



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 711 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 02 F 1/72  
C 02 F 1/46

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳① Gesuchsnummer:	6112/82	㉔③ Inhaber: Rehman Process Engineering GmbH, Waldkirch (DE)
㉔② Anmeldungsdatum:	20.10.1982	㉔⑦ Erfinder: Rehman, Zillur, Waldkirch (DE)
㉔④ Patent erteilt:	15.05.1986	
㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.05.1986	㉔④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zum Entsorgen von Arbeitsflüssigkeiten aus der photochemischen Industrie.**

⑤⑦ Zum Entsorgen von Arbeitsflüssigkeiten aus der photochemischen Industrie, insbesondere von Fixierbad-, und/oder Entwicklungsbad-, und/oder Waschbad-Lösungen, die wenigstens eine Substanz enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus  $S^{--}$ ,  $SO_3^{--}$ ,  $S_2O_3^{--}$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $PO_4^{--}$ ,  $CN^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $NH_4^+$  und schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, werden die genannten Arbeitsflüssigkeiten oxidiert. Im Anschluss an die Oxidation kann wenigstens ein Fällungsmittel hingegeben werden, und die Fällungsprodukte können abgetrennt werden. Nach einer pH-Wert-Einstellung können die entsorgten Flüssigkeiten, gegebenenfalls über einen Adsorber, bedenkenlos ins Abwassernetz eingeleitet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Entsorgen von Arbeitsflüssigkeiten aus der photochemischen Industrie, die wenigstens eine Substanz enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $NH_4^+$  und schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Arbeitsflüssigkeiten oxidiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgängig der Oxidation die Silberionen im wesentlichen entfernt, vorzugsweise mittels Elektrolyse.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation bei einem pH-Wert von 7 bis 10, vorzugsweise von 7 bis 8, durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man katalytisch oxidiert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation mit  $H_2O_2$ , vorzugsweise eine 35%-ige wässrige Lösung, in Gegenwart von  $Fe^{++}$ -Ionen, vorzugsweise in der Form einer wässrigen 2n  $FeSO_4$ -Lösung, oder in Gegenwart von  $Mn^{2+}$ -Ionen an Aktivkohle, oder mit Chromschwefelsäure oder mit Ozon in Gegenwart von  $CuO/Cr_2O_3$  auf einem  $Al_2O_3$ -Trägermaterial durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation während einer Zeitspanne von 30 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 2 bis 4 Stunden, durchführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man im Anschluss an die Oxidation wenigstens ein Fällungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $BaCl_2$ , Trimercapto-s-triazin, einem Adsorberharz oder Aktivkohle, hinzugibt und die Fällungsprodukte durch Filtration abtrennt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die von den Fällungsprodukten befreiten Flüssigkeiten im alkalischen Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert von 8 bis 10 nochmals, vorzugsweise während 2 Stunden, oxidiert werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsorgten Flüssigkeiten auf einen pH-Wert von 7,5 bis 9 einstellt und, gegebenenfalls über einen Adsorber, ins Abwassernetz einleitet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zu entsorgenden Arbeitsflüssigkeiten aus der photochemischen Industrie Fixierbad-, und/oder Entwicklungsbad-, und/oder Waschbad-Lösungen sind.

Das industrielle Wachstum zeigt Folgeerscheinungen, wie z.B. dass Rohstoffe nur noch begrenzt verfügbar sind und dass die Umwelt nicht mehr unbegrenzt Schadstoffe in ihrem Kreislauf verkraften kann. Dies ist kein lokales, sondern ein weltweites Problem. Die Bedeutung dieses Problems ist nun in allen wirtschaftlichen und politischen Kreisen spürbar geworden. Durch das Recyclen von Stoffen können natürliche Ressourcen der Menschheit länger erhalten bleiben und durch gesetzliche Entsorgung kann die längst notwendige Entlastung der Umwelt eingeleitet werden. In der Bundesrepublik Deutschland fielen beispielsweise im Jahre 1975 120 Mio. Tonnen Abfall an; davon waren allein 35 Mio. Tonnen Industrieabfälle, 25 Mio. Tonnen Hausmüll und gewerbliche Abfälle, und 35 Mio. Tonnen Schlamm. Etwa 90% der Abfälle gelangten zur Deponie und nur 10% wurden verbrannt, kompostiert oder in Recycling-Verfahren aufbereitet.

Die photochemische Industrie (Fotolabors, Krankenhäuser, Druckereien, militärische Betriebe, Graphische Betriebe,

usw.) liefert Abfallflüssigkeiten, die einerseits teure Grundstoffe, wie z.B. Silber, das mittels Recycling in den Kreislauf zurückgeführt werden könnte, und andererseits umweltschädliche Substanzen enthalten, die unschädlich gemacht werden müssten.



Bei der Verarbeitung von Fotofilmen, Kinofilmen, Röntgenfilmen und graphischen Zeichen sowie bei anderen photochemischen Verarbeitungen werden Fixierlösungen, Entwicklerlösungen sowie Waschwässer verwendet. Nach einmaliger oder mehrmaliger Verwendung werden diese Arbeitsflüssigkeiten (Fixierlösungen, Entwicklerlösungen und Waschwässer) entweder direkt oder erst nach der Entsilberung ins Abwassernetz gegeben bzw. zum Teil auch als Abfall entsorgt.

Bereits seit einigen Jahren ist das direkte Einleiten ins Abwassernetz der genannten Arbeitsflüssigkeit gesetzlich untersagt. Vielmehr sind die Arbeitsflüssigkeiten, insbesondere Fixier- und Entwicklerflüssigkeiten, gesetzlich als Abfall deklariert und müssen auch als solche entsorgt werden.

Die Arbeitsflüssigkeiten werden nach der Entsilberung mittels Elektrolyse oder verbleichbaren Verfahren entweder

- direkt ins Abwasser-Kanalnetz abgegeben,
- verbrannt,
- an absorbierende Substanzen (z.B. Sägemehl) gebunden, dann verbrannt und gelagert, oder
- mit Ionenaustauscher-Systemen behandelt.

Die genannten Arbeitsflüssigkeiten beinhalten Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Sulfate, Schwermetallionen (z.B.  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$  usw.), schwerabbaubare organische Verbindun-

gen (z.B.  $NH_2$ -- $NH_2$ ,  $O$  =  =  $O$  usw.), Phosphate,

Cyanide und andere Komplexverbindungen. Die Abwasserbelastung solcher Flüssigkeiten kann bis zu 200.000 mg  $O_2$ /Liter CBS (= chemischer Sauerstoffbedarf) betragen. Die erlaubten Grenzkonzentrationen in Abwässern an in photochemischen Arbeitsflüssigkeiten enthaltenen chemischen Verbindungen werden also wesentlich überschritten. Deshalb wurden die Arbeitsflüssigkeiten in den Abfallkatalog aufgenommen, und sind nun als solche gesetzeskonform zu entsorgen.

Unter diesen Aspekten dürfen die Arbeitsflüssigkeiten weder vor noch nach der Entsilberung direkt ins Abwasser eingeleitet werden. Auch die Verbrennung der Arbeitsflüssigkeiten scheint kein geeignetes Verfahren zur Entsorgung dieser Flüssigkeiten darzustellen. Abgesehen von den Kosten, der Praktikabilität (z.B. Einsammeln von Arbeitsflüssigkeiten), entstehen hier einmal Emissionsprobleme, zum anderen verbleiben als Rückstand die Inhaltstoffe, die nach wie vor gesammelt und als Sondermüll zu beseitigen wären. Bei der Anwendung von Ionenaustauscher-Systemen, falls sie quantitativ die Schadstoffe aus den Arbeitsflüssigkeiten entfernen könnten, bleibt jedoch die Tatsache, dass diese Schadstoffe in konzentrierter Form bei der Regenerierung von Ionenaustauschern im Regenerat wieder anfallen. Somit wäre auch durch Anwendung dieses Verfahrens keine Problemlösung, sondern vielmehr eine Problemverschiebung zu erwarten.

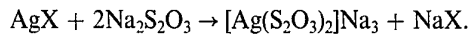
In der photochemischen Industrie gibt es, wie oben erwähnt, folgende Arbeitsflüssigkeiten:

- a) Fixierbäder
- b) Entwicklungsbäder
- c) Waschbäder

Zu a):

Fixierer bestehen hauptsächlich aus Natrium- oder Ammonium-thiosulfaten und haben die Aufgabe, nach dem Entwickeln von Filmen das überschüssige und nicht belichtete Silber unter Bildung von Thiosulfatkomplexen herauszulösen

und somit ein stabiles Bild zu geben. Um die Schwefelausscheidung zu verhindern, werden Sulfite zugegeben. Zum Bleichen bzw. Abschwächen können rotes Blutlaugensalz ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) sowie Persulfate zugegeben werden:



Während des Fixierens bzw. nach dem Entsilbern mittels Elektrolyse entstehen durch Redoxreaktionen Reduktions- und Oxydationsprodukte, z.B. Sulfid, Sulfite, Sulfate, Cyanide usw.

Zu b):

Entwickler sind reduzierend wirkende Substanzen, vorwiegend bestehend aus Hydrochinon, Phenylendiamin und Phenyl-3-Pyrazolidon, sowie Sulfiten, Carbonaten, Phosphaten, usw. als Konservierungsmittel. Als weitere Zusätze werden bei den Entwicklern Soda, Borax und Natrium-Phosphate zugegeben. Die Wirkung des Entwicklers beruht auf der Reduktion von belichtetem Silber-Halogenid (z.B. Silberbromid) in metallisches Silber, und die Oxydationsprodukte reagieren mit Farbkupplern unter Bildung von Farbstoffen:

$AgX + Entw. \rightarrow Ag + X + Oxydationsprodukte$  von Entwickler.

Dabei wird das latente Bild auf dem Film bzw. auf dem Photopapier sichtbar gemacht. Bei den Farbfilmen reagiert das Oxydationsprodukt – der Entwickler – mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffes.

Zu c):

Waschflüssigkeiten enthalten neben Wasser und Silber alle jene Produkte, die auch in Entwickler- und Fixierflüssigkeiten enthalten sind, jedoch in geringerer Konzentration.

In den Flüssigkeiten enthaltenes Silber kann mittels Ionenaustausch, Reduktion, Fällung-Reduktion oder Elektrolyseverfahren zurückgewonnen werden. Das eigentliche Problem entsteht jedoch bei der Entsorgung dieser Flüssigkeiten, d.h. bei der Entfernung schädlicher Substanzen.

Bislang gab es kein Verfahren, mit welchem diese Flüssigkeiten im Einklang mit den Gesetzen entsorgt werden könnten. Nach der konventionellen Entsorgungsweise werden diese Flüssigkeiten, wie weiter oben erwähnt, entweder ohne Behandlung in den Abwasserkanal abgegeben, verbrannt oder mit Sägemehl absorbiert und gelagert. Damit wird das Entsorgungsproblem nicht gelöst, denn die hochsiedenden Schadstoffe gelangen nach wie vor ins Grundwasser oder ergeben Emissionsprobleme.

Die Erfinder haben nun ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, die Schadstoffe zu entfernen bzw. durch chemische Behandlung unschädlich zu machen, so dass die Arbeitsflüssigkeiten gesetzeskonform in den Abwasserkanal abgegeben werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Entsorgen von Arbeitsflüssigkeiten aus der photochemischen Industrie, insbesondere von Fixierbad-, und/oder Entwicklungsbad-, und/oder Waschbad-Lösungen, die wenigstens eine Substanz enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $NH_4^+$  und schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Arbeitsflüssigkeiten oxidiert und dann zweckmässig fällt, absorbiert und filtert.

Im allgemeinen entfernt man im wesentlichen die Silberionen vorgängig der Oxidation; vorzugsweise mittels Elektrolyse.

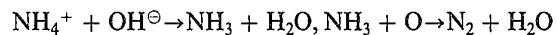
Die Oxidation wird zweckmässig bei einem pH-Wert von 7 bis 8 durchgeführt, wobei eine Oxidation bei höheren pH-Werten auch möglich ist. Gewöhnlich wird katalytisch oxi-

diert, wobei aber jede andere geeignete Oxidationsmethode auch im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden kann. In der Regel wird die Oxidation mit  $H_2O_2$ , vorzugsweise eine 35%-ige wässrige Lösung, in Gegenwart von  $Fe^{++}$ -Ionen, vorzugsweise in der Form einer wässrigen  $2n FeSO_4$ -Lösung, oder in Gegenwart von  $Mn^{2+}$ -Ionen an Aktivkohle, oder mit Chromschwefelsäure oder mit Ozon in Gegenwart von  $CuO/Cr_2O_3$  auf einem  $Al_2O_3$ -Trägermaterial durchgeführt.

Die Oxidation wird normalerweise während einer Zeitspanne von 1 Stunde bis 28 Stunden, vorzugsweise 24 Stunden, durchgeführt.

Im Anschluss an die genannte Oxidation kann wenigstens ein Fällungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $BaCl_2$ , Trimercapto-s-triazin,  $Ca(OH)_2$ , einem Adsorberharz und Aktivkohle, hinzugegeben, und die so gebildeten Fällungsprodukte und die daran adsorbierten Produkte können mittels Filtration abgetrennt werden.

Die von den Fällungsprodukten befreiten Flüssigkeiten können im alkalischen Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert von 8 bis 10 nochmals, vorzugsweise während 2 Stunden, oxidiert werden. Falls die Arbeitsflüssigkeit viel  $NH_4^+$ -Ionen enthält, kann die Konzentration von  $NH_4^+$ -Ionen entweder durch Oxidation im alkalischen Bereich bei einem pH-Wert von etwa 10 reduziert werden:

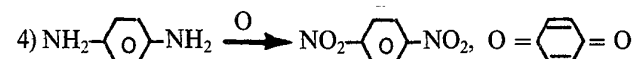
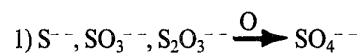


oder man kann das Ammoniak im alkalischen Bereich durch Luft in einer Stripperkolonne ausblasen.

Die so entsorgten Flüssigkeiten können auf einen pH-Wert von 7,5 bis 9 eingestellt und, gegebenenfalls über einen Adsorber, ins Abwassernetz eingeleitet werden.

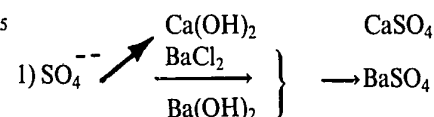
Die in Arbeitsflüssigkeiten aus der Fotoindustrie vorkommenden anorganischen Substanzen (Sulfit-, Sulfid-, Thiosulfat-, Sulfat-, Silber-, Cadmium- und Zinkionen, Cyanide, Phosphate usw.) und organischen Substanzen (z.B. Chinone, Phenylamine, Phenyl-3-pyrazolidon usw.) werden gemäss der vorliegenden Erfindung durch Oxidation, Fällung, Filtration und eventuell durch Adsorption aus den genannten Arbeitsflüssigkeiten als Feststoffe entfernt, und die restlichen Verbindungen werden in abwasserfreundliche Oxidationsprodukte umgewandelt, so dass die erfindungsgemäss behandelten Arbeitsflüssigkeiten dann als normales Abwasser abgegeben werden können.

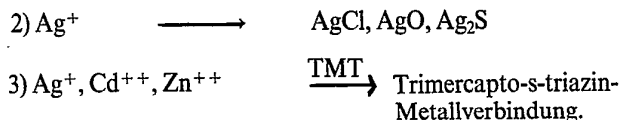
Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren werden folgende Oxidationsprodukte gebildet:



Säuren.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren können folgende Fällungsprodukte erhalten werden, wenn die Fällung mit  $BaCl_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ , TMT, auch in Gegenwart Adsorberharz/Aktivkohle erfolgt:





Die organischen Verbindungen werden zum Teil durch die entstandenen Fällungsprodukte adsorbiert und in der Filtrationsstufe entfernt. Man kann auch Adsorbentien (Aktivkohle, Adsorberharz) dem Fällungsmittel zugeben und anschliessend adsorbierte organische Verbindungen in der Filtrationsstufe entfernen. Der Filterrückstand, z.B.  $\text{CaSO}_4$ , wird gewöhnlich entweder zur Deponie gegeben oder auch weiter verwendet, z.B.  $\text{BaSO}_4$  als Anstrichfarbe, Füllmaterial für Papier usw. Die sich nach der Oxydation, Fällung und Filtration noch in der Lösung befindlichen organischen Substanzen können durch Einleiten über Adsorberharze ebenfalls aus den Arbeitsflüssigkeiten entfernt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird gewöhnlich bei umgebender Temperatur, also in einem Bereich von 5 bis 35 °C, durchgeführt, wobei aber höhere Temperaturen, also bis zum Siedepunkt der zu behandelnden Arbeitsflüssigkeit, ebenfalls möglich sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen bei umgebendem Druck durchgeführt, wobei aber Überdruck und Unterdruck (Vakuum) auch möglich sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren bietet folgende Vorteile:

1) Eine gesetzeskonforme Behandlung der Arbeitsflüssigkeiten aus der Fotoindustrie ist gegeben.

2) Die Schadstoffe werden als Feststoffe aus den Arbeitsflüssigkeiten entfernt.

3) Die Feststoffe bestehen vorwiegend aus  $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{CaSO}_4$  oder können deponiefähig entfernt werden, bzw. eine weitere Anwendung finden, z.B. als Anstrichfarbe, oder als Füllmaterial für die Papierindustrie.

4) Das Abwassernetz kann nicht mehr belastet werden, das das Abwasser völlig biologisch abbaubar ist.

5) Die schwer abbaubaren organischen Stoffe können durch Oxidation in andere Produkte umgewandelt werden, die biologisch leicht abbaubar sind.

6) Die Schadstoffe gelangen nicht ins Grundwasser.

7) Wirtschaftlich vertretbare Lösung, sowohl für zentrale Entsorgungsbetriebe als auch für zahlreiche kleine Verbraucher.

Im erfindungsgemässen Verfahren können beispielsweise folgende Oxydationskomponenten verwendet werden:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) in Gegenwart von  $\text{Fe}^{++}$  ( $2n \text{ FeSO}_4$ )
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) in Gegenwart von  $\text{Mn}^{2+}$  an Aktivkohle\*
3.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) in Gegenwart von UV und  $\text{Fe}^{2++}$

Zu 150 ml  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wurden 20 g gepulverte Aktivkohle Epponit-Degussa zugegeben, bis zur Entfärbung und solange unter Rühren gekocht, bis keine Flüssigkeit mehr vorhanden war. Danach wurde der Rückstand auf 300 °C 2 Tage lang im Trockenschrank stehen gelassen.

4. Chromschwefelsäure

5. Ozon in Gegenwart  $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Träger.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können folgende analytische Ergebnisse erhalten werden, wobei bei diesem repräsentativen Versuch die Fixier- und Entwicklerlösung in äquimolaren Mengen eingesetzt wurden:

Vor der Aufbereitung	Nach der Aufbereitung
CSB* ~ 150,000 mg $\text{O}_2$ /Liter	CBS ~ 10,000–20,000 mg $\text{O}_2$ /Lit.
$\text{Ag}^{++} > 1 \text{ mg/Liter}$	$< 1 \text{ mg/Liter}$
$\text{S}^{--}, \text{SO}_3^{--}, \text{S}_2\text{O}_3^{--} > 600 \text{ mg/lit.}$	$< 1 \text{ mg/Liter}$

$\text{SO}_4^{--} > 1000 \text{ mg/Liter}$	$< 600 \text{ mg/Liter}$
$\text{NH}_4^+ > 1000 \text{ mg/Liter}$	$< 500 \text{ mg/Liter}$
$\text{CN}^- > 50 \text{ mg/Liter}$	$< 5 \text{ mg/Liter}$
$\text{CSB/BSB}_5 > 3:1$	1:1

\* CSB: chemischer Sauerstoffbedarf

Durch eine Erhöhung der Chemikalienzugabe können noch wesentlich niedrigere Endwerte an Salzen und organischen Substanzen im Ablaufwasser erreicht werden.

Beispielhaft sei folgender Verbrauch an im erfindungsgemässen Verfahren einsetzbaren Chemikalien erwähnt:

Bei einer Oxidation von 250 ml Fixierflüssigkeit und 250 ml Entwicklerflüssigkeit wurden in 3 Stunden unter Rühren 50–90 ml 36%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 10 ml  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2n \text{ FeSO}_4$ ) langsam zugegeben.

Nach der Oxidation wurden 15 ml  $2n \text{ BaCl}_2$  zugegeben, und der entstandene Niederschlag aus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{AgCl}$  wurde abfiltriert. Durch Zugabe von 0,5 g gepulverter Aktivkohle mit  $\text{BaCl}_2$  konnte eine weitere Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs festgestellt werden. Durch Variation des Oxidationsmittels, des Katalysators und des Adsorptionsmittels sowie deren Mengen können unterschiedliche Wirtschaftlichkeiten für das Verfahren optimiert werden. Bei Anwendung von  $\text{O}_3$  steigen die Investitionskosten, dafür werden die Betriebskosten der Anlage gesenkt.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung kann wie folgt durchgeführt werden:

Mittels Elektrolyse wird zunächst aus der Fixierflüssigkeit das Feinsilber gewonnen. Anschliessend gelangen die Fixier- und Entwicklerflüssigkeiten in äquimolaren Verhältnissen in eine Aufbereitungsanlage (s. Verfahrensschema).

In der ersten Oxydationsstufe werden die Flüssigkeiten durch intensives Mischen auf einen pH-Wert von 7 bis 8 gebracht und katalytisch oxidiert. Dabei gehen Sulfide, Sulfite und Thiosulfate in Sulfat über, während Ammoniumionen zum Teil in Stickstoff oxidiert werden. Die aromatischen Verbindungen werden ebenfalls oxidiert. Im gleichen Reaktor wird anschliessend vollautomatisch die Zufuhr von Oxydationsmittel und des Katalysators gestoppt, und Fällungsmittel wird zudosiert. Die Sulfate und die Schwermetallionen, wie z.B. noch vorhandenes Silber, fallen als schwer lösliche Salze aus. Durch Zugabe von Adsorptionsmittel können auch organische Verbindungen adsorbiert werden, z.B. an Aktivkohle oder an Adsorberharz und können so als Feststoffe entfernt werden. Anschliessend schaltet der Filtrationsvorgang ein und die Salze werden als Feststoffe gewonnen und können in der Deponie gelagert werden, bzw. anderwertig verwendet werden. Die klare Flüssigkeit, die noch Sulfationen in geringen Mengen, Ammoniumionen sowie organische Verbindungen enthält, wird in die nächste zweite Stufe der Anlage geführt. Hier werden, vorzugsweise bei einem pH-Wert von etwa 10, durch Strippen bzw. durch weitere Oxidation, wobei entweder das in Stufe 1 verwendete Oxidationsmittel oder ein anderes Oxidationsmittel eingesetzt werden kann, Ammoniumionen entfernt. In der nächsten dritten Stufe wird nochmals oxidiert, eine pH-Korrektur durchgeführt, und die aufbereitete Flüssigkeit kann nun im Einklang mit den bestehenden Gesetzen bedenkenlos in den Kanal abgegeben werden.

In Abhängigkeit von Chemikalienmenge und der Verweilzeit nehmen die Schadstoffkonzentrationen ab.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird das erfindungsgemässe Verfahren gemäss dem in Fig. 1 dargestellten Diagramm ausgeführt. In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

$\text{B}_1, \text{B}_2$ :	Behälter
$\text{C}_1, \text{C}_1'$ :	Dosierstation für das Oxidationsmittel
$\text{C}_2, \text{C}_2'$ :	Dosierstation für den Katalysator

C <sub>3</sub> :	Dosierstation für das Fällungsmittel
C <sub>4</sub> :	Dosierstation für die Base
C <sub>5</sub> :	Dosierstation für die Säure
F:	Filtervorrichtung
N <sub>1</sub> , N <sub>2</sub> :	Niveau-Sonden
P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> , P <sub>3</sub> , P <sub>4</sub> :	Pumpen
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> :	Rührwerke
S:	pH-Sonde
V <sub>1</sub> :	Ventil.

Die Entsorgung von Arbeitsflüssigkeiten (Fixierlösungen und/oder Entwicklerlösungen und/oder Waschwasser) kann in einem Reaktionsbehälter, bevorzugt aber in zwei Reaktionsbehältern, durchgeführt werden. Dazu werden die Arbeitsflüssigkeiten, die mindestens eine der folgenden Substanzen  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $NH_4^+$ ,

$NH_2-C_6H_4-NH_2$ ,  $O=C_6H_4=O$  enthalten, in den Be-

hältern B<sub>1</sub> eingeleitet. Beim Erreichen des Maximums von Sonde N<sub>1</sub> schalten der Rührer R<sub>1</sub> und die Dosierstationen für das Oxidationsmittel (C<sub>1</sub>) und den Katalysator (C<sub>2</sub>) ein. Das Oxidationsmittel kann gasförmig oder flüssig sein, der Katalysator flüssig oder fest. Die Dosierstationen sind dementsprechend eingestellt. Die Dosierung der Chemikalien erfolgt automatisch und nach einer optimierten Verweilzeit von 2–4 Stunden, werden die Dosierstationen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> ausgeschaltet und das Fällungsmittel flüssig bzw. pastenförmig aus der Dosierstation C<sub>3</sub> zugegeben. Nach ca. 1 Stunde (diese Zeitspanne kann durch einen Versuch leicht optimiert werden) wird auch die Dosierstation C<sub>3</sub> ausgeschaltet. Gleichzeitig schaltet auch das Rührwerk R<sub>1</sub> aus und die Pumpe P<sub>3</sub> ein. Die Flüssigkeit wird über eine Filtervorrichtung F (z.B. Filterpresse, Filternutsche, Kammerfilter oder ähnliches) klar filtriert und zum Behälter B<sub>2</sub> gefördert. Im Behälter B<sub>2</sub> wird im alkalischen Bereich nochmals oxidiert, um auch die  $NH_4^+$ -Ionen ( $NH_3$ ) weitgehend quantitativ zu oxidieren. Beim Erreichen des Minimums der Sonde N<sub>2</sub> schalten die Dosierstation C<sub>4</sub> und das Rührwerk R<sub>2</sub> ein. Die Dosierstation C<sub>4</sub> enthält vorzugsweise 5n NaOH, wobei auch andere Basen, z.B.  $Ca(OH)_2$ , verwendet werden können. Nach dem Erreichen des Maximums der Sonde N<sub>2</sub> schalten die Dosierstation C<sub>4</sub> aus und die Stationen C<sub>1</sub>' und C<sub>2</sub>' ein. Die Inhalte der Dosierstationen C<sub>1</sub>' und C<sub>2</sub>' können gleich den Inhalten der Dosierstationen C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> sein, oder es können auch andere Oxidationsmittel und Katalysatoren verwendet werden. Nach einer einstellbaren Reaktionszeit, bevorzugt ~ 2 Stunden, schaltet die Pumpe P<sub>4</sub> ein. Der pH-Wert wird mit der pH-Sonde S gemessen und durch automatisches Einschalten von C<sub>5</sub> geregelt. Die Dosierstation C<sub>5</sub> enthält vorzugsweise 5n HCl, wobei auch andere Säuren verwendet werden können. Bei einem bevorzugten pH-Wert von 7,5–9 wird die entsorgte Arbeitsflüssigkeit durch Öffnen des Magnetventils V<sub>1</sub> eventuell über einen Adsorber, ins Abwasser-Kanalnetz geleitet.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung (siehe Figur 4) erfolgt die Oxidation mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von  $Fe^{2+}$  Ionen und UV-Strahlen [Wellenlänge  $1,849 \cdot 10^{-7}$  m und  $2,537 \cdot 10^{-7}$  m, entsprechend 1849 Å und 2537 Å].

In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> , P <sub>3</sub>	= Pumpen
UV	= UV-Reaktor
G	= Luftgebläse
F	= Filterpresse

B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	= Reaktionstanks
N <sub>1</sub> , N <sub>2</sub>	= Niveausonden
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	= Rührer
C <sub>1</sub>	= $H_2O_2$ (50%), (Oxidationsmittel)
C <sub>2</sub>	= $Fe^{2+}Cl_2$ , (Katalysator)
C <sub>3</sub>	= $Ca(OH)_2$ , (Fällungsmittel)
C <sub>4</sub>	= Trimercapto-s-triazin, (Säure)

Die Entwickler- und die entsilberte Fixierflüssigkeiten werden in gleichen Mengen in Tank B<sub>1</sub> geführt. Die Flüssigkeit wird alkalisch gemacht (pH = 10) und Luft konstant ein-  
geblasen. Dadurch wird  $NH_3$  gestrippt, und die Inhaltstoffe werden voroxidiert. Ein Teilstrom von B<sub>1</sub> wird konstant über einen UV-Reaktor geleitet. Die UV-Strahlen fördern die Bildung von Singulett-Sauerstoff sowie von  $OH\cdot$  Radikalen. Diese sind nämlich für die Oxidation verantwortlich. Nach ca. 8 Stunden sinkt der pH-Wert bis auf 2. Vorher werden  $Fe^{2+}$ -Ionen zugegeben, die ebenfalls die Bildung von  $OH\cdot$  Radikalen herbeiführen. Auch in dieser Stufe wird die Luft weiter  
eingeblassen,  $H_2O_2$  zugegeben und die Flüssigkeit über den UV-Reaktor geleitet. Nach ca. 24 Stunden sind die Inhaltstoffe oxidiert. Durch Zugabe von Alkali wird der pH-Wert neutralisiert. Als Base kann man auch  $Ca(OH)_2$  zugeben. Dann wird zum Schluss  $CaSO_4$  mit der Filterpresse abgetrennt, und  
die Flüssigkeit langsam in den Kanal geleitet. Die Flüssigkeiten können ebenso im sauren Bereich oxidiert werden und dann zum Schluss im alkalischen Bereich. Die Oxidation im gesamten pH-Bereich ist notwendig, falls alle Inhaltsstoffe, die in den Fixier- und Entwicklungslösungen vorkommen, oxidiert werden sollen.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung – Oxidation mit  $O_3$  in Gegenwart von Metalloxid-Katalysatoren oder UV-Licht – wird das erfindungsgemässe Verfahren gemäss dem in Fig. 2 dargestellten Diagramm ausgeführt. In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

E	= Entwicklerlösung
F	= Fixierlösung
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	= Rührer
RB <sub>1</sub>	= Reaktionsbehälter oder Ausgleichsbehälter
RK <sub>1</sub> , RK <sub>2</sub>	= Oxidationskolonne, in der sowohl eine UV-Lampe vorhanden sein kann, als auch festes Metalloxid eingebracht werden kann; flüssige Katalysatoren werden vor P <sub>1</sub> hinzugegeben
P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub>	= Pumpen
O <sub>3</sub> G	= Ozongenerator
D	= Düsen
RB <sub>2</sub>	= Fällungsbehälter
FM	= Fällungsmittel-Dosierstation
F	= Filter [Vakuumband, Presse oder Nutsche]
N	= Niveau-Sonden.

Die Entwickler- und Fixierflüssigkeiten werden bevorzugt in äquimolaren Verhältnissen in RB<sub>1</sub> geleitet und, durch kräftiges Rühren mit R<sub>1</sub>, neutralisiert und homogenisiert. Von RB<sub>1</sub> werden die Flüssigkeiten zu einer oder mehreren parallel geschalteten Reaktionskolonnen zum Zwecke der Oxidation  
geleitet. Die Oxidationskolonne kann ein Behälter sein mit Düsen D, die Kolonne kann für bessere Gasflüssigkeitsreaktionen noch mit Verteilerböden ausgestattet sein. Eine UV-Lampe mit  $H_2O$ -Kühlung kann eingebracht werden, um die Reaktion zu katalysieren. Ebenso können feste Katalysatoren eingebracht werden. Die Kolonnen haben ein vollautomatisches Be- und Entlüftungssystem. Flüssige Katalysatoren werden vor P<sub>1</sub> hinzugegeben. Ein  $O_3$ -Generator ( $O_3$ G) erzeugt aus Luft oder  $O_2$  Ozon, das über Düsen in die Kolonne eingeleitet

wird. Für die bessere Ausnützung von  $O_3$  können die Oxidationskolonnen parallel eingeschaltet werden.

Im Reaktionsbehälter  $RB_2$  werden die oxidierten Stoffe mit  $BaCl_2$ , TMT vermischt, mit Adsorbermaterial ausgefällt, dann werden über einen Feinfilter die Feststoffe abgetrennt, und die entsorgte Flüssigkeit wird in den Kanal geleitet.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung – Oxidation mit Photozon (Singulett-Sauerstoff) – wird das erfindungsgemässe Verfahren gemäss dem in Fig. 3 dargestellten Diagramm ausgeführt. In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

E	= Entwickler
F <sub>1</sub>	= Fixierer
UV	= Hochdruckquecksilberlampe
H <sub>1</sub>	= Kühlwassereintritt
H <sub>2</sub>	= Kühlwasseraustritt
D	= Düsen für Luft/Sauerstoff
P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub>	= Pumpen
FB	= Fällungsbehälter
D <sub>1</sub>	= Dosierstation für Fällungsmittel
N <sub>1</sub> , N <sub>2</sub>	= Niveausonden
F	= Filter
R	= Rührwerk.

Die Entwickler- und Fixierflüssigkeiten werden bevorzugt in äquimolaren Mengen in den Photoreaktor geleitet. Im Photoreaktor befindet sich eine geeignete Quecksilberhoch-

drucklampe, die mit Wasser gekühlt wird. Luft bzw. Sauerstoff wird durch eine Düse eingeblasen. Der Reaktor hat ein Be- und Entlüftungsventil. Es entsteht Singulett-Sauerstoff, der ähnlich wie  $O_3$  reagiert und oxidiert. Nach der Oxidation werden im Fällungsbehälter (FB) durch Zudosierung eines Fällungsmittels wie  $BaCl_2$  oder TMT die Schadstoffe ausgefällt. Anschliessend wird filtriert und die entsorgte Flüssigkeit wird in den Kanal abgegeben.

Zur Wirtschaftlichkeit sei noch das folgende bemerkt:

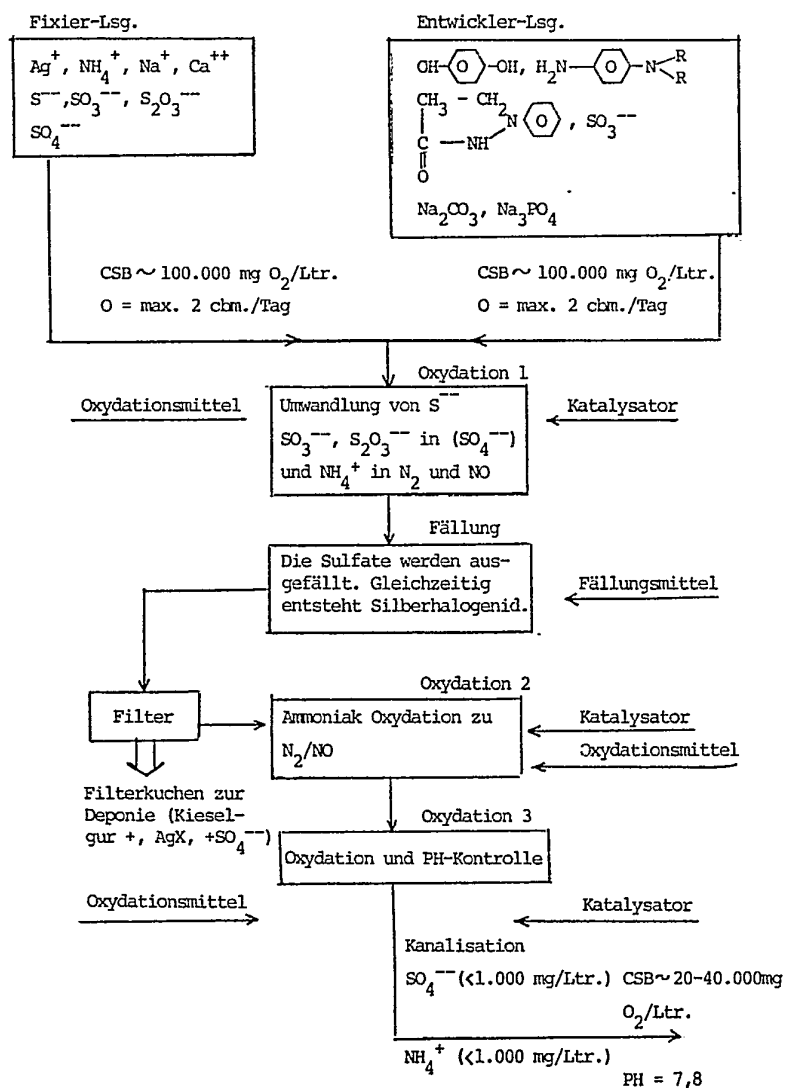
Die reinen Entsorgungskosten für Fixier- und Entwicklerflüssigkeiten liegen in der Bundesrepublik Deutschland gegenwärtig zwischen DM 0,40–0,60/Liter. Diese Flüssigkeiten sind als Abfälle, d.h. als Sondermüll, zu betrachten und bei deren Entsorgung ist ein behördlicher Nachweis zu führen.

Wie bereits erwähnt, gab es jedoch nach dem bisherigen Stand der Technik keine zufriedenstellende Lösung zur Entsorgung dieser Flüssigkeiten.

Die Entsorgungskosten unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens und unter Berücksichtigung der Abschreibung, Kapitalzinsen, sowie Betriebskosten, liegen bei DM 0,30/Liter.

Mit diesem erfindungsgemässen Verfahren wird nicht nur ein kostengünstiger Entsorgungsweg, sondern vor allem ein Weg, der die volle Zustimmung des Gesetzgebers findet, zur Verfügung gestellt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann im nachfolgenden Diagramm zusammengefasst werden:



Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der vorliegenden Erfindung.

### Beispiel 1

250 ml Fixierflüssigkeit und 250 ml Entwicklerflüssigkeit wurden in einem Becherglas unter Rühren neutralisiert, dann wurden 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) mit 0,5 ml  $\text{Fe}^{II}$  (2n  $\text{FeSO}_4$ -Lösung) zugegeben und man liess rühren. Nach ca. 2 Stunden wurden nochmals 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) und 0,5 ml  $\text{Fe}^{2+}$  (2n-Lösung) hinzugegeben.

Insgesamt nach 3 Stunden waren in der Lösung qualitativ keine  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{CN}^-$ -Ionen mehr nachzuweisen. Die Lösung enthielt noch  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und organische Verbindungen. Der chemische Sauerstoffbedarf wurde von 140,000 mg  $\text{O}_2$ /Liter auf 45,000 mg  $\text{O}_2$ /Liter reduziert. Anschliessend wurde mit  $\text{BaCl}_2$  in Gegenwart von 5 mg Aktivkohle gefällt und über eine Nutsche abfiltriert. Dabei wurden  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen und  $\text{Ag}^+$ -Ionen als  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{AgCl}$  ausgefällt, Teile der organischen Verbindungen lagerten sich an den entstandenen Flocken, sowie an der Aktivkohle an und liessen sich auf diese Weise aus der Lösung entfernen. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Chemikalienmenge liessen sich die Inhaltstoffe der Fixier/Entwicklerflüssigkeiten oxidativ/adsorptiv unschädlich machen und anschliessend als Feststoffe oder Gase entfernen.

### Beispiel 2

250 ml Fixier- und 250 ml Entwicklerflüssigkeit wurden in einem Becherglas unter Rühren auf pH 10 gebracht. Dazu verwendete man eine 10%-ige Kalklösung (Gesamtverbrauch 30 gr). Man gab etwa die Hälfte der Kalklösung bereits am

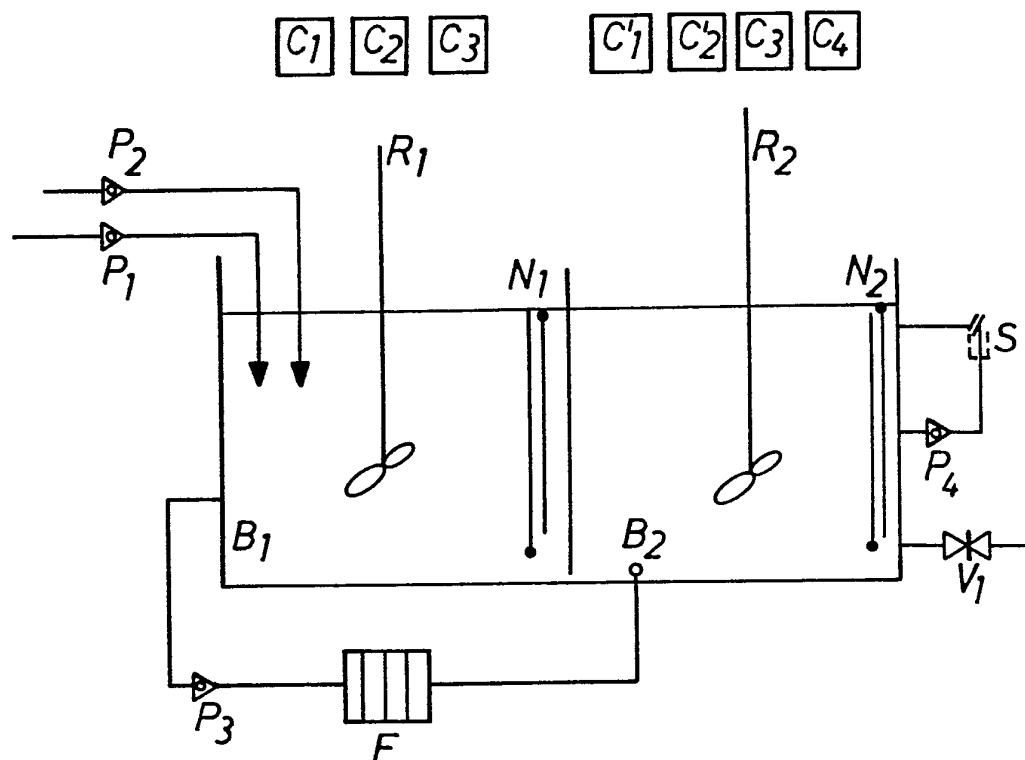
Anfang zu und blies konstant Luft ein. In das Becherglas tauchte man eine UV-Lampe ein, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekühlt wurde, oder man bestrahlte von aussen mit UV-Licht (Wellenlänge  $1,849 \cdot 10^{-7}$  m,  $2,537 \cdot 10^{-7}$  m, entsprechend 1849 Å, 2537 Å). Gleichzeitig wurden langsam mittels eines Tropfentrichters etwa 90 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugetropft. Nach ca. 6 Stunden waren die Ionen  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{CN}^-$  vollständig oxidiert. Dies stellte man fest, indem eine Probe entnommen und mit einer Jod-Stärke-Lösung behandelt wurde. Es trat nämlich keine Entfärbung des Reagenz auf.

Die Farbe der Rohlösung ändert sich von hell-braun zu violett-rot, und der pH-Wert sank auf etwa pH = 2. Bei pH = 6 wurden 0,08 gr  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Lösung (ca. 15 ml) zuge-  
tropft und etwa 6 Stunden weiter reagieren gelassen bis die  
Lösung hell gelb geworden war. Anschliessend wurde die restliche Kalklösung zugegeben und sauber abfiltriert.

### Ergebnisse: Wichtigste Parameter

20 Rohlösung	Aufbereitetes Wasser
$\text{Ag}^+$ ca. 50 mg/Liter	0,18
Zn, Cd, Cr bis 10 mg/Liter	—
$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bis 4000 mg/Liter	—
25 $\text{SO}_4$ 70 gr/Liter	4000 mg/Liter
$\text{CN}^-$	—
Ammonium 18,000 mg/Liter	7000 mg/Liter
CSB ~ 100,000 mg $\text{O}_2$ /Liter	11,000 mg $\text{O}_2$ /Liter
BSB <sub>5</sub> = —	9,600 mg $\text{O}_2$ /Liter
30 Phenole 1 g/Liter	5 mg/Liter
$\text{CH}_3\text{COOH}$ — (nicht bekannt)	800 mg/Liter

**Fig.1**



**Fig. 2**

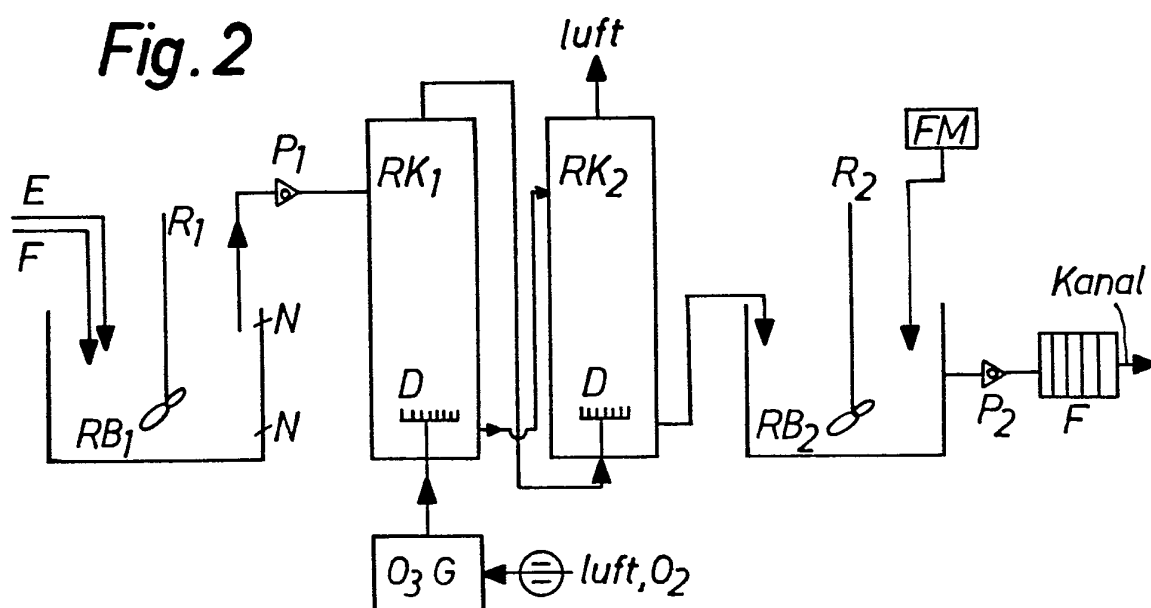




Fig. 3

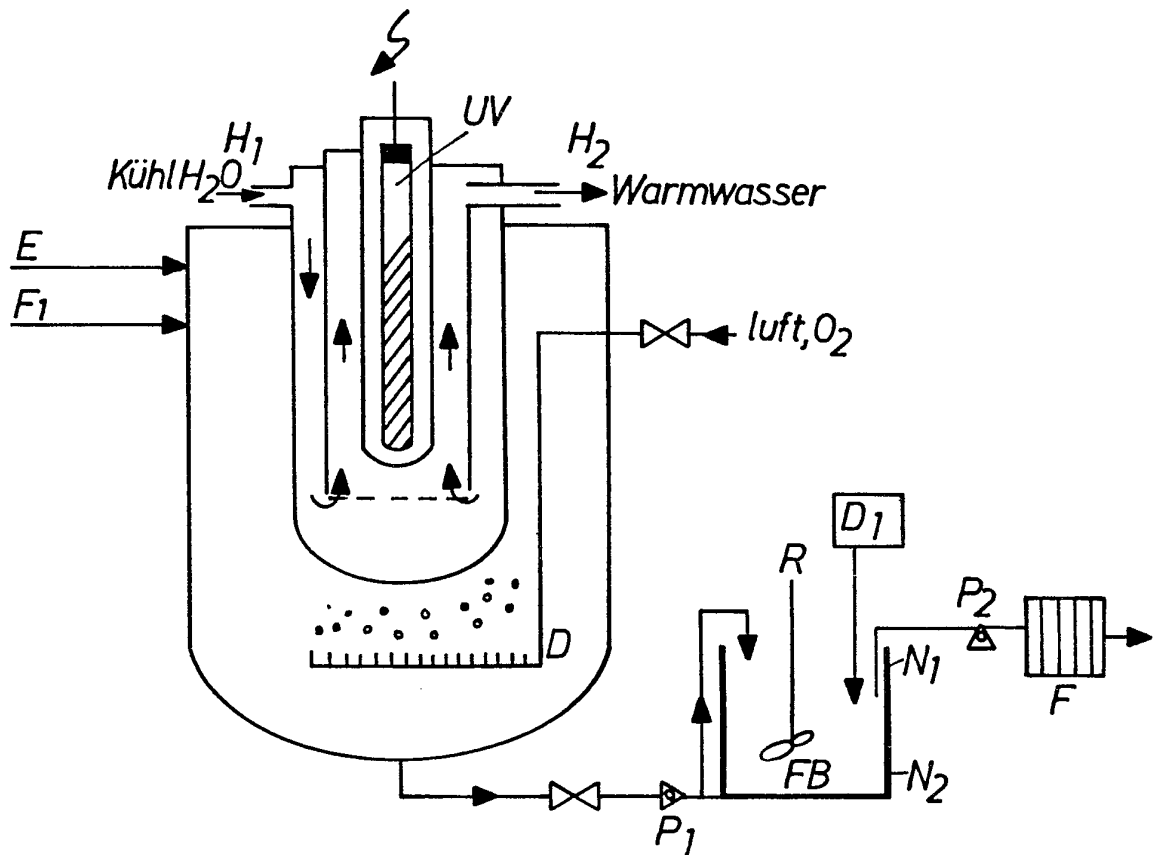


Fig. 4

