

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 6112/82

⑦③ Inhaber:
Rehman Process Engineering GmbH, Waldkirch
(DE)

②② Anmeldungsdatum: 20.10.1982

⑦② Erfinder:
Rehman, Zillur, Waldkirch (DE)

②④ Patent erteilt: 15.05.1986

⑦④ 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 S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CN⁻, Ag⁺, Cd⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺ und schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, werden die genannten Arbeitsflüssigkeiten oxidiert. Im Anschluss an die Oxidation kann wenigstens ein Fällungsmittel hingeggeben 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^- , SO_3^- , $S_2O_3^-$, 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 Recyceln 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 Verbindungen

30 gen (z.B. $NH_2-\text{O}-NH_2$, $O=\text{O}$ 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 50 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 55 auch durch Anwendung dieses Verfahrens keine Problemlösung, sondern vielmehr eine Problemverschiebung zu erwarten.

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

- 60 a) Fixierbäder
b) Entwicklungsbäder
c) Waschbäder

Zu a):

65 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

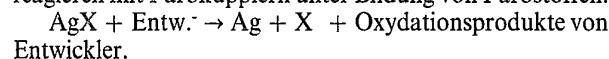
und somit ein stabiles Bild zu geben. Um die Schwefelauscheidung zu verhindern, werden Sulfite zugegeben. Zum Bleichen bzw. Abschwächen können rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$) sowie Persulfate zugegeben werden:



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:



Dabei wird das latente Bild auf dem Film bzw. auf dem Photopapier sichtbar gemacht. Bei den Farbsfilmen 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 Emmissionsprobleme.

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^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , NH_4^+ und schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Arbeitsflüssigkeiten oxidiert und dann zweckmäßig fällt, absorbiert und filtriert.

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

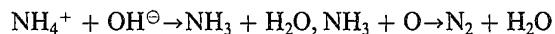
Die Oxidation wird zweckmäßig bei einem pH-Wert von 7 bis 8 durchgeführt, wobei eine Oxidation bei höheren pH-Werten auch möglich ist. Gewöhnlich wird katalytisch oxidiert,

wobei aber jede 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^{2+} -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.

10 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:

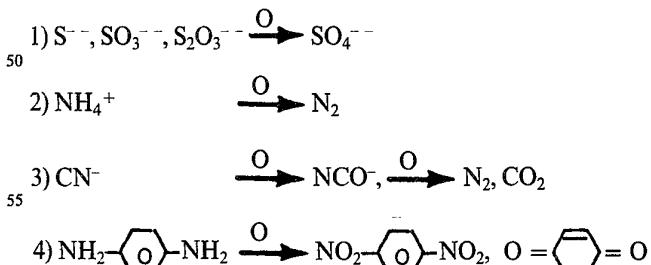


oder man kann das Ammoniak im alkalischen Bereich durch 30 Luft in einer Stripperkolonne ausblasen.

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

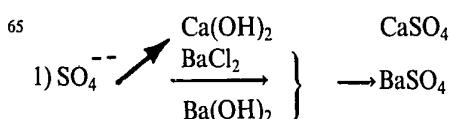
Die in Arbeitsflüssigkeiten aus der Fotoindustrie vorkommenden anorganischen Substanzen (Sulfit-, Sulfid-, Thiosulfat-, Sulfat-, Silber-, Cadmium- und Zinkionen, Cyanide, Phosphate usw.) und organischen Substanzen (z.B. Chinone, Phenylamine, Phenyl-3-pyrazolidon usw.) werden gemäß der vorliegenden Erfindung durch Oxidation, Fällung, Filtration 40 und eventuell durch Adsorption aus den genannten Arbeitsflüssigkeiten als Feststoffe entfernt, und die restlichen Verbindungen werden in abwasserfreundliche Oxydationsprodukte umgewandelt, so dass die erfindungsgemäß behandelten Arbeitsflüssigkeiten dann als normales Abwasser abgegeben 45 werden können.

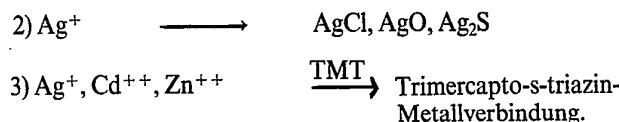
Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden folgende Oxydationsprodukte gebildet:



Säuren.

60 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. CaSO_4 , wird gewöhnlich entweder zur Deponie gegeben oder auch weiter verwendet, z.B. 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 Einkleben über Adsorberharze ebenfalls aus den Arbeitsflüssigkeiten entfernt werden.

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

Das erfindungsgemäss 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 BaSO_4 oder 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. H_2O_2 (35%) in Gegenwart von Fe^{++} (2n FeSO_4)
2. H_2O_2 (35%) in Gegenwart von Mn^{2+} an Aktivkohle*
3. H_2O_2 (50%) in Gegenwart von UV und Fe^{2+}

Zu 150 ml KMnO_4 -Lösung wurden 20 g gepulverte Aktivkohle Epoxidit-Degussa zugegeben, bis zur Entfärbung und solange unter Röhren 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 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ auf Al_2O_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
$\text{CSB}^* \sim 150,000 \text{ mg O}_2/\text{Liter}$	$\text{CBS} \sim 10,000-20,000 \text{ mg O}_2/\text{Liter}$
$\text{Ag}^{++} > 1 \text{ mg/Liter}$	< 1 mg/Liter
$\text{S}^{--}, \text{So}_3^{--}, \text{S}_2\text{O}_3^{--} > 600 \text{ mg/lit.}$	< 1 mg/Liter

$\text{SO}_4^{--} > 1000 \text{ mg/Liter}$	< 600 mg/Liter
$\text{NH}_4^+ > 1000 \text{ mg/Liter}$	< 500 mg/Liter
$\text{CN}^- > 50 \text{ mg/Liter}$	< 5 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.

10 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 Röhren 50–90 ml 36% H_2O_2 und 10 ml Fe^{2+} (2n FeSO_4) langsam zugegeben.

15 Nach der Oxidation wurden 15 ml 2n BaCl_2 zugegeben, und der entstandene Niederschlag aus BaSO_4 und AgCl wurde abfiltriert. Durch Zugabe von 0,5 g gepulverter Aktivkohle mit BaCl_2 konnte eine weitere Reduktion des chemischen

20 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 O_3 steigen die Investitionskosten, dafür werden die 25 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- 30 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 35 und Thiosulfate in Sulfat über, während Ammoniumionen zur 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

40 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 45 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

50 enthaltet, wird in die nächste zweite Stufe der Anlage geführt. Hier werden, vorzugsweise bei einem pH-Wert von etwa 10, durch Strichen bzw. durch weitere Oxidation, wobei entweder das in Stufe 1 verwendete Oxydationsmittel oder ein anderes Oxydationsmittel 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.

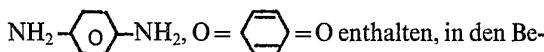
55 In Abhängigkeit von Chemikalienmenge und der Verweilzeit nehmen die Schadstoffkonzentrationen ab.

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

- B_1, B_2 : Behälter
 C_1, C_1' : Dosierstation für das Oxydationsmittel
 C_2, C_2' : Dosierstation für den Katalysator

C ₃ :	Dosierstation für das Fällungsmittel
C ₄ :	Dosierstation für die Base
C ₅ :	Dosierstation für die Säure
F:	Filtrierzvorrichtung
N ₁ , N ₂ :	Niveau-Sonden
P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄ :	Pumpen
R ₁ , R ₂ :	Rührwerke
S:	pH-Sonde
V ₁ :	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⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, CN⁻, Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, NH₄⁺,



hältern B₁ eingeleitet. Beim Erreichen des Maximums von Sonde N₁ schalten der Rührer R₁ und die Dosierstationen für das Oxidationsmittel (C₁) und den Katalysator (C₂) 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 C₁ und C₂ ausgeschaltet und das Fällungsmittel flüssig bzw. pastenförmig aus der Dosierstation C₃ zugegeben. Nach ca. 1 Stunde (diese Zeitspanne kann durch einen Versuch leicht optimiert werden) wird auch die Dosierstation C₃ ausgeschaltet. Gleichzeitig schaltet auch das Rührwerk R₁ aus und die Pumpe P₃ ein. Die Flüssigkeit wird über eine Filtrierzvorrichtung F (z.B. Filterpresse, Filternutsche, Kammerfilter oder ähnliches) klar filtriert und zum Behälter B₂ gefördert. Im Behälter B₂ wird im alkalischen Bereich nochmals oxidiert, um auch die NH₄⁺-Ionen (NH₃) weitgehend quantitativ zu oxidieren. Beim Erreichen des Minimums der Sonde N₂ schalten die Dosierstation C₄ und das Rührwerk R₂ ein. Die Dosierstation C₄ enthält vorzugsweise 5n NaOH, wobei auch andere Basen, z.B. Ca(OH)₂, verwendet werden können. Nach dem Erreichen des Maximums der Sonde N₂ schalten die Dosierstation C₄ aus und die Stationen C₁' und C₂' ein. Die Inhalte der Dosierstationen C₁' und C₂' können gleich den Inhalten der Dosierstationen C₁ + C₂ sein, oder es können auch andere Oxidationsmittel und Katalysatoren verwendet werden. Nach einer einstellbaren Reaktionszeit, bevorzugt ~ 2 Stunden, schaltet die Pumpe P₄ ein. Der pH-Wert wird mit der pH-Sonde S gemessen und durch automatisches Einschalten von C₅ geregelt. Die Dosierstation C₅ 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 V₁ eventuell über einen Adsorber, ins Abwasser-Kanalnetz geleitet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung (siehe Figur 4) erfolgt die Oxidation mit H₂O₂ in Gegenwart von Fe²⁺ Ionen und UV-Strahlen [Wellenlänge 1,849 · 10⁻⁷ m und 2,537 · 10⁻⁷ m, entsprechend 1849 Å und 2537 Å].

In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

P ₁ , P ₂ , P ₃	= Pumpen
UV	= UV-Reaktor
G	= Luftgebläse
F	= Filterpresse

B ₁ , B ₂	= Reaktionstanks
N ₁ , N ₂	= Niveausonden
R ₁ , R ₂	= Rührer
C ₁	= H ₂ O ₂ (50%), (Oxidationsmittel)
C ₂	= Fe ²⁺ Cl ₂ , (Katalysator)
C ₃	= Ca(OH) ₂ , (Fällungsmittel)
C ₄	= Trimercapto-s-triazin, (Säure)

Die Entwickler- und die entsilberte Fixierflüssigkeiten werden in gleichen Mengen in Tank B₁ geführt. Die Flüssigkeit wird alkalisch gemacht (pH = 10) und Luft konstant eingeblasen. Dadurch wird NH₃ gestript, und die Inhaltstoffe werden voroxidiert. Ein Teilstrom von B₁ wird konstant über einen UV-Reaktor geleitet. Die UV-Strahlen fördern die Bildung von Singuletsauerstoff sowie von OH[·] Radikalen. Diese sind nämlich für die Oxidation verantwortlich. Nach ca. 8 Stunden sinkt der pH-Wert bis auf 2. Vorher werden Fe²⁺-Ionen zugegeben, die ebenfalls die Bildung von OH[·] Radikalen herbeiführen. Auch in dieser Stufe wird die Luft weiter eingeblasen, H₂O₂ 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 CaSO₄ 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 O₃ in Gegenwart von Metallocid-Katalysatoren oder UV-Licht – wird das erfundungsgemäße Verfahren gemäß dem in Fig. 2 dargestellten Diagramm ausgeführt. In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

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

Die Entwickler- und Fixierflüssigkeiten werden bevorzugt in äquimolaren Verhältnissen in RB₁ geleitet und, durch kräftiges Rühren mit R₁, neutralisiert und homogenisiert. Von RB₁ 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 Gasflüssigreaktionen noch mit Verteilerböden ausgestattet sein. Eine UV-Lampe mit H₂O-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 P₁ hinzugegeben. Ein O₃-Generator (O₃G) erzeugt aus Luft oder O₂ Ozon, das über Düsen in die Kolonne eingeleitet

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

Im Reaktionsbehälter RB₂ werden die oxidierten Stoffe mit BaCl₂, 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 (Singulettsauerstoff) – wird das erfundungsgemäße Verfahren gemäß dem in Fig. 3 dargestellten Diagramm ausgeführt. In dieser Figur haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

E	= Entwickler
F ₁	= Fixierer
UV	= Hochdruckquecksilberlampe
H ₁	= Kühlwassereintritt
H ₂	= Kühlwasseraustritt
D	= Düsen für Luft/Sauerstoff
P ₁ , P ₂	= Pumpen
FB	= Fällungsbehälter
D ₁	= Dosierstation für Fällungsmittel
N ₁ , N ₂	= 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-

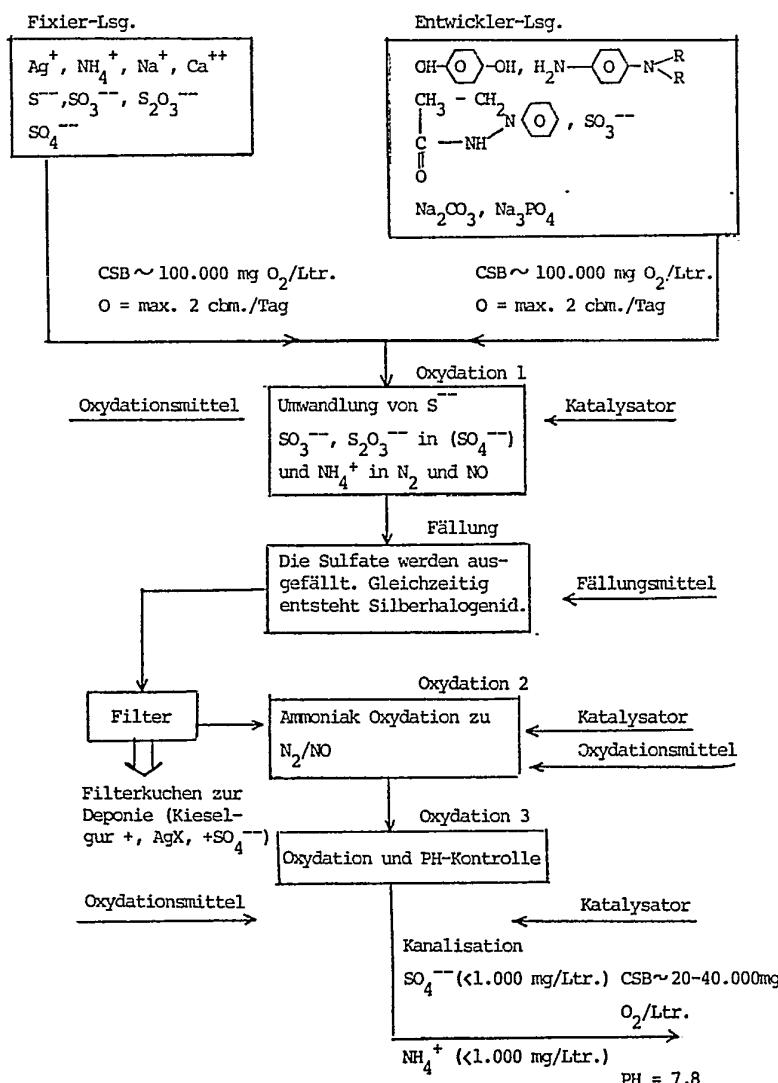
drucklampe, die mit Wasser gekühlt wird. Luft bzw. Sauerstoff wird durch eine Düse eingeblasen. Der Reaktor hat ein Be- und Entlüftungsventil. Es entsteht Singulettsauerstoff, der ähnlich wie O_3 reagiert und oxidiert. Nach der Oxidation werden im Fällungsbehälter (FB) durch Zudosierung eines Fällungsmittels wie BaCl₂ oder TMT die Schadstoffe ausgefällt. Anschliessend wird filtriert und die entsorgte Flüssigkeit wird in den Kanal abgegeben.

Zur Wirtschaftlichkeit sei noch das folgende bemerkt:
 10 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.
 15 Wie bereits erwähnt, gab es jedoch nach dem bisherigen Stand der Technik keine zufriedenstellende Lösung zur Entsorgung dieser Flüssigkeiten.

Die Entsorgungskosten unter Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens und unter Berücksichtigung der Abschreibung, Kapitalzinsen, sowie Betriebskosten, liegen bei 20 DM 0,30/Liter.

Mit diesem erfundungsgemäßen Verfahren wird nicht nur ein kostengünstigerer Entsorgungsweg, sondern vor allem ein 25 Weg, der die volle Zustimmung des Gesetzgebers findet, zur Verfügung gestellt.

Das erfundungsgemäße 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 Röhren neutralisiert, dann wurden 10 ml H_2O_2 (35%) mit 0,5 ml Fe^{II} (2n $FeSO_4$ -Lösung) zugegeben und man liess röhren. Nach ca. 2 Stunden wurden nochmals 10 ml H_2O_2 (35%) und 0,5 ml Fe^{2+} (2n-Lösung) hinzugegeben.

Insgesamt nach 3 Stunden waren in der Lösung qualitativ keine S^- , SO_3^- , $S_2O_3^-$ und CN^- -Ionen mehr nachzuweisen. Die Lösung enthielt noch SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ag^+ und organische Verbindungen. Der chemische Sauerstoffbedarf wurde von 140,000 mg O_2 /Liter auf 45,000 mg O_2 /Liter reduziert. Anschliessend wurde mit $BaCl_2$ in Gegenwart von 5 mg Aktivkohle gefällt und über eine Nutsche abfiltriert. Dabei wurden SO_4^{2-} -Ionen und Ag^+ -Ionen als $BaSO_4$ und $AgCl_2$ ausgefällt, Teile der organischen Verbindungen lagerten sich an den entstandenen Flocken, sowie an der Aktivkohle an und lassen sich auf diese Weise aus der Lösung entfernen. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Chemikalienmenge lassen sich die Inhaltsstoffe 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 Röhren 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 H_2O gekühlt wurde, oder man bestrahlte von ausserhalb mit UV-Licht (Wellenlänge $1,849 \cdot 10^{-7}$ m, $2,537 \cdot 10^{-7}$ m, entsprechend 1849 Å, 5 2537 Å). Gleichzeitig wurden langsam mittels eines Tropfentrichters etwa 90 ml H_2O_2 (50%) zugetropft. Nach ca. 6 Stunden waren die Ionen S^- , SO_3^- , $S_2O_3^-$ und CN^- vollständig oxidiert. Dies stellte man fest, indem eine Probe entnommen und mit einer Jod-Stärkelösung behandelt wurde. Es trat 10 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 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ Lösung (ca. 15 ml) zuge tropft und etwa 6 Stunden weiter reagieren gelassen bis die 15 Lösung hell gelb geworden war. Anschliessend wurde die restliche Kalklösung zugegeben und sauber abfiltriert.

Ergebnisse: Wichtigste Parameter

20	Rohlösung	Aufbereitetes Wasser
	Ag^+ ca. 50 mg/Liter	0,18
	Zn, Cd, Cr bis 10 mg/Liter	-
	S^- , SO_3^- , $S_2O_3^-$ bis 4000 mg/Liter	-
25	SO_4^{2-} 70 gr/Liter	4000 mg/Liter
	CN^-	-
	Ammonium 18,000 mg/Liter	7000 mg/Liter
	CSB ~ 100,000 mg O_2 /Liter	11,000 mg O_2 /Liter
	BSB ₅ = -	9,600 mg O_2 /Liter
30	Phenole 1 g/Liter	5 mg/Liter
	CH_3COOH – (nicht bekannt)	800 mg/Liter

Fig. 1

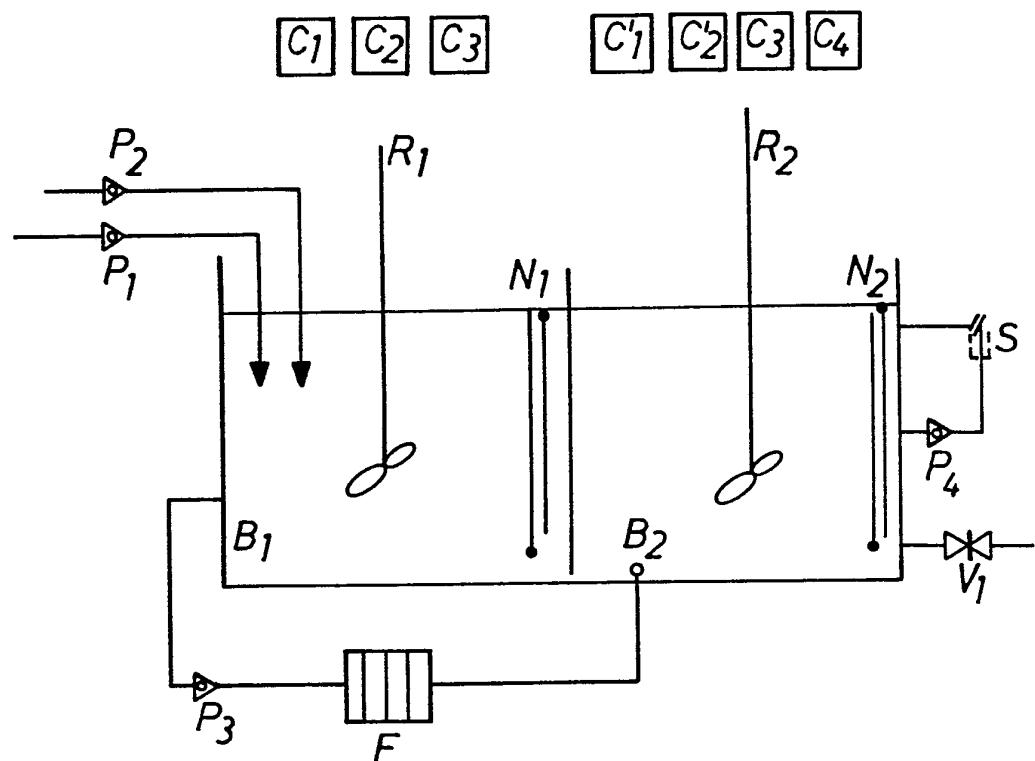


Fig. 2

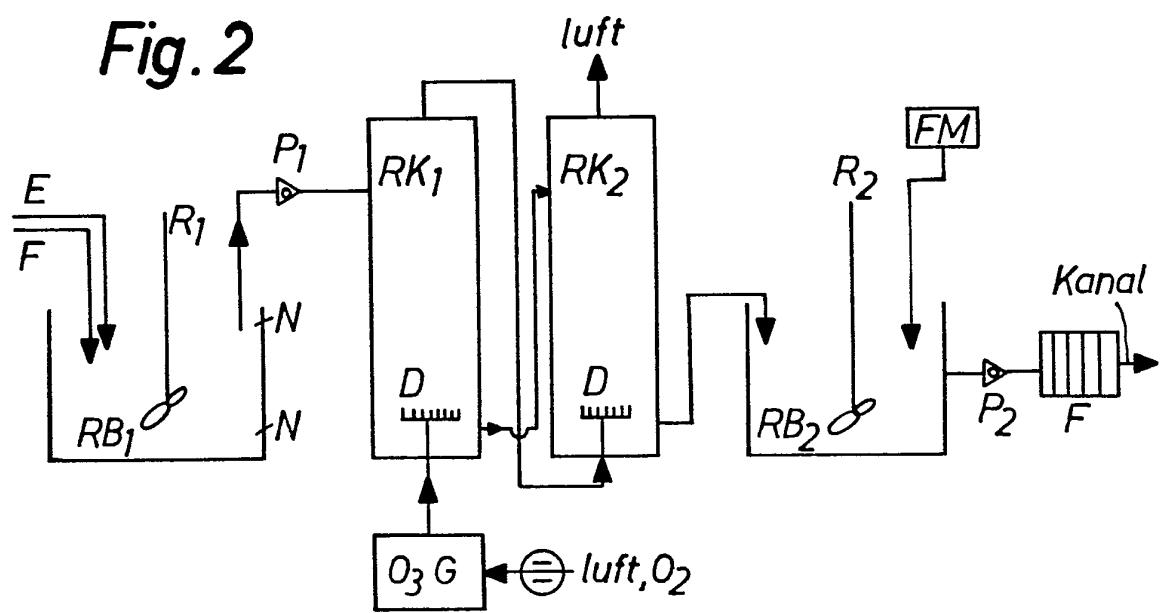


Fig. 3

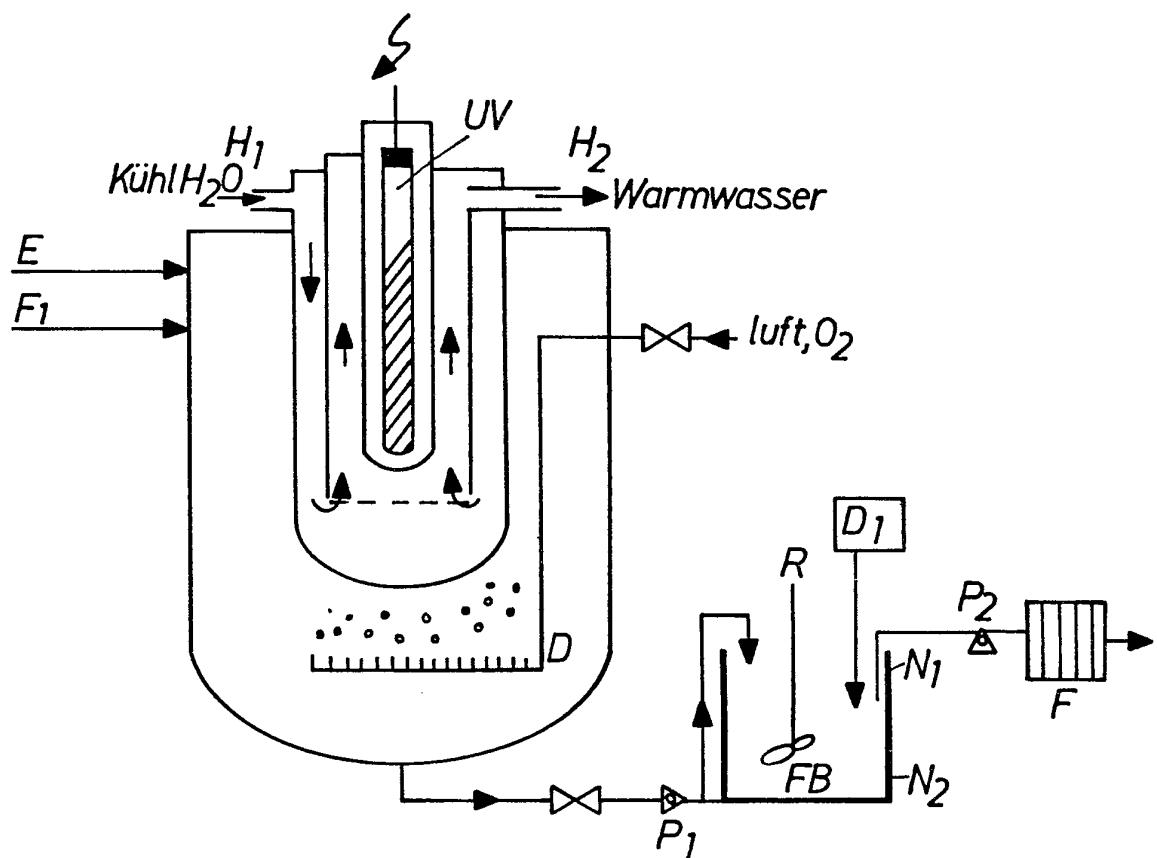


Fig. 4

