer til, at 80% eller mere af farvestoffet adsorberes, men for enkelte farvestoffer er der mellem de enkelte laboratorier konstateret store variationer i registreret adsorptionsevne.

I /7/ er beskrevet en undersøgelse af 10 syrefarvestoffer (azo-gruppen) og 5 reaktiv farvestoffers evne til at adsorbere til aktiv slam fra et semikontinuert anlæg i laboratorie-skala, hvor der tilførtes peptonspildevand, som substrat.

Farvestofkoncentrationen i centrifugerede prøver blev bestemt udfra absorbansmålinger og standard absorbanskurver optegnet for hvert farvestof.



Figur 6.3.

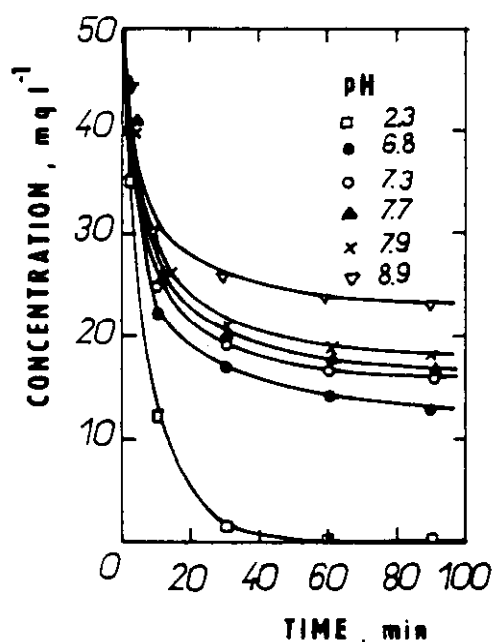
Kinetik for adsorption af farvestoffer /7/.

1. reaktivfarvestof
2. og 4. syrefarvestoffer
3. direktfarvestof.

Adsorptions- hastighed

Figur 6.3 /7/ viser, at maksimal adsorption opnås efter 40-120 minutter. Altså efter relativ kort tid i forhold til opholdstiden for spildevand i aktiv slam anlæg. Ved undersøgelsen registreredes stigende fjernelse ved stigende molekyl størrelse. Ligesom et voksende antal azo- og hydroxylgrupper medførte stigende adsorption. Som nævnt i forbindelse med /20/ registreredes i /7/, at en stigning i antallet af sulfogrupper førte til faldende adsorption.

Figur 6.4 /7/ viser et eksempel på pH's indflydelse på ligevægtskoncentrationen for syrefarvestoffer, hvis adsorptionsevne specielt påvirkes af pH i retning af, at adsorptionsevnen stiger ved faldende pH.



Figur 6.4.

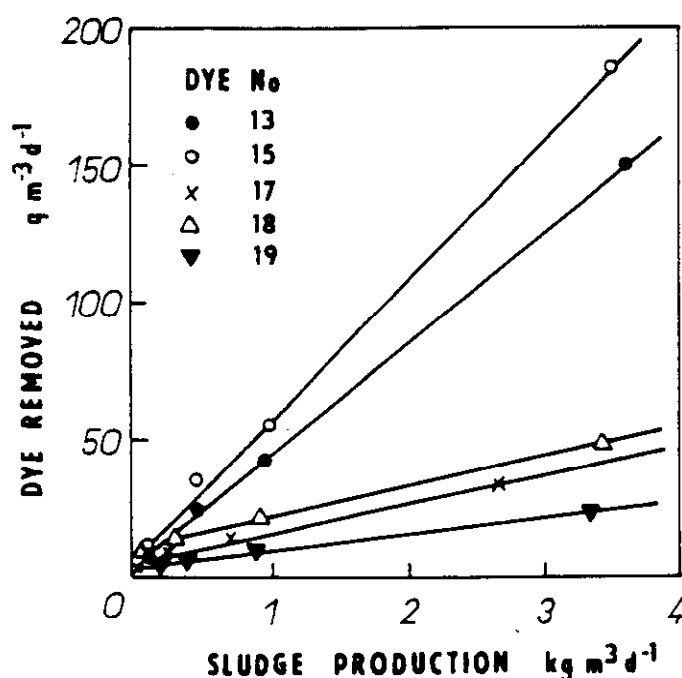
Ligevægtskoncentration afbildet som funktion af pH /7/.

Slamhætning

Sedimentations- egenskaber

I samme undersøgelse konstateredes for laboratoriereaktorer i kontinuerlig drift, at tilstedeværelse af farvestof i en koncentration på 10 mg/l havde ringe eller ingen indflydelse på rensningseffektiviteten (COD-fjernelse), ligesom slammets sedimentationsegenskaber syntes upåvirket af farvestoftilsætningen.

Som det ses af figur 6.5 /7/, førte en stigende slamproduktion til stigende farvefjernelse.



Figur 6.5.

Farvefjernelse afbildet som funktion af slamproduktion /7/

13 og 15 direktfarvestoffer.

17, 18 og 19 reaktivfarvestoffer.

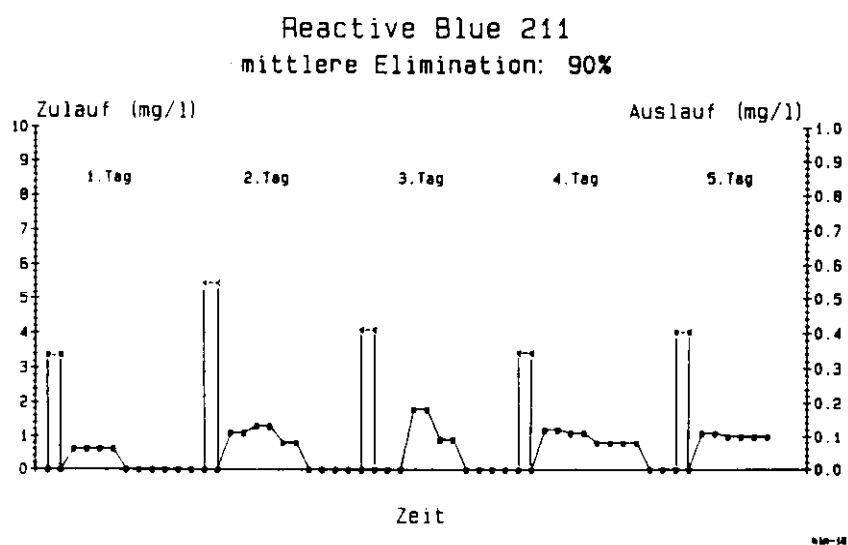
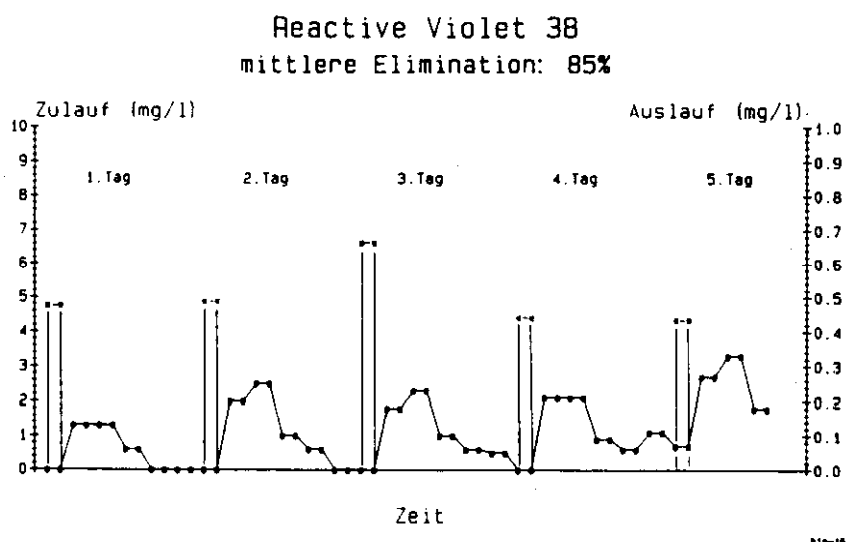
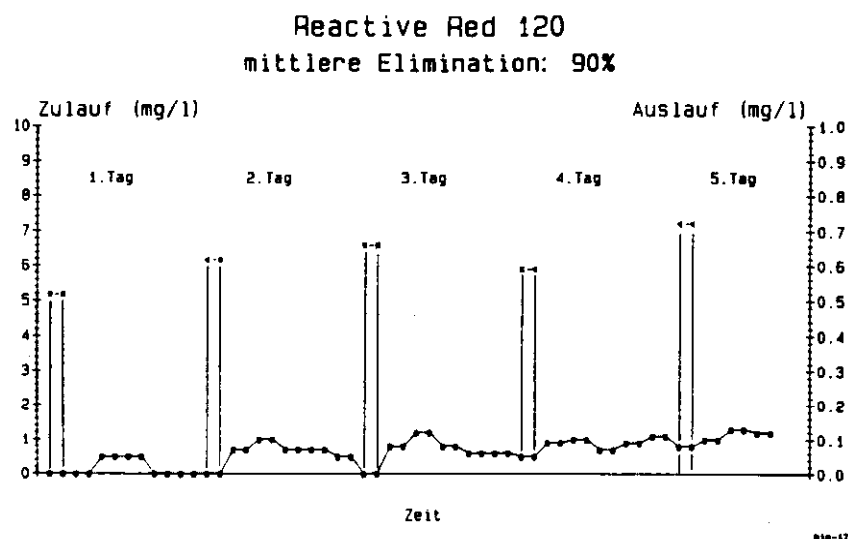
Med baggrund i mistanke om, at farvestoffer i spildevand kan føre til slamhæmning (nedsat rensningseffektivitet) på biologiske renseanlæg gennemførtes en undersøgelse /9/ af slamhæmningsegenskaberne for 64 syrefarvestoffer, 30 direktfarvestoffer, 24 reaktivfarvestoffer, 30 kationiske farvestoffer og 21 andre farvestoffer (kype, pigment og svovlfarvestoffer). Ved forsøgene blev benyttet slam fra et aktiv slam anlæg, som tilførtes syntetisk spildevand. Tørstofkoncentrationen var 1.6 g/l. Resultatet af forsøgene var, at 18 farvestoffer indenfor gruppen af kationiske farvestoffer førte til nedsat slamrespiration ved koncentrationer på <100 mg/l, dvs. der blev observeret IC₅₀-værdier <100 mg/l, hvor IC₅₀ betegner 50% hæmning af respirationshastigheden målt i mg O₂/l·min. For alle de øvrige undersøgte farvestoffer konstateredes ingen IC₅₀-værdier <100 mg/l.

Slam-
respiration

Calcium

I referencerne /7, 20/ betragtes reaktivfarvestoffer, der er vandopløselige, polære og indeholder sulfogrupeer, som værende svære at fjerne i biologiske anlæg. Disse farvestoffer kan dog ved tilstedeværelse af calciumioner danne tungtopløselige forbindelser. I /19/ er beskrevet, hvorledes det i et pilotanlæg af aktiv slam typen lykkedes at reducere indholdet af reaktiv farvestoffer fra 3-8 mg/l i tilløbet til maksimalt 0.3 mg/l i afløb (se figur 6.6).

Forsøg i aktiv
slamanlæg



Figur 6.6.

Forløbet i koncentration af Reaktiv Rød 120, Reaktiv violet 38 og Reaktiv blå 211 i til-og afløb fra pilotanlæg (aktiv slam) /19/.

Hårdhed

Forskellen mellem dette pilotforsøg og mange andre tidligere gennemførte pilot og laboratorieforsøg var, at i stedet for en hårdhed på 15°dH i tilløbet tilsattes calciumhydroxid, således at hårdheden i stedet var 70°dH. Samtidig var koncentrationen af opløst organisk kulstof i tilløbet ekstrem lav i forhold til normal standard (5 mg/l mod 400 mg/l). Dette førte ved en slamkoncentration på 2 g/l til en meget høj adsorptionskapacitet for slammet.

Sidstnævnte undersøgelse viser, at forudsætningerne, under hvilke der gennemføres forsøg med fjernelse af farvestoffer i biologiske anlæg, har stor betydning for resultatet. Samtidig viser undersøgelsen, at så realistiske betingelser som muligt er vigtige for vurdering af, i hvilket omfang farvestoffer kan fjernes i fuldskala anlæg.

6.3. Anaerob udrådning

Slam-
udrådning

På kommunale renseanlæg benyttes ofte anaerob udrådning af overskudsslam inden afvanding, borttransport og slutdisponering. Er der i forbindelse med aktiv slamprocesser adsorberet farvestoffer til slammet, vil disse fortsat følge slamfasen, såfremt der ikke ved eksempelvis anaerob udrådning sker nedbrydning af farvestoffer. Det vil således være væsentligt for valg af slutdisponeringsform (eks. losseplads/landbrugsjord/kemikalieaffaldsdepot) at vide, om farvestoffer nedbrydes helt eller delvis under anaerobe forhold, der også vil kunne forekomme, hvor slammet slutdisponeres.

I /10/ er beskrevet en undersøgelse af anaerob nedbrydning af 22 farvestoffer tilhørende grupperne, syrefarvestoffer, kationiske farvestoffer, reaktivfarvestoffer og direktfarvestoffer (væsentligst azo- og antraquinonfarvestoffer).

Batch-test

Der blev ved undersøgelsen både anvendt slam fra anaerobe laboratoriereaktorer og fra opvarmede rådnetanke, som behandlede overskudsslam fra kommunale renseanlæg. Batch-testene udførtes med en farvestofkoncentration på 100 mg/l, og farvefjernelsen målt efter 14, 28 og 42 dage ved at bestemme absorbansen ved den bølgelængde, hvor absorbansen var maksimal.

Azofarvestoffer

Resultat af undersøgelsen viste en betydelig nedbrydning af de 4 mono og 6 diazoforbindelser, som benyttedes ved forsøgene. Der konstateredes store variationer i farvefjernelse (33-100%), men med et gennemsnit på 60%. Polyazo-forbindelser kan forventes at være tungere nedbrydelige end mono- og diforbindelser. For 3 ud af 4 antraqui-

nonforbindelser konstateredes god farvefjernelse. I visse tilfælde observeredes farveændring, der muligvis skyldtes dannelse af farvede metabolitter.

Reaktiv-
farvestoffer

Batch-forsøg /26/ med anaerob nedbrydning af farveflotte indeholdende reaktivfarvestoffer indikerede en samtidig farvefjernelse.

I forbindelse med litteratursøgningen er ikke fundet resultater fra anaerobe nedbrydningsforsøg, hvor der samtidig med registrering af farvefjernelse er analyseret for nedbrydningsprodukter.

Anaerob udrådning vil i Danmark næsten altid være knyttet til større biologiske renseanlæg af aktiv slamtypen, og processen vil derfor kun i få tilfælde være aktuel at etablere på de enkelte tekstilfarverier.

6.4. Aktiv kulfiltrering

Høj
rensningsgrad

Aktiv kulfiltrering anvendes ved spildevandsrensning, hvor lave koncentrationer af opløst organisk stof ønskes fjernet eller som sidste trin i en renseproces, hvor høj rensningsgrad er påkrævet for eventuelt at kunne genanvende vandet. Ved processen adsorberes organisk stof til aktivt kul, som efterhånden mættes, hvorefter kullene udskiftes og enten destrueres eller regenereres.

I /6/ er beskrevet forsøg i et jar-test apparat med fjernelse af farve fra brugte farvebade. Udvalgte resultater fra forsøgene er vist i tabel 6.5.

Tabel 6.5. Nødvendig mængde aktivt kul for at opnå bedst mulig farvefjernelse.

Dye class	Dyeing no.	Substrate	Requisite PAC dosage mg/l	Most effective type of PAC ^a	Most effective pH	Initial color value	Final color value	Initial TOC, mg/l	Final TOC, mg/l	TOC Reduction, %
Reactive	5	Cotton	2500	HD-3000 ^b	3.5	3,890	25	150 ^d	20	86.7
Reactive	16	Cotton	1700	HDB, KB	6	1,390	50	230	140	39,1
Basic	8	Poly-acrylic	1000	KB, D-14, D-16	4.5	12,000 ^c	100 ^c	255	140	45.1
Basic	18	Polyester	400	KB, D-14, D-16	7	2,040 ^c	100 ^c	1120	800	28.6
Acid	10	Polyamide	1000	KB, HDB, D-14, D-16	5.1	4,000	260	315	175	44.4
Azoic	20	Cotton	800	D-14, D-16, HD-3000	4	2,415	100	170	135	20.6
Acid (1:2 Metal Complex)	2	Polyamide	900	D-16 ^b	6.8 ^b	370	100	400	325	18.8
Disperse/ Acid/Basic	13	Polyamide carpet	500	KB	3	720 ^c	40 ^c	130	50	61.5

^aCarbons tested were DARCO HDB, HD-3000, KB, S-51, HYDRODARCO C, and NUCHAR D-14, D-16.

^bOnly one type of carbon or one pH tested.

^cPrefiltration step omitted.

^dInitial TOC for adsorption study appreciably less than TOC of raw fresh waste.

pH

Forsøgene viste ingen sammenhæng mellem kulforbrug og farveværdien for farvebadene målt ved forsøgets start. Dette kan skyldes varierende adsorptionsevne for øvrige organiske forbindelser i farvebadene. For mange organiske forbindelser konstateres ofte stigende adsorption ved faldende pH, men dette var ikke tilfældet med farvestofferne ved det nævnte forsøg.

Som det fremgår af tabel 6.5, skete der en effektiv affarvning af farvebade indeholdende reaktiv-, kationisk og syrefarvestoffer. Den samtidige fjernelse af TOC varierede meget fra farvebad til farvebad.

Pilotforsøg

Ved et pilotforsøg /27/ med rensning af farvebade i kulkolonner med granuleret aktivt kul konstateredes effektiv farvefjernelse for de samme farvestofgrupper, som nævnt ovenfor plus direktefarvestoffer. For de fire nævnte farvestofgrupper (direkt-, syre-, kationisk og reaktiv) reduceredes farvestofindholdet fra mellem 45 og 320 mg/l til <2 mg/l. Rensningsforsøg med fjernelse af uopløselige farvestoffer, som dispersions- og naftolfarvestoffer resulterede kun i delvis fjernelse.

Aktiv kultype

Der produceres mange forskellige typer aktivt kul med meget varierende egenskaber og dermed også varierende affinitet til farvestoffer. Derfor vil det altid være nødvendigt at gennemføre forsøg med det aktuelle spildevand for at finde frem til den kultype med de bedste adsorptionsegenskaber overfor farvestoffer.

Der er gennemført mange forsøg med farveadsorption til restprodukter fra forskellige produktioner eksempelvis savsmuld, halm, flyveaske, affald fra bomuldsproduktion bentonit o.lign. /24, 26/. Ofte er farveadsorption en besked og samtidig kan opstå problemer med bortskaffelse af restprodukter.

6.5. Ozonbehandling

Ved behandling af tekstilspildevand med ozon bliver tilstedeværende farvestoffer oxideret, hvorved der dannes ufarvede forbindelser.

Farvereduktion

Ved behandling af spildevand fra en tæppefabrik med ozon (15 mg/l) opnåedes 80% farvereduktion /28/. Farvereduktion med ozon vil som for andre farvereduktionsmetoder være stærkt afhængig af farvestoftype, pH og spildevandets øvrige indholdsstoffer.

I /6/ er beskrevet forsøg med ozonering af forskellige farvebade, hvor det konstateredes, at reaktivfarvestoffer affarvedes ved en forholdsvis lav ozonkoncentration (1 mg/l), mens dispersionsfarvestoffer var vanskeligere at affarve. Basiske farvestoffer affarvedes let, men det var svært at opnå under 200-300 ADME-enheder for de ozonbehandlede farvebade. Ozons farvereduktions effekt var meget varierende overfor direkt-farvestoffer.

Anvendes ozon forud for en biologisk behandling, kan det betyde, at sædvanligvis svært oxiderbare stoffer bliver gjort lettere omsættelige i et biologisk anlæg.

Ozonering er sædvanligvis en dyr proces at etablere, idet ozongenereringen skal foregå på stedet, hvor spildevandsbehandlingen sker.

Hydrogenperoxid

Hydrogenperoxid vil også kunne anvendes til farvereduktion, men der er i den gennemgåede litteratur ikke fundet værdier for hydrogenperoxids farvereduktionsevne, eller for hvilken dosering, der skal anvendes for at affarve tekstilspildevand.

6.6. Membranfiltrering

Etableres på tekstilfarverier spildevandsrensning i form af mikrofiltrering, ultrafiltrering eller omvendt osmose (hyperfiltrering), vil resultatet af rensningen ofte være så god, at der skabes mulighed for genanvendelse af det rensede vand på virksomheden.

Mikro-
filtrering

Ved mikrofiltrering tilbageholdes kolloider og suspenderede partikler $>0.1\mu$, som vil være indeholdt i koncentratet. Makromolekyler vil findes i permeatet.

Ultra-
filtrering

Ultrafiltrering følger ofte efter en mikrofiltrering. Koncentratet fra denne behandling vil indeholde makromolekyler (10-1000 Å), mens permeatet vil bestå af vand og salte.

Hyper-
filtrering

Hyperfiltrering (omvendt osmose) resulterer i et koncentrat indeholdende såvel salte som makromolekyler, idet materiale under 10Å vil være til stede i koncentratet. Permeatet vil ofte have en kvalitet, der muliggør genanvendelse.

Rensning af spildevand fra farvning af bomuld, polyester og nylon i et pilotanlæg bestående af sigter, et fældnings/flokkuleringstrin, mikrofiltrering og 2-trins hyperfiltrering førte til, at 90-95% af spildevandmængden kunne genbruges i virksomheden /21/. Udvalgte analyseresultater (middelværdier) fra dette pilotrensningsforsøg er anført i tabel 6.6.

Tabel 6.6. Resultater før og efter rensning ved hjælp af mikro- og hyperfiltrering /21/.

	COD mg/l	pH	ADMI enheder
råspildevand	760	7.9	1365
efter mikrofiltrering	225	6.0	220
efter hyperfiltrering	28	5.8	21

Som det fremgår af tabellen, opnås en relativ kraftig farvereduktion alene ved mikrofiltrering, idet ADMI-værdien ligger under den tidligere nævnte grænseværdi på 300, som er opstillet af EPA. Efter hyperfiltrering vil permeatet ved en ADMI-værdi på 21 ikke være synligt farvet.

Gen-
anvendelse

Andre forsøg /22/ med hyperfiltrering har vist, at det er muligt at opnå genanvendelse for mellem 88% og 96% af farvet tekstilspildevand. Samtidig er i referencen nævnt muligheden af at genvinde stoffer fra koncentratet.

Ved pilotforsøg med rensning af farvebade ved hjælp af omvendt osmose konstateredes for direkt-, syre-, reaktiv-, metalkomplex-, dispersion-, kype- og kationiske farvestoffer en farvereduktion, der medførte farvestofkoncentrationer på <2 mg/l /27/.

6.7. Sammenfatning, rensemetoder

Oversigt

Tabel 6.7 indeholder en oversigt over, i hvilket omfang forskellige farvestoftyper kan forventes fjernet med rensemetoder som fældning, aktiv slamprocesser, aktiv kulfiltrering, membranfiltrering, ozonbehandling og anaerob udrådning. Oversigten er opstillet på baggrund af referencer nævnt i afsnit 6.1 til 6.6.

Tabel 6.7. Oversigt over effektiviteten af rensemetoder til farvefjernelse.

Farvestof- typer	Aluminium- sulfat	Kalk	Aktiv slam	Aktiv kul	Membran filtr.	Ozon	Anaerob udrådning
Dispersion	+	+/-	+/-	+/-	+	-	0
Kype	+	+/-	0	+/-	+	+	0
Naftol	+	+/-	0	+/-	-	0	0
Direkt	+/-	+/-	+/-	+	+	0	+/-
Syre	+/-	+/-	+/-	+	+	+	+/-
Reaktiv	+/-	+/-	+/-	+	+	+	+/-
Kationiske	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+	+/-
Metalkomplex	+/-	+/-	0	+	+	0	0
Svovl	+	+/-	-	-	0	+	0

+ god farvefjernelse
+/- varierende resultater med farvefjernelse
- ringe eller ingen farvefjernelse
0 ingen oplysninger.

Varierende
farvefjernelse

Umiddelbart ses, at for de fleste rensemetoder er ved forsøg opnået meget varierende farvefjernelse. Dette skyldes bl.a. vidt forskellige forsøgsbetingelser specielt med hensyn til spildevandets sammensætning, kemikaliedossering, pH og forsøgsapparat.

Azofarvestoffer

Membranfiltrering er den metode, der er opnået de bedste farvefjernelsesresultater med. Dog vil anvendelse af denne metode ofte inkludereanfældning. Med rensemetoder som kemisk fældning, aktiv slamprocesser og anaerob udrådning er der opnået meget varierende fjernelsesgrader. Det skal dog bemærkes, at kommunalt spildevand blandet med farverispildevand kan fældes med jern(II)chlorid/calciumhydroxid, hvorved der opnås en god farvefjernelse for farvestoffer med azo-struktur. Azo-farvestoffer findes indenfor følgende farvestofgrupper: Kationiske, syre-, direkt-, dispersion-, naftol- og reaktiv-farvestoffer og udgør således en dominerende del af tekstilfarvestoffer.

Normalt er fældningsprocesser relativt billige at etablere rent anlægsmæssigt, mens aktiv kulfiltrering, membranfiltrering og ozonering vil være dyre. Samtidig kræves ofte forud for aktiv kulfiltrering og membranfiltrering en forbehandling af spildevandet. Aktiv slam anlæg og anaerob udrådning vil aldrig etableres blot for at opnå farvefjernelse og vil derfor ikke indgå på samme måde ved valg af renseprocesser til farvefjernelse.

Andre metoder

Ud over renseprocesser nævnt i afsnittene 6.1 til 6.6 er afprøvet en række andre metoder til farvefjernelse. Blandt disse kan nævnes blegeprocesser med anvendelse af natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), chlor (Cl_2), chlorsyrling (HClO_2) og chloramin (NH_2Cl). Desuden kan der ved processer, som ionbytning, gamma-stråling og elektrokemisk behandling af tekstilspildevand ske affarvning. Ved sidstnævnte proces dannes jern (II) hydroxid, hvorefter procesforløbet er som beskrevet ved fældning med jern (II) chlorid og hydratkalk (se afsnit 6.1). I Vesttyskland arbejdes med behandling af tekstilspildevand i rodzoneanlæg.

7. Farvereduktion ved hjælp af renere teknologi

Begrebet renere teknologi er begyndt at dukke op i forskellige sammenhænge inden for tekstilindustrien. Dels synes der at blive stillet krav om indførelse af renere teknologi i nogle farveriers miljøgodkendelser, dels har DBTI for Miljøstyrelsen gennemført en branchekortlægning med titlen "Renere teknologi i tekstil- og beklædningsindustrien".

Rapporten peger bl.a. på en række praktiske samt mere teoretiske muligheder for at indføre renere teknologi på de vådbehandlede virksomheder, og enkelte af disse tager enten sigte på at reducere farvestofindholdet i spildevandet, eller vil som sekundær virkning have betydning herfor.

7.1. Substitution

Rapporten behandler i flere sammenhænge substitutionsprincippet, altså det forhold, at man søger at erstatte miljøbetænkkelige kemikalier med andre, som teknisk set er acceptable og mindre miljøbetænkkelige. Samtidig er det vigtigt, at det ikke medfører arbejdsmiljøproblemer.

Substitution af farvestoffer kan være vanskelig at gennemføre, da opgaven er at ramme en ganske bestemt nuance samtidig med opnåelsen af et vist ægthedsniveau. Substitution kan benyttes ud fra i hvert fald tre forskellige synsvinkler, nemlig enten at udvælge farvestoffer med høj udnyttelsesgrad, farvestoffer som er letnedbrydelige, eller farvestoffer, som ikke indeholder tungmetaller. Andre udvælgelseskriterier kan også komme på tale.

I det omfang miljømærkning eller markedsføring af "miljøvenlige" tekstiler vinder indpas i branchen, vil det også kunne få indflydelse på valget af farvestoffer.

I sin yderste konsekvens vil renere teknologi på dette område medføre, at alle tekstilvarer optræder ublegede og ufarvede, men så længe der ønskes farvede tekstiler, må der også forventes en vis mængde farvestoffer i spildevandet.

7.2. Optimering af reaktivfarvning

De teknisk betydningsfulde reaktivfarvestoffer, der som tidligere omtalt anvendes til farvning af bomuld og andre cellulosefibre, har relativt dårlige udnyttelsesgrader, mellem 50 og 90%. Der er i faglitteraturen omtalt en række potentielle muligheder for at forbedre udnyttelsesgraden, bl.a. ved at anvende automatisk dosering og styring af processen.

Det er i ovennævnte rapport foreslået, at der arbejdes videre med dette emne, og hvis der opnås gode resultater hermed, vil det få indflydelse på indholdet af farvestoffer i spildevandet.

Det kan tilføjes, at der på farvestoffabrikkerne foregår et løbende udviklingsarbejde med det formål at forbedre reaktivfarvestoffernes udnyttelsesgrader.

7.3. Rensning og genanvendelse af vand

Rensning af tekstilspildevand, enten delstrømme eller totalmængder, med det formål at genanvende vandet på farveriet, må anses for at være teknisk muligt, og stigende vandpriser og afledningsafgifter gør det mere og mere økonomisk attraktivt.

I sin yderste konsekvens vil et sådant koncept kunne resultere i farverier helt uden processpildevand. I Vesttyskland har et farveri offentliggjort en plan, som sigter mod etableringen af verdens første "spildevandsfrie tekstilvirksomhed".

8. Strategi for rensning

Valg af strategi

Hvilken strategi, der skal vælges for rensning af tekstilspildevand indeholdende farvestoffer, vil afhænge af en lang række faktorer, der bør undersøges, inden det endelige valg tages. Kun 4 farverier i Danmark udleder spildevand til recipienter, resten leder spildevandet til kommunale renseanlæg. Omlægning af udledningsforholdene vil derfor kun i få tilfælde kunne forventes at få indflydelse på valget af rensestrategi.

Der kan opstå 4 situationer, hvor ændring i strategi for rensning kan blive aktuel, nemlig hvor:

- 1) Den eksisterende udledningstilladelse ikke overholdes.
- 2) Udledningstilladelsen skærpes.
- 3) Den eksisterende udledningstilladelse overholdes, men spildevandet formodes at påvirke det kommunale anlæg i uheldig retning.
- 4) Økonomiske forhold gør det attraktivt at indføre renere teknologi, forrensning eller forbedre forrensningen.

De 2 første situationer vil kunne opstå såvel ved direkte udledning som ved udledning til kommunale renseanlæg. I det følgende er de 4 situationer kommenteret.

Udlednings- tilladelse overholdes ikke

Ad 1 Overholdes udledningstilladelsens krav ikke, undersøges hvilke parametre, der sker overskridelser for, og i hvilket omfang overskridelserne forekommer med hensyn til koncentration, mængde og hyppighed. Omfatter overskridelserne krav til farve, indsamles oplysninger om virkshedsens brug af farvestoffer (type, mængder), farveprocesser, sammensætning af spildevandet i øvrigt og variation i spildevandsmængder og stofkoncentrationer. Udfra disse oplysninger vurderes indledningsvis, om overholdelse af udledningstilladelsen kan opnås ved optimering af eksisterende renseprocesser, indførelse af rensning på en eller flere delstrømme eller indførelse af supplerende rensning på det samlede spildevand.

Skærpelse af udlednings- tilladelse

Ad 2 Skærpes udledningstilladelsen med hensyn til farve i spildevandet, følges den samme procedure som nævnt under ad 1.

Påvirkning af
kommunale
renseanlæg

Ad 3 På kommunale anlæg, der får tilført farvestofholdigt spildevand, vil eventuelle problemer ofte kunne henregnes til farvet slam, farvet udløb, uheldige slamegenskaber (slamhæmning, afvanding, sedimentation) og/eller andre driftsproblemer. De 2 førstnævnte problemer kan umiddelbart relateres til spildevandets indhold af farvestoffer, mens de 2 sidstnævnte problemer, ligeså vel vil kunne være forårsaget af andre indholdsstoffer i spildevandet, idet forbruget af hjælpestoffer ved textilfarvning er ret betydeligt, og mange af disse stoffer vil med lige så stor sandsynlighed kunne påvirke driften af kommunale renseanlæg. Ved slamhæmning, dårlige sedimentations- og afvandingsegenskaber for slam eller andre driftsproblemer er det derfor vigtigt at få fastslået, om farvestoffer er den egentlige årsag.

Ved farve i udløb eller ved farvet slam bør overvejes, om ændringer i driften med hensyn til fældningskemikalier, fældningsprocedure og slamhåndtering kan reducere problemet i tilstrækkeligt omfang. Alternativt må forrensning af textilspildevandet foreslås.

Økonomi

Ad 4 Indførelse eller øgning af vandafledningsafgifter for textilfarverier kan bevirke, at reduktion i spildevandsmængden og/eller stofmængden bliver økonomisk fordelagtigt. En sådan reduktion vil kunne ske ved indførelse af renere teknologi og/eller rensning på delstrømme (membranfiltrering, aktiv kulfiltrering) og genbrug af vand og eventuelt hjælpekemikalier.

Vandafledningsafgifter vil oftest være fastsat udfra spildevandsmængder og eksempelvis indhold af organisk stof (COD, BOD, suspenderet stof). Det vil derfor sjældent være farvestofindholdet, som af økonomiske årsager tilskynder indførelse af forbedret rensning og/eller renere teknologi på textilfarverier, med mindre der samtidig kan opnås tilstrækkelig kraftig reduktion i råstofforbruget (vand og kemikalier). Det anbefales dog, at der ses på farvefjernelseseffektiviteten ved valg af rensemetode.

Kombination af
rensemetoder

Valg af rensemetoder til reduktion af farvestof i spildevand, som enten ledes til kommunale anlæg eller ledes direkte til recipient, kan delvist ske ved at kombinere oplysninger fra undersøgelser nævnt i ovenstående afsnit med rensemetoders farvefjernelseseffektivitet, som er beskrevet i afsnit 6. I langt de fleste tilfælde vil en kombination af flere rensemetoder være nødvendig på grund af spildevandets kompleksitet.

9. Forslag til laboratorieforsøg

Kemisk fældning

I forbindelse med indførelse af næringssalt-fjernelse på kommunale renseanlæg i Danmark vil fosforfjernelse kunne gennemføres ved forfældning. Anvendes jern(II)chlorid/calciumhydroxid, vil der på anlæg, som modtager tekstilspildevand indeholdende azo-farstoffer, kunne forventes en betydelig farvefjernelse /3/.

Gennemførelse af batch-forsøg i laboratorieskala med fældning af kommunalt spildevand blandet med farveri-spildevand i forskellige forhold vil bl.a. kunne give oplysninger om:

- Farvereduktion
- Slammængder
- Slamegenskaber
- Fosforfjernelse
- Kemikaliedosering
- Fjernelse af organisk stof
- Toksicitet af fældet spildevand.

På ovennævnte baggrund vil der desuden kunne opstilles en standardprocedure for gennemførelse af fældningsforsøg, hvorfra resultaterne kan benyttes såvel af tekstilfarverier som kommunale renseanlæg, der ønsker at indføre eller forbedre farvefjernelse ved fældning.

Anvendelse af de nævnte fældningskemikalier vil tillige være aktuelt på farverier, som behandler det samlede spildevand i et aktiv slam anlæg, idet der ved forfældning kan opnås nedsættelse af slambelastningen og dermed forbedring af rensningsgraden i den biologiske anlægsdel.

Farvemåling

Samtidig med gennemførelse af laboratorieforsøgene vil det være nærliggende at afprøve forskellige målemetoder til farvebestemmelse, idet der i dag ikke eksisterer en "Dansk Standard". Derfor foreslås:

- Måling på filtrerede/ufiltrerede prøver
- Absorbansmålinger ved faste bølgelængder
- Absorbansmålinger i forskellige bølgelængdeintervaller
- Sigtedybdemålinger.

10. Sammenfatning

Baggrund

Som et resultat af tekstilfarvning opstår en større eller mindre mængde spildevand, væsentligst afhængig af hvilket tekstil, der farves, samt hvilke farvestoffer og farvemetoder, der benyttes. Farvestoffer i spildevand er oftest uønskede af æstetiske årsager og mindre hyppigt på grund af skyggevirksomhed i den recipient spildevandet tilføres eller på grund af slamhævning på kommunale renseanlæg, som modtager tekstilspildevand. Slam indeholdende farvestoffer giver i dag anledning til diskussion vedrørende valg af slutdisponeringsmetode.

Spildevand fra tekstilfarvning indeholder udover farvestoffer en lang række hjælpestoffer, men i rapporten er der specielt fokuseret på tekstilspildevands indhold af farvestoffer.

Textilfarverier i Danmark

Indledningsvis er i afsnit 3 vist en oversigt over tekstilfarverier i Danmark samt et skøn over deres spildevandsmængder og udledningsforhold.

Farvestoffer

I afsnit 4 bringes en gennemgang af farvestoffer og farvningsprocesser. Farvestofferne gennemgås dels med hensyn til hvilke fibertyper, de anvendes til, dels med hensyn til deres kemiske konstitution. Forskellige typer af farvningsprocesser gennemgås kortfattet med hovedvægten lagt på omtale af maskiner og apparater samt væsentlige fagudtryk som f.eks. flotteforhold (liter væske pr. kg tekstil).

Farvemåling

Da, der i litteraturen vedrørende rensning af tekstilspildevand er benyttet mange forskellige metoder til registrering af farvereduktion, er i afsnit 5 kort beskrevet de mest anvendte metoder.

Farvereduktionsmetoder

I rapporten er valgt at beskrive farvereduktion ved kemisk fældning, aktiv slamprocesser, anaerob udrådning, aktiv kulfiltrering, ozonering og membranfiltrering, idet disse metoder er de mest anvendte renseprocesser på kommunale anlæg og tekstilfarverier. De mest effektive farvereduktionsmetoder er generelt set aktiv kulfiltrering og membranfiltrering. Begge metoder kræver dog forbehandling af spildevandet for at kunne fungere tilfredsstillende.

Renere teknologi

I afsnit 7 omtales kort, hvorledes indførelse af renere teknologi på danske tekstilfarverier må forventes at indvirke på mængden af farvestof i spildevandet. Der henvises til den mere uddybende tekst i rapporten om renere teknologi i tekstil- og beklædningsindustrien /29/.

Rensestrategi	Strategi for rensning af tekstilspildevand indeholdende farve bør fastlægges ud fra udledningsforhold, kravværdier og undersøgelser vedrørende virksomhedens forbrug af vand, farvestoffer og farvemethoder. Såfremt spildevandet udledes til et kommunalt renseanlæg, bør det undersøges, i hvor høj grad farvefjernelse kan ske på dette sted. Sammensætningen af spildevandet varierer kraftigt fra tekstilfarveri til tekstilfarveri, og på det enkelte farveri varierer sammensætningen også med tiden. Det er derfor yderst vanskeligt at opstille generelle retningslinier for behandling af tekstilspildevand indeholdende farve.
Kemisk fældning	Dels på baggrund af at der i de nærmeste år vil blive indført kemisk fældning til fosforfjernelse på mange kommunale renseanlæg og dels på baggrund af muligheden for ved optimering og valg af bestemte fældningskemikalier at fjerne mange af de hyppigst anvendte farvestoffer ved fældning, er i sidste afsnit opstillet et forslag til laboratorieforsøg med kemisk fældning af tekstilspildevand blandet med kommunalt spildevand i forskellige forhold.
Metoder til farvemåling	Da der i dag (i Danmark og udlandet) benyttes flere forskellige metoder til at bestemme farve i spildevand, foreslås samtidig med gennemførelsen af fældningsforsøg udført en sammenligning mellem forskellige principper til farvemåling.
Konklusion	Ved indhentning af oplysninger i forbindelse med det gennemførte projekt om reduktion af farve i spildevand fra tekstilfarverier er konstateret - at 34 tekstilfarverier i Danmark skønsmæssigt producerer 6.6 mill. m³ spildevand pr. år med et farvestofindhold, der er meget usikkert, men vurderes at ligge mellem 18 og 450 tons pr. år - at batchvise farveprocesser giver den største og kontinue processer og den mindste farvestofmængde i spildevandet - at azofarvestoffer er de hyppigst anvendte farvestoffer i Danmark - at vandopløselige farvestoffer hyppigst giver anledning til problemer, da de er vanskelige at fjerne i mekanisk/biologiske renseanlæg - at der eksisterer muligheder for forbedret farvefjernelse ved kemisk fældning på kommunale renseanlæg - at der mangler viden om farvestoffers påvirkning af sedimentations- og afvandingsegenskaberne for slam i aktiv slam anlæg

- at de mest effektive farvefjernelsesmetoder er aktiv kulfiltrering og membranfiltrering
- at valg af strategi for rensning bør ske på grundlag af undersøgelser og vurderinger af udlednings- og produktionsforhold for den enkelte virksomhed
- at der er problemer med sammenligning af forskellige metoder til farvemåling og problemer med valg af en hensigtsmæssig målemetode.

11. Referencer

- /1/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV.
Dansk Beklædnings og Textil Institut.
Reduktion af farve i spildevand fra industrivirksomheder.
Ansøgning til Vandrensningsrådet.
Oktober 1988.
- /2/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV.
Dansk Beklædnings og Textil Institut.
Reduktion af farve i spildevand fra industrivirksomheder.
Skitseforslag til Miljøstyrelsen.
August 1989.
- /3/ Kolb, M., Funke B., Gerber, H.-P.,
Preschen, N.
Entfärbung von Abwasser aus Textilbetreiben mit Fe(II)/Ca(OH)_2 .
Korrespondenz Abwasser 34 (1987) no. 3.
- /4/ Kolb, M., Funke, B., Baur, A., Preschen, N.
Entfärbung von Abwasser, das Reaktivfarbstoffe enthält, mit $\text{Fe(II) \& Ca(OH)}_2$.
Korrespondenz Abwasser 32 (1984) no. 11.
- /5/ Funke, B., Kolb, M., Bauer, A., Schulz, W.
Entfärbung von textilen Abwasser mit Eisen (II) Saltz und Calciumhydroxid.
Vom Wasser 65 (1985) s. 139-144.
- /6/ Environmental Protection Technology Series
EPA-600/2-78-098 May 1978.
Textile Dying Wastewaters: Characterization and Treatment.
- /7/ Dohányos, M., Madera, V. and Sedláček, M.
Removal of Organic Dyes by Activated Sludge.
Prog. Wat. Tech 1978 Vol. 10 no. 5/6.
- /8/ Olthof, M.G. and Eckenfelder, W. Wesley.
Color Removal from Pulp and Paper Wastewaters by Coagulation.
Water Research Vol. 9 pp. 853-856, 1975.
- /9/ Hitz, H.R., Huber, W., Reed, R.H.
The Adsorption of Dyes on Activated Sludge.
Journal of the Society of Dyers and Colourists 1978, vol. 94 p. 71.

- /10/ Brown, D, Laboureur, P.
The Degradation of Dyestuffs: Part I Primary Biodegradation under Anaerobic Conditions.
Chemosphere, vol. 12 no. 3 pp. 397-404 1983.
- /11/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV.
Måling af farve i forbindelse med tekstilfarverier.
notat, september 1989.
- /12/ Davis, Gary M., Koon, John H., Adams, Carl E.
Treatment of Two Textile Dye House Waste Waters.
Proceedings of 41st Perdue University Industrial Conference p. 981.
- /13/ Yang, P.Y., Pescod, M.B.
Polymerization and dying Wastewater Characteristics and their Treatability.
Proceedings of 41st Perdue University Industrial Conference p. 227.
- /14/ Crowe, Thomas; O'Melia, Charles R.; Little, Lenida.
The Coagulation of disperse Dyes.
Proceedings of 41st Perdue University Industrial Conference p. 655.
- /15/ Allen, William et al.
Determination of Color of Water and Wastewater By Means of ADMI Color Value.
Proceedings of 27th Perdue University Industrial Conference p. 661.
- /16/ Wiesner, J. et al.
Entwicklung und Einsatz umweltfreundlicher Technologien in der Textilveredlungsindustrie.
Teil II: Ausgewählte Möglichkeiten zur Abwasserreinigung, Wasser - und Energieeinsparung im TVI-Betrieb.
November 1981.
- /17/ Brower, G.R. and Reed, G.D.
Economical Pretreatment for Color Removal from Textile Dye Waste.
Proceedings of 42nd Perdue University Industrial Waste Conference. p. 612.
- /18/ Stahr, R.W., Boepple, C.P. and Knocke, W.
Textile Waste Treatment: Color Removal and Solids Handling Characteristics.
Proceedings of 35th Perdue Industrial Waste Conference (May 1980).

- /19/ Von Christoph Randt, Taegeer, K., Merz, W.,
Patsch, M.
Eliminierbarkeit von Farbstoffen in einer
Modell-Klaranlage.
Zeitschrift für Wasser und Abwasser For-
schung 22, 249-252.
1989.
- /20/ Brown, D., Hitz, H.R., Schäfer, L.
The assessment of the possible inhibitory
effect of dyestuffs on aerobic waste-water
bacteria. Experience with a screening
test.
Chemosphere vol. 10 no. 3.
1981.
- /21/ Treffrey-Goattley, K., Buckly, C.A.,
Groves, G.R.
Reverse Osmosis Treatment and reuse of
Textile Dyehouse Effluents
Desalination 47 (1983) p. 313-320.
- /22/ Porter, John J., Goodman, Grant A.
Operation of a Full-Scale Hyperfiltration
System on Textile Dyeing and Finishing
Wastewater.
World Filtration Congress III p. 527
1982.
- /23/ Arvin, E.; Nielsen, M.K.
Fosforfjernelse i rensningsanlæg.
Stads- og havneingeniøren nr. 5
Side 130-136, 1983.
- /24/ Mc.Kay, G.; Rangrasad, G.; Mowli, P.
Desorption and Regeneration of Dye Colours
from Low-Cost Materials.
Water Research Vol. 21 no. 3 pp. 375-377,
1987.
- /25/ DIN 38494
Bestimmung der Färbung (C1)
Dezember 1976.
- /26/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV
Rensning af tekstilspildevand, laborato-
rieforsøg.
Rapport til Dansk Textil Institut, 1985.
- /27/ Dansk Textil Institut
Vandkvalitetsinstituttet, ATV
Textilspildevand,
Pilot-scale forsøg med rensning og genan-
vendelse af tekstilspildevand, 1976.
- /28/ Environment Canada
Environmental Assessment of the Canadian
Textile Industry.
Report EPS 5/TX/1.
June 1989.

/29/ Dansk Beklædnings og Textil Institut
Renere teknologi i tekstil- og beklædnings-
industrien.
Rapport til Miljøstyrelsen.
1990.

REGISTRERINGSBLAD

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen, 25

Udgivelsesår: 1991

Titel:

Reduktion af farve i industrispildevand

Undertitel:

Tekstilfarverier

Forfatter(e):

Pedersen, Bodil Mose; Hansen, John

Udførende institution(er):

Vandrensningsrådet (spons); Dansk Teknologisk Institut.
Beklædnings- og Textilinstituttet; Vandkvalitetsinstituttet

Resumé:

Rapporten belyser udledningsforhold for tekstilfarverier i Danmark samt hvilke farvestofgrupper, der dominerer mængdemæssigt, disses udnyttelsesgrad, kemiske struktur og hvilke fibre, de kan farve. Desuden vurderes hvilke processer og rensemetoder, der kan reducere spildevandets indhold af farvestoffer ved udledning fra tekstilfarverier til kommunale renseanlæg. Endelig anføres et forslag til strategi for rensning af farvet spildevand fra tekstilfarverier.

Emneord:

spildevand; rensning; tekstilindustri; farvestoffer; analysemetoder; substitution

ISBN: 87-503-9342-1

ISSN:

Pris (inkl. moms): 45 kr.

Format: A4

Sideantal: 54

Md./år for redaktionens afslutning: maj 1990

Oplag: 300

Andre oplysninger:

Tryk: Scantryk, København

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

- Nr. 1: Proces- og funktionsgarantier samt rådgiveransvar
- Nr. 2: Fagligt indhold af renseanlæggets driftsdatabase
- Nr. 3: Datagrundlag for dimensionering af renseanlæg
- Nr. 4: Bestemmelse af belastningen fra regnvandsbetingede udløb
- Nr. 5: Lavteknologisk spildevandsrensning i danske landsbyer
- Nr. 6: Kvalitetsstyring af afløbsprojekter
- Nr. 7: Rodzoneforsøgsanlæg
- Nr. 8: Spildevandsrensning i rodzoneanlæg
- Nr. 9: Kompostering af spildevandsslam med andet organisk affald
- Nr. 10: Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam
- Nr. 11: Udledning af industrispildevand til renseanlæg
- Nr. 12: Effektivisering af olieudskillere
- Nr. 13: Udarbejdelse af fornyelsesplaner for afløbssystemer
- Nr. 14: Energi til renseanlæg
- Nr. 15: Økonomi ved rensning af industrispildevand i renseanlæg
- Nr. 16: Septiktanke
- Nr. 17: Fjernelse af kvælstof fra rejeftvand
- Nr. 18: Integreret styring af afløbssystem og renseanlæg i Tårnby
- Nr. 19: Optimering af slamafvanding på kommunale renseanlæg
- Nr. 20: Spildevandskontrol i Europa
- Nr. 21: Hygiejnisk kvalitet af spildevand fra renseanlæg
- Nr. 22: Renovering af afløbssystemer
- Nr. 23: Håndtering af septisk slam samt industrislam
- Nr. 24: Overdækkede bassinanlæg i fællessystemer
- Nr. 25: Reduktion af farve i industrispildevand

Reduktion af farve i industrispildevand

Rapporten belyser udledningsforhold for tekstilfarverier i Danmark samt hvilke farvestofgrupper, der dominerer mængdemæssigt, disses udnyttelsesgrad, kemiske struktur og hvilke fibre, de kan farve. Desuden vurderes hvilke processer og rensemetoder, der kan reducere spildevandets indhold af farvestoffer ved udledning fra tekstilfarverier til kommunale renseanlæg. Endelig anføres et forslag til strategi for rensning af farvet spildevand fra tekstilfarverier.



Pris kr. 45,- inkl. 22% moms

ISBN nr. 87-503-9342-1

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Tlf 31 57 83 10