

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18 octobre 1983.

③0 Priorité CH, 20 octobre 1982, n° 6112/82-5.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 27 avril 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *REHMAN PROCESS ENGINEERING
GmbH. — DE.*

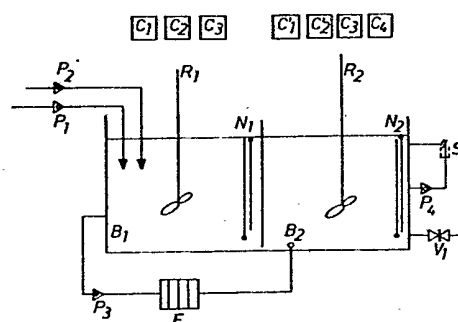
⑦2 Inventeur(s) : Zillur Rehman.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Regimbeau, Corre, Martin, Schrimpf,
Warcoin, Ahner.

⑤4 Procédé de traitement des solutions de travail des industries photochimiques.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement de solu-
tions de travail de l'industrie photochimique pour traiter les
solutions photochimiques, contenant au moins une substance
choisie parmi le groupe comprenant les ions S^{--} , SO_3^{--} ,
 $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} , PO_4^{--} , CN^- , Ag^+ , Cd^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ et
les composés organiques du carbure difficilement réduits, les-
dites solutions sont oxydées. Après l'oxydation, on rajoute au
moins un produit floculant et on élimine les précipités sous
forme de solides. Après réglage du niveau du pH, les solutions
traitées peuvent être écoulées sans hésiter dans les canalisa-
tions, après avoir passé, si besoin en est, par un adsorbant.
Application en particulier au traitement des bains de fixation
et/ou de développement et/ou de rinçage.



La croissance industrielle aboutit à ses limites, qui se manifestent en ce que les matières premières ne sont plus disponibles de façon illimitée et que l'environnement n'est plus en mesure d'absorber indéfiniment la pollution. Il ne s'agit plus là d'un problème susceptible d'être résolu à l'échelon local, mais bien uniquement au niveau mondial. Par les procédés de recyclage, les ressources naturelles peuvent être conservées plus longtemps et par un traitement conforme à la législation de l'environnement, il est possible de mettre au point une protection de l'environnement devenue impérieuse. En République Fédérale d'Allemagne, les déchets annuels se montaient en 1975 à 120 millions de tonnes, dont 35 millions de déchets industriels, 25 millions d'ordures ménagères et artisanales et 35 millions de boues, 90 % de ces résidus étaient éliminés par déptoir, 10 % seulement par incinération, compostage ou recyclage.

L'industrie photochimique (laboratoires photo, hôpitaux, éditions, établissements militaires, ateliers graphiques etc.) fournit des solutions usées contenant d'une part des matières premières de haute valeur, tel l'argent, capable d'être remis à la disposition de l'industrie par voie de recyclage, et d'autre part des substances nuisibles à l'environnement qu'il importe de neutraliser.



Au cours de la production photographique, filmique, radiographique et graphique et d'autres processus à base photochimique, on emploie des bains fixateurs,

révélateurs et de rinçage. Ces solutions photochimiques sont écou-
lées après emploi, unique ou réitéré, soit di-
rectement, soit après récupération de l'argent, dans
les eaux usées ou sont ébouées en partie comme matières
5 toxiques.

Depuis un certain nombre d'années déjà, l'écou-
lement direct de ces solutions photochimiques comme eaux
usées est interdit par le législateur. Il est au con-
traire prescrit par la loi de déclarer ces déchets comme
10 émissions toxiques et de les neutraliser.

Les solutions photochimiques sont - après la
récupération de l'argent par voie d'électrolyse ou de
procédés similaires -

- écoulées directement comme eaux usées
- 15 - incinérées
- fixées à des adsorbants tels la sciure de bois, puis
incinérés et déposés ou bien
- traitées au moyen de systèmes d'échangeurs d'ions.

Les solutions photochimiques mentionnées con-
20 tiennent des sulfures, des sulfites, des thiosulfates,
des sulfates, des ions de métaux lourds (p.ex. Ag^+ , Cd^{++} ,
 Zn^{++} etc.), des substances organiques (p.ex. NH_2 -- NH_2 ,
 O -= O etc.), des phosphates, des cyanures et d'autres
complexes. La charge polluante des eaux usées de ces
25 solutions peut atteindre des valeurs en demande chimique
d'oxygène allant jusqu'à 200.000 mg O_2 /l. Les concentra-
tions-limites concédées par la loi des composants chimi-
ques dans les solutions photochimiques, sont donc excé-
dées de beaucoup. C'est pourquoi ces solutions ont été
30 incorporées dans le catalogue des déchets toxiques et
doivent être traitées avant écoulement.

Comme telles, c'est-à-dire sans traitement préalable, ces solutions ne doivent être écoulées dans les effluents urbains ni avant ni après récupération de l'argent métal. D'autre part, l'incinération non plus
5 ne paraît être un mode de traitement valable. Les questions de frais et les problèmes pratiques (problèmes de collection des solutions) mis à part, l'incinération a le désavantage de produire des émissions et, en plus, il en résulte des déchets devant être eux aussi déposés
10 comme déchets toxiques.

Quant aux systèmes d'échangeurs d'ions, il ne résolvent guère le problème crucial qui consiste en ce que, si même on est en mesure d'éliminer quantitativement les pollutions des solutions photochimiques, ces mêmes pollu-
15 tions réapparaissent concentrées au moment de la régénération des échangeurs d'ions. C'est dire qu'il n'y a en fin de compte, que simple déplacement et non pas solution du problème.

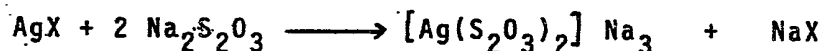
Dans l'industrie photochimique, on est en présence des solutions industrielles suivantes, mentionnées ci-dessus:

- a) bains de fixation
- b) bains de développement
- c) bains de rinçage.

Ad a):

Les bains de fixation sont à base de thiosulfate, de sodium et d'ammonium et servent à dissoudre, après le processus de développement du film, l'argent
30 en trop et non exposé, par voie de complexation de thiosulfates, ce qui permet de stabiliser l'image. Pour éviter la précipitation du sulfure, on ajoute des sulfites.

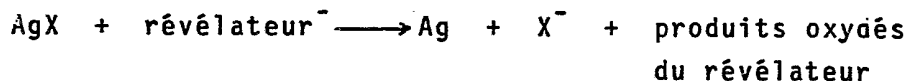
Comme décolorants, on se sert facultativement de sel
 ($K_3[Fe(CN_6)]$) et de persulfates:



Pendant le processus de fixation aussi bien
 5 qu'après l'électrolyse pratiquée pour la récupération
 de l'argent, il se constitue à la suite de réactions
 oxydatives/réductrices des produits de réduction et
 d'oxydation, tels les sulfures, les sulfites, les sulfa-
 tes, les cyanures etc.

10 Ad b):

Les bains de développement photochimiques sont
 des agents réducteurs à base d'hydroquinone, de phenyl-
 diamine et de phenyl-3-pyrazolidone principalement, aux-
 quels sont rajoutés des sulfites, des carbonates, des
 15 phosphates etc. comme agents conservateurs. Ils contien-
 nent en plus de la soude, du borate de soude et des
 phosphates de sodium. Le révélateur réduit l'halogénure
 (ou bromure) d'argent exposé en argent métallique et
 les produits oxydés réagissent avec les agents de fixa-
 20 tion des couleurs, donnant le pigment colorant:



Par là, l'image latente du négatif photographique est
 rendue visible. Dans les films couleur, le produit oxydé,
 25 i.e. le révélateur, réagit de son côté avec l'agent de
 fixation des couleurs, donnant le pigment colorant.

Ad c):

Les bains de rinçage photochimiques contiennent
 évidemment, en plus de l'eau et de l'argent, toutes les
 30 substances qui se trouvent dans les fixateurs et les
 développants, néanmoins en de moindres concentrations.

L'argent contenu dans les solutions photochimiques peut être récupéré au moyen de systèmes d'échangeurs d'ions, ou de réduction, de réduction - floculation, ou d'électrolyse. Le véritable problème ne se pose néanmoins qu'au moment du traitement de ces solutions, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'éliminer les pollutions.

Il n'existait jusqu'à ce jour aucun procédé permettant de traiter ces solutions conformément aux prescriptions légales. Les procédés conventionnels, basés soit sur l'écoulement direct, soit sur l'incinération, soit sur l'adsorption avec de la sciure de bois avec mise en dépôt consécutive, n'assuraient nullement une solution convaincante du problème, étant donné que les pollutions dont le critère caractéristique est leur point d'ébullition élevé, rejoignaient finalement d'une façon ou d'une autre la nappe aquifère ou provoquaient des problèmes d'émissions.

Les inventeurs ont développé un procédé assurant l'élimination des pollutions respectivement leur neutralisation par voie chimique, et permettant par là leur écoulement légal comme eaux usées.

Le procédé de traitement des solutions photochimiques industrielles, et notamment des bains de fixation, et/ou de développement, et/ou de rinçage, contenant au moins une substance choisie parmi le groupe comprenant les ions S^{--} , SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} , PO_4^{--} , CN^- , Ag^+ , Cd^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ et des carbures organiques difficilement réduits, qui fait l'objet de la présente invention, est caractérisé par le fait que lesdites solutions photochimiques sont en un premier temps oxydées, puis précipitées, adsorbées et filtrées de manière appropriée.

En général, les ions d'argent sont éliminés en majeure partie dès avant le processus d'oxydation, et ceci de préférence par voie d'électrolyse.

L'oxydation aura lieu de préférence à un pH de 7 à 8, mais il faut retenir qu'elle est possible tout aussi bien à un pH plus élevé. Normalement, l'oxydation est opérée catalytiquement, mais toute autre méthode d'oxydation appropriée est partie intégrante de la présente revendication de brevet d'invention. En règle générale, l'oxydation sera effectuée au moyen de H_2O_2 , de préférence en solution aqueuse à 35 %, en présence d'ions Fe^{++} , sous forme notamment de solution aqueuse $FeSO_4 \cdot 2n$, ou bien en présence d'ions Mn^{2+} sur du charbon actif, ou bien avec de l'acide sulfurique de chrome, ou avec de l'ozone, en présence de CuO/Cr_2O_3 sur un support d' Al_2O_3 .

L'oxydation a lieu normalement sur une durée de 1 à 28 heures, et normalement de 24 heures.

A la suite de ce procédé d'oxydation, on introduit au moins un produit flocculant, choisi de préférence parmi le groupe comprenant le $BaCl_2$, le trimercapto-s-triazine, le $Ca(OH)_2$, une résine adsorbante et du charbon actif, et les résidus de précipitation ainsi obtenus sont éliminés par voie de filtration.

Les solutions obtenues après l'élimination des résidus par voie de flocculation et de filtration, peuvent être oxydées une deuxième fois, à un pH supérieur à 7, et de préférence entre 8 et 10, de préférence pendant 2 heures. Au cas où les solutions contiennent un taux élevé d'ions NH_4^+ , leur concentration peut ou bien être réduite par oxydation à un pH basique et notamment de 10 environ:

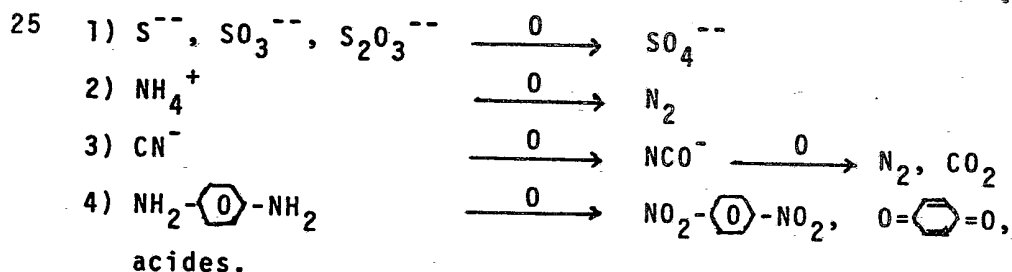


ou bien l'ammoniac peut être évacué avec de l'air dans un dégazeur à un pH basique.

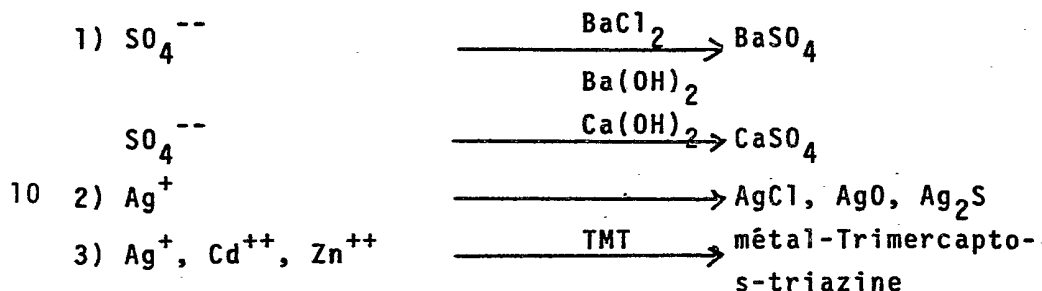
5 Les solutions photochimiques ainsi traitées sont ramenées à un pH de 7,5 à 9, et peuvent alors être évacuées comme eaux usées, en passant, en cas de besoin, par un adsorbant.

10 Les substances inorganiques (ions de sulfite, sulfure, thiosulfate, sulfate, d'argent, de cadmium et de zinc, cyanures, phosphates etc.) et les substances organiques (p.ex. quinones, phénylamines, phényl-3-pyrazolidone, etc.) qui se trouvent dans les solutions photochimiques industrielles, sont éliminées selon la présente
15 revendication de brevet d'invention par voie d'oxydation, de précipitation, de filtration et, le cas échéant, d'adsorption comme matières solides, les autres composants chimiques (non éliminés comme solides) étant
20 transformés en produits oxydés non nuisibles, de façon à assurer selon la présente revendication de brevet, leur évacuation comme eaux usées normales conformément aux normes légales.

Selon le procédé revendiqué ici, les produits oxydés suivants sont formés:



Peuvent être obtenus selon le procédé revendiqué ici les précipités suivants, si la précipitation est effectuée au moyen de BaCl_2 , de Ca(OH)_2 , de Ba(OH)_2 ou de TMT, et ceci en présence aussi de résine adsorbante resp. de charbon actif:



Les composés organiques sont adsorbés en partie par les précipités ainsi produits et éliminés alors par voie de filtration. On peut aussi ajouter des agents adsorbants (charbon actif, résine adsorbante) à l'agent flocculant et éliminer ensuite les composés organiques par filtration. Le résidu de filtration, le CaSO_4 p.ex., est d'habitude mené au dépotoir ou bien réutilisé, comme c'est le cas pour le BaSO_4 , qui peut servir de base de peinture ou de matière de remplissage dans l'industrie papetière. Les matières organiques qui, après les processus d'oxydation, de précipitation et de filtration, se trouvent encore dans les solutions de travail, peuvent en être retirées au moyen d'un passage par une résine adsorbante.

Le procédé de l'invention a lieu couramment au niveau de température environnant, c'est-à-dire dans un milieu de 5° à 35°C , mais il est à noter que des températures plus élevées et même jusqu'au point d'ébullition des solutions photochimiques, sont possibles.

Le procédé de l'invention a lieu couramment sous pression environnante, mais une surpression et une dépression (vide) sont possibles aussi bien.

Le procédé de l'invention présente les avantages
5 suivants:

1. Il assure un traitement des solutions photochimiques conforme aux lois.
2. Les pollutions sont éliminées des solutions sous forme de solides.
- 10 3. Ces solides sont en premier lieu du BaSO_4 ou du CaSO_4 , et/ou sont susceptibles d'être ou bien stockés en dépotoir ou bien réutilisés, soit comme base de peinture, soit comme matière de remplissage dans l'industrie du papier.
- 15 4. Les canalisations ne sont plus surchargées, les solutions se trouvant être, après traitement, entièrement réduites au niveau biologique.
5. Les matières organiques ne pouvant être réduites que difficilement, peuvent être transformées par voie
20 d'oxydation en matières facilement réductibles au niveau biologique.
6. La nappe aquifère ne sera plus polluée.
7. Il s'agit d'une solution économique praticable, tant pour de grands centres de traitement que pour de nom-
25 breux établissements moyens et petits utilisateurs.

Dans le procédé d'invention peuvent être employés les composants d'oxydation suivants:

1. H_2O_2 (à 35 %) en présence d'ions Fe^{++} ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{n}$)
 2. H_2O_2 (à 35 %) en présence de Mn^{2+} sur du charbon
30 actif.
- On donne:

150 ml de solution KMnO_4 et 20 g de charbon actif en poudre (EPPONIT-DEGUSSA) ensemble jusqu'à décoloration et fait bouillir en malaxant jusqu'à l'évaporation de toute eau. Après quoi le résidu est mis au four
5 à 300°C pendant 2 jours.

3. H_2O_2 (à 50 %) en présence de Fe^{2+} et de rayons ultra-violets.

4. De l'acide sulfurique de chrome.

10 5. De l'ozone en présence de $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ sur un support de Al_2O_3 .

Les solutions de fixation et de développement sont données en proportions équimoléculaires et on aboutit dans cette série à valeur représentative du procédé de l'invention aux résultats analytiques suivants:

15	<u>Avant traitement</u>	<u>Après traitement</u>
	$\text{DOC}^* \sim 150.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$	$\text{DOC} \sim 10.000-20.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$
	$\text{S}^{--}, \text{SO}_3^{--}, \text{S}_2\text{O}_3^{--} > 600 \text{ mg/l}$	$< 1 \text{ mg/l}$
	$\text{SO}_4^{--} > 1000 \text{ mg/l}$	$< 600 \text{ mg/l}$
	$\text{NH}_4^+ > 1000 \text{ mg/l}$	$< 500 \text{ mg/l}$
20	$\text{CN}^- > 50 \text{ mg/l}$	$< 5 \text{ mg/l}$
	$\text{DOC/DOB}^{**} > 3 : 1$	$1 : 1$
	$\text{Ag}^{++} > 1 \text{ mg/l}$	$< 1 \text{ mg/l}$

* DOC = demande chimique d'oxygène

** DOB = demande biologique d'oxygène

25 En augmentant le dosage des agents de traitement chimiques, on peut atteindre à des valeurs de sels et de matières organiques encore bien plus basses dans les eaux d'écoulement.

On donne à titre d'exemple le dosage de traitement du procédé de l'invention suivant :

On oxyde 250 ml de fixatif et 250 ml de développant, auxquels on rajoute en malaxant en 3 heures 50 à 90 ml de H_2O_2 (à 35 %) et 10 ml de ions Fe^{2+} ($FeSO_4 \cdot 2n$).

Après l'oxydation on rajoute 15 ml de $BaCl_2 \cdot 2n$, et le précipité de $BaSO_4$ et d' $AgCl$ qui en résulte, est filtré. En rajoutant 0,5 g de charbon actif en forme de poudre au $BaCl_2$, une réduction plus forte de la demande chimique d'oxygène est atteinte. En variant l'agent oxydant, le catalysateur et l'agent adsorbant ainsi que leur dosage réciproque, on peut optimiser le rendement et par là la rentabilité économique du procédé de l'invention. En se servant d'ozone, on peut minimiser les frais d'exploitation, mais il faut tenir compte alors de frais d'investissement plus élevés.

Une variante de choix du procédé de l'invention est exécutée comme suit:

L'argent fin est extrait du fixatif par électrolyse et fixatif et développant sont ramenés en proportions équimoléculaires vers une installation de traitement (cf. dispositif de traitement).

Dans une première phase d'oxydation, les solutions sont mélangées intensément et ramenées par là à un pH de 7 à 8, puis oxydées catalytiquement. Les sulfures, sulfites et thiosulfates sont ainsi transformés en sulfate, cependant que les ions d'ammonium ne sont que partiellement transformés en azote. Les aromatiques sont également oxydés. Le dosage d'agents d'oxydation et de catalysateur est arrêté automatiquement et l'agent floculant est introduit dans le même réacteur. Les sulfates et les ions de métaux lourds tels l'argent résiduel

(non extrait par l'électrolyse) sont précipités comme sels insolubles. Le dosage d'adsorbants, tels le charbon actif ou la résine adsorbante, permet l'adsorption supplémentaire des matières organiques et leur élimination
 5 comme solides. Après quoi la filtration est mise en marche et les sels sont récupérés comme solides pouvant être compostés ou réutilisés à d'autres fins. La solution limpide ne contenant plus que très peu d'ions de sulfate, d'ammonium et de composants organiques, est ramenée vers
 10 la seconde phase du processus. Ici les ions d'ammonium sont éliminés, soit par oxydation et avec les mêmes ou d'autres agents d'oxydation qu'à la phase 1, soit au moyen d'un dégazeur, de préférence à un pH de 10 environ. Dans une troisième et dernière phase, on oxyde à nouveau
 15 et corrige le pH, pour ensuite écouler les solutions ainsi traitées conformément à la loi.

Les pollutions sont réduites en fonction des quantités d'agents et de la durée des réactions chimiques.

20 D'après une seconde variante de choix, le procédé de l'invention est exécuté conformément au diagramme fig. 1, les initiales employées signifiant:

	B ₁ , B ₂	:	réacteurs	
	C ₁ , C ₁ '	:	stations de dosage de l'agent d'oxydation	
25	C ₂ , C ₂ '	:	" "	du catalysateur
	C ₃	:	" "	de l'agent de précipitation
	C ₄	:	" "	de la base
30	C ₅	:	" "	de l'acide
	F	:	filtre	

	N_1, N_2	: sondes à niveau
	P_1, P_2, P_3, P_4	: pompes
	R_1, R_2	: malaxeurs
	S	: sonde pH
5	V_1	: valve

Le traitement des solutions photochimiques (bains de fixation et/ou de développement et/ou de rinçage) peut être exécuté dans un, de préférence deux réacteur(s). Pour ce faire, les solutions contenant au moins un des composants S^{--} , SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} , CN^- , Ag^+ , Cd^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ , $NH_2-\text{O}-NH_2$, $O=\text{C}_6\text{H}_4=O$, sont introduites dans le réacteur B_1 . Dès que le maximum est atteint à la sonde N_1 , le malaxeur R_1 et les stations de dosage de l'agent d'oxydation C_1 et du catalysateur C_2 se mettent en marche. L'agent d'oxydation peut être fourni sous forme de gaz ou de liquide, le catalysateur sous forme liquide ou solide. Les stations de dosage seront apprêtées à ces variantes. Le dosage aura lieu automatiquement et après une durée optimale de 2 à 4 heures, les stations de dosage C_1 et C_2 seront arrêtées automatiquement et le produit flocculant sera dosé à partir de la station C_3 sous forme liquide ou pâteuse. Cette station s'arrête également après une durée d'environ 1 heure (durée qui peut être adaptée facilement aux données particulières de chaque processus de traitement). En même temps, le malaxeur R_1 est arrêté automatiquement et la pompe P_3 est mise en marche. La solution est filtrée au travers du filtre F (qui peut être conçu comme filtre-presse, filtre céramique etc.) et ramenée limpide

et sans plus de solides quelconques, vers le réacteur B_2 . Dans celui-ci, la solution est oxydée une deuxième fois au niveau alcalin, pour assurer une oxydation quantitative maximale des ions NH_4^+ (NH_3). Dès que le minimum de la sonde N_2 est atteint, la station de dosage C_4 et le malaxeur R_2 se mettent en marche. La station de dosage C_4 est alimentée de préférence avec des ions $NaOH5n$, mais aussi par d'autres bases, telles le $Ca(OH)_2$. Dès que le maximum de la sonde N_2 est atteint, la station de dosage C_4 est arrêtée automatiquement et les stations C_1' et C_2' sont mises en marche. Les agents chimiques (oxydants et catalyseur) employés dans les stations C_1' et C_2' peuvent être les mêmes ou différer de ceux des stations C_1 et C_2 . Après une durée de réaction programmable et qui sera choisie de préférence de 2 heures environ, la pompe P_4 se met en marche. Le niveau du pH est contrôlé au moyen de la sonde S et réglé par la station de dosage de l'acide C_5 . Cette station dose de préférence du $HCl5n$, mais aussi d'autres acides. A un niveau de pH choisi de préférence entre 7,5 et 9, la solution traitée est écoulee par la valve V_1 , si nécessaire en passant par un agent adsorbant, dans les canalisations.

Selon une autre variante de choix du procédé de l'invention, l'oxydation est exécutée avec du H_2O_2 en présence d'ions Fe^{2+} et de rayons ultra-violet (longueur d'ondes 1849 Å, 2537 Å), cf. Fig. 4, les initiales signifiant:

	P_1, P_2, P_3	: pompes
	UV	: rayons ultra-violet
30	G	: soufflerie (air)
	F	: filtre-presse

	B_1, B_2	: réacteurs
	N_1, N_2	: sondes à niveau
	R_1, R_2	: malaxeurs
	C_1	: H_2O_2 (à 50 %)
5	C_2	: $Fe^{2+}Cl_2$
	C_3	: $Ca(OH)_2$
	C_4	: Trimercapto-s-triazine

Le développant et le fixatif dont l'argent a été retiré sont conduits en quantités égales vers le réacteur B_1 . La solution est rendue alcaline ($pH = 10$) et de l'air est insufflé constamment. Par là, le NH_3 est éventé et les substances contenues sont préoxydées. Une partie de la solution est menée constamment en circuit au travers d'un réacteur à rayons ultra-violetts. Les rayons ultra-violetts favorisent la formation de photozone et de radicaux OH^\cdot , qui induisent l'oxydation. Après 8 heures environ, le pH est ramené à 2. Auparavant, on rajoute des ions Fe^{2+} , qui induisent eux aussi la formation de radicaux OH^\cdot . A ce niveau aussi on introduit constamment de l'air, rajoute du H_2O_2 , et soumet la solution aux rayons ultra-violetts. L'oxydation est achevée après 24 heures environ. Le pH est neutralisé au moyen de soude, qui peut être remplacé par du $Ca(OH)_2$. Le procédé est terminé par la filtration qui permet d'éliminer le $CaSO_4$, et la solution est écoulee dans la canalisation. Les solutions peuvent être oxydées également au niveau acide et ensuite au niveau alcalin. L'oxydation aux niveaux alcalin et acide est indispensable au cas où tous les contenants des solutions de fixation et de développant doivent être oxydées.

Dans une autre variante de choix du procédé de l'invention - l'oxydation au moyen d'ozone en présence de catalyseurs d'oxyde de métal ou de rayons ultra-violet - celui-ci a lieu comme décrit dans la Fig. 2. Dans ce diagramme, les initiales signifient:

	E	: solution de développement
	F	: fixatif
	R ₁ , R ₂	: malaxeurs
10	RB ₁	: réacteur ou récipient d'égalisation de pression
15	RK ₁ , RK ₂	: colonne d'oxydation, consistant soit en une lampe à rayons ultra-violet, soit contenant de l'oxyde de métal solide; des catalyseurs fluides sont rajoutés avant la pompe P ₁ .
	P ₁ , P ₂	: pompes
	O ₃ G	: générateur d'ozone
	D	: buses
20	RB ₂	: réacteur de précipitation
	FM	: station de dosage de l'agent flocculant
	F	: filtre (bande vide, filtre-pressé ou filtre céramique)
25	N	: sonde à niveau

Les solutions de développant et de fixatif sont menées en proportions équimoléculaires vers le réacteur RB₁, où elles sont neutralisées et homogénéisées par mélange au moyen d'un malaxeur R₁. A partir de RB₁,
 30 les solutions sont conduites vers une ou plusieurs co-

lonnes parallèles afin d'y être oxydées. La colonne d'oxydation peut être un récipient à buses D et peut être compartimentée pour permettre des réactions gaz-li-
 5 liquide optimales. Une lampe à rayons ultra-violets avec serpentins de refroidissement peut être employée pour catalyser l'oxydation. De même, on peut se servir de catalysateurs solides. Les colonnes sont munies d'une aération automatique. Les catalysateurs fluides sont ajoutés avant P_1 . Un générateur à ozone (O_3G) transforme
 10 l'air environnant ou l'oxygène en ozone, qui est introduit dans les colonnes par les buses. Pour une meilleure exploitation de l'ozone, les colonnes d'oxydation sont arrangées parallèlement. Dans le réacteur RB_2 , les produits oxydés sont mélangés avec du $BaCl_2$ et du TMT, pré-
 15 cipités à l'aide d'adsorbants et la solution est induite après traitement dans les canalisations.

Dans une autre variante de choix du procédé de l'invention - l'oxydation au moyen de photozone - le
 procédé a lieu d'après le diagramme Fig. 3, les initiales
 20 signifiant:

	E	: développant
	F_1	: fixatif
	UV	: lampe à vapeur de mercure sous pression
25	H_1	: introduction réfrigérant
	H_2	: sortie réfrigérant
	D	: buses à air/oxygène
	P_1, P_2	: pompes
	FB	: réacteur de précipitation

	D ₁	:	station de dosage du produit flo- culant
	N ₁ , N ₂	:	sondes à niveau
	F	:	filtre
5	R	:	malaxeur

Le fixateur et le développant sont menés en proportions équimoléculaires vers le photo-réacteur. Dans celui-ci, se trouve une lampe à vapeur de mercure sous pression, refroidie à l'eau. On induit de l'air
 10 ou de l'oxygène à travers une buse. Le réacteur a deux valves d'aération. Il se forme du photozone, qui réagit comme de l'ozone et sert d'agent d'oxydation. Après l'oxydation, la précipitation des pollutions a lieu dans le réacteur FB au moyen d'un produit floculant, tel que
 15 le BaCl₂ ou le TMT. Après quoi les solutions sont filtrées et puis écoulées dans les canalisations.

Au sujet de la rentabilité, il est à noter qu'en République Fédérale d'Allemagne les frais d'évacuation proprement dits des solutions photochimiques
 20 se montent à l'heure actuelle à DM 0,40 - 0,60/l. , ces solutions étant considérées comme déchets toxiques figurant sur le registre des déchets spéciaux soumis à une consigne stricte.

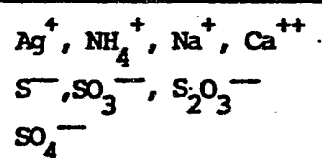
Comme il a été mentionné plus haut, il n'exis-
 25 tait jusqu'à présent aucun procédé valable assurant un traitement praticable et complet de ces produits toxiques.

Les frais de traitement réalisables avec le procédé d'invention se montent à DM 0,30 /l, compte tenu
 30 des frais d'amortissement des intérêts sur le capital et des frais d'exploitation.

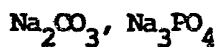
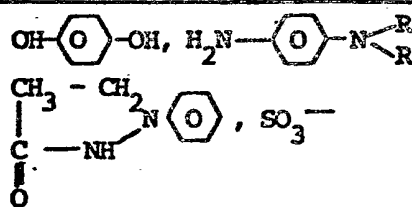
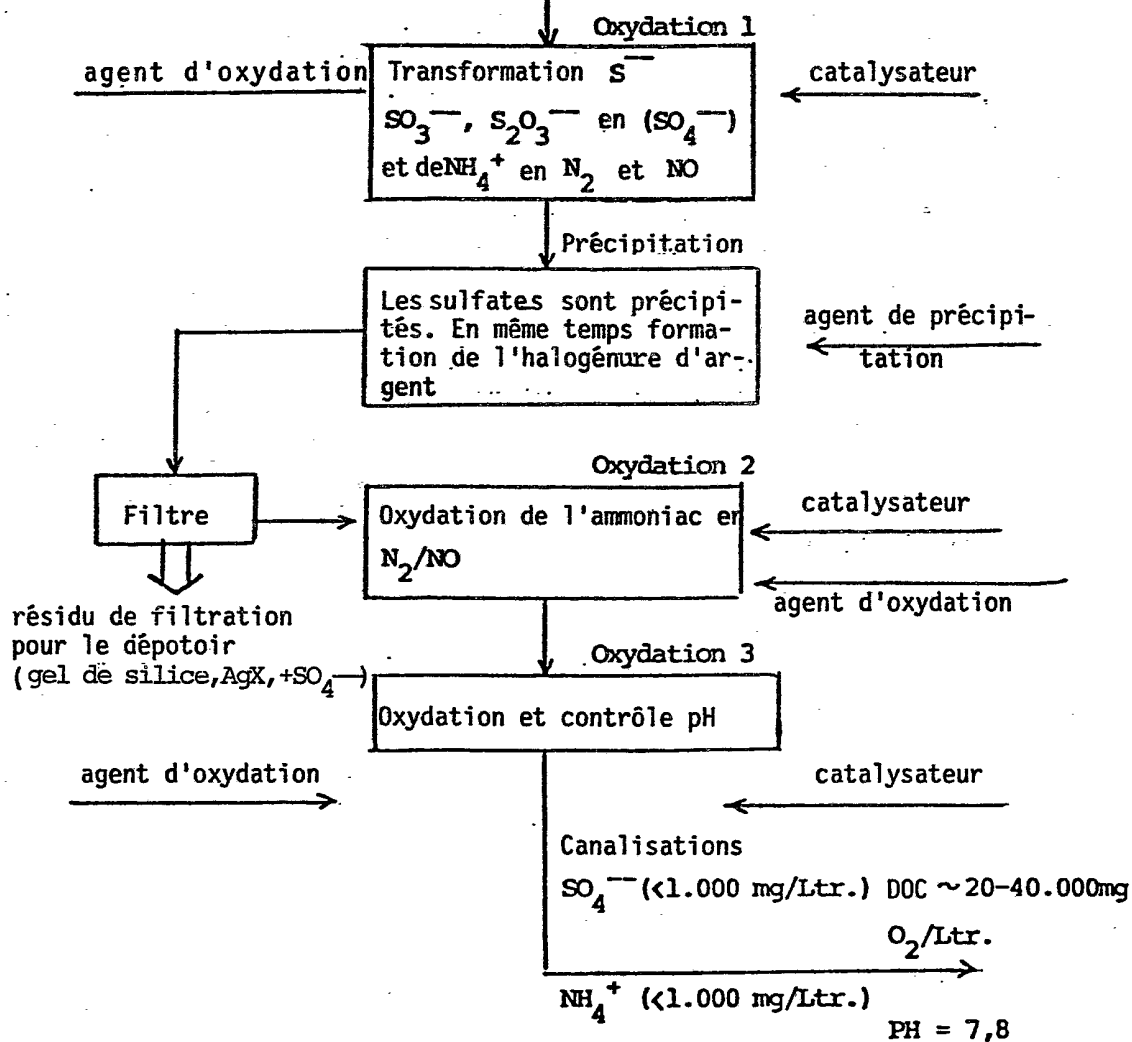
Le procédé de l'invention a donc l'avantage d'être non seulement une méthode d'évacuation intéressante du point de vue économique, mais d'être en plus de cela assurée de l'entière approbation de la part du législa-
5 teur.

Le procédé d'invention peut être résumé par le diagramme suivant:

bain de fixation



bain de développement

DOC ~ 100.000 mg O₂/Ltr.O = max. 2 m³ / jourDOC ~ 100.000 mg O₂/Ltr.O = max. 2 m³ / jour

Les exemples suivants pourront servir d'illustration au procédé de l'invention :

Exemple 1:

5 250 ml de fixatif et 250 ml de développant sont neutralisés en b cher en malaxant, 10 ml d' H_2O_2 (  35 %) et 0,5 ml de Fe^{II} ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{n}$ en solution) sont rajoutés en malaxant toujours. Après 2 heures environ, on rajoute encore 10 ml d' H_2O_2 (  35 %) et 0,5 ml de
10 Fe^{2+} (en solution 2n).

Après 3 heures au total, il n'y a plus d'ions SO_4^{--} , NH_4^+ , Ag^+ ni de composants organiques décelables. Le DOC (demande chimique d'oxygène) est réduit de 140.000 mg O_2 /l à 45.000 mg O_2 /l. Ensuite, on précipite
15 au moyen de BaCl_2 en présence de charbon actif (5 mg) et filtre au moyen d'une céramique. Les ions SO_4^{--} et Ag^+ sont précipités comme BaSO_4 et AgCl_2 , une partie des composants organiques est agglomérée aux flocons et au charbon actif et peut être éliminée de cette ma-
20 nière. En fonction de la durée de réaction et du dosage des agents chimiques, les composants nocifs des bains de fixation et de développement peuvent être neutralisés par voie d'oxydation /adsorption et éliminés sous forme de solides ou de gaz.

25 Exemple 2:

250 ml de fixatif et 250 ml de développant sont mélangés dans un b cher et ramenés au pH 10. Pour ce faire, on emploie de la chaux en solution à 10 % (quantité nécessaire 30 g), dont la moitié est donnée
30 dès le départ en a rant constamment. On introduit une lampe à rayons ultra-violetes refroidie à l'eau dans le

bécher ou bien expose le bécher aux rayons ultra-violet
(longueurs d'ondes de 1849 Å, de 2537 Å). En même temps,
on rajoute au moyen d'un compte-gouttes environ 90 ml
de H_2O_2 (à 50 %). Au bout de 6 heures environ, les ions
5 S^{--} , SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$ et CN^- sont complètement oxydés, ce
qui peut être vérifié au moyen d'une solution d'amidon
d'iode, qui sert d'indicateur et ne déteint plus.

La teinte de la solution de départ passe du
clair au brun au rouge-violet, et le pH s'abaisse jusqu'à
10 2 environ. Avec un pH = 6, on égoutte 0,08 g de solution
 $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ (environ 15 ml) et laisse réagir pendant
encore 6 heures, jusqu'à ce que la solution devienne
jaune clair. Ensuite on rajoute le reste de chaux en
solution et filtre soigneusement.

15 Résultats atteints sur les paramètres les
plus importants:

<u>Solution de départ</u>	<u>Solution après</u> <u>traitement</u>
20 Ag^+ env. 50 mg/l	0,18
Zn, Cd, Cr max. 10 mg/l	--
S^{--} , SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$ max 4000 mg/l	--
SO_4 70 g/l	4.000 mg/l
CN^-	--
25 Ammonium 18.000 mg/l	7.000 mg/l
DOC \sim 100.000 mg O_2 /l	11.000 mg O_2 /l
DOB	9.600 mg O_2 /l
Phénols 1 g /l	5 mg/l
CH_3COOH -- (non mesuré)	800 mg/l

R e v e n d i c a t i o n s

1. Procédé pour le traitement de solutions de travail de l'industrie photochimique, notamment de
5 bains de fixation, et/ou de développement, et/ou de rin-
çage, contenant au minimum une substance faisant partie
du groupe des ions S^{--} , SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} , PO_4^{--} ,
 CN^- , Ag^+ , Cd^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ et les carbures organiques
difficilement réduits; caractérisé par le fait que les-
10 dites solutions sont oxydées.

2. Procédé selon revendication 1, caractérisé
par le fait que les ions d'argent sont éliminés en ma-
jeure partie avant le procédé d'oxydation, principalement
par voie d'électrolyse.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1
ou 2, caractérisé par le fait que l'oxydation est exé-
cutée à un pH de 7 à 10, de préférence de 7 à 8.

4. Procédé selon l'une des revendications 1
ou 2, caractérisé par le fait que l'oxydation est exé-
20 cutée d'abord à un pH de 5 à 3, et ensuite à un pH de
10.

6. Procédé selon l'une des revendications
1 à 5, caractérisé par le fait que l'oxydation est exé-
cutée catalytiquement.

25 7. Procédé selon l'une des revendications
1 à 6, caractérisé par le fait que l'oxydation est exé-
cutée au moyen de H_2O_2 , de préférence en solution de
35 %, en présence d'ions Fe^{++} , de préférence sous forme
de solution aqueuse $FeSO_4 \cdot 2n$, ou bien en présence d'ions
30 Mn^{2+} sur du charbon actif, ou bien avec de l'acide sul-
furique de chrome ou bien de l'ozone, en présence de
 CuO/Cr_2O_3 sur un support d' Al_2O_3 .

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'oxydation est exécutée en une durée allant de 30 minutes à 6 heures, de préférence de 2 à 4 heures.

5 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'oxydation est exécutée en une durée de 24 heures, de préférence entre 18 et 20 heures.

10 10. Procédé selon l'une des revendications de 1 à 9, caractérisé par le fait qu'à la suite de l'oxydation au moins un produit flocculant, choisi de préférence parmi le groupe comprenant le BaCl_2 , la trimercapto-s-triazine, une résine adsorbante ou du charbon actif, est ajouté et que les précipités sont éliminés par voie de filtration.

15 11. Procédé selon l'une des revendications de 1 à 9, caractérisé par le fait qu'à la suite de l'oxydation au moins un produit flocculant, choisi de préférence parmi le groupe comprenant le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, est ajouté et que les précipités sont éliminés par voie de filtration.

20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les solutions libérées des produits de précipitation sont oxydées une deuxième fois, pendant une durée de 2 heures, de préférence au niveau alcalin, à un pH de 8 à 10.

25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les solutions libérées des produits de précipitation, sont soumises à une deuxième oxydation, de préférence pendant 2 heures, 30 d'abord à un pH basique et ensuite à un pH acide.

14. Procédé selon l'une des revendications
1 à 11, caractérisé par le fait que les solutions libé-
rées des produits de précipitation, sont soumises à
une deuxième oxydation, de préférence pendant 2 heures,
5 d'abord à un pH acide et ensuite à un pH basique.

15. Procédé selon l'une des revendications
1 à 14, caractérisé par le fait que les solutions trai-
tées sont ramenées à un pH de 7,5 à 9 et évacuées,
si nécessaire au travers d'un adsorbant, dans les égoûts.

10 16. Procédé selon l'une des revendications
1 à 15, caractérisé par ce que les solutions sont
exposées durant le procès d'oxydation aux rayons ultra-
violets, de préférence à longueurs d'ondes de 1849 Å,
de 2537 Å.

Fig.1

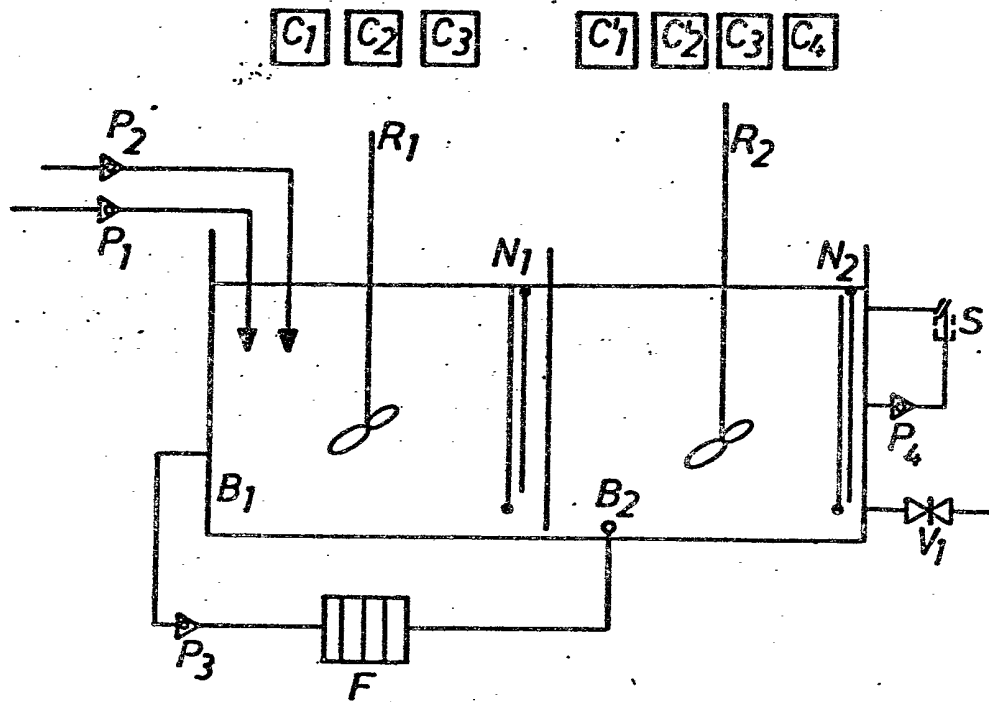


Fig. 2

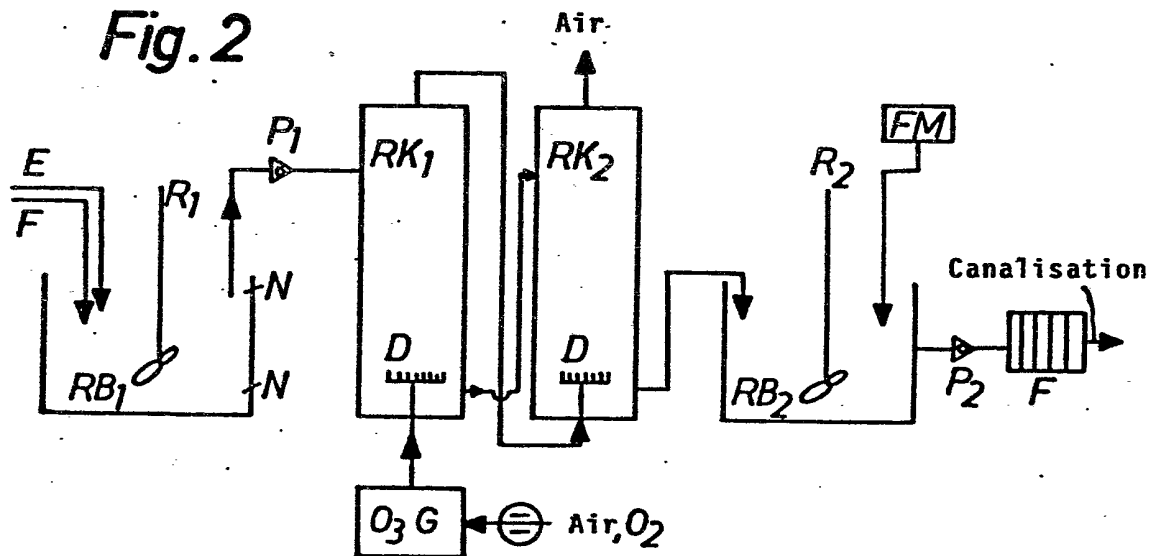


Fig. 3

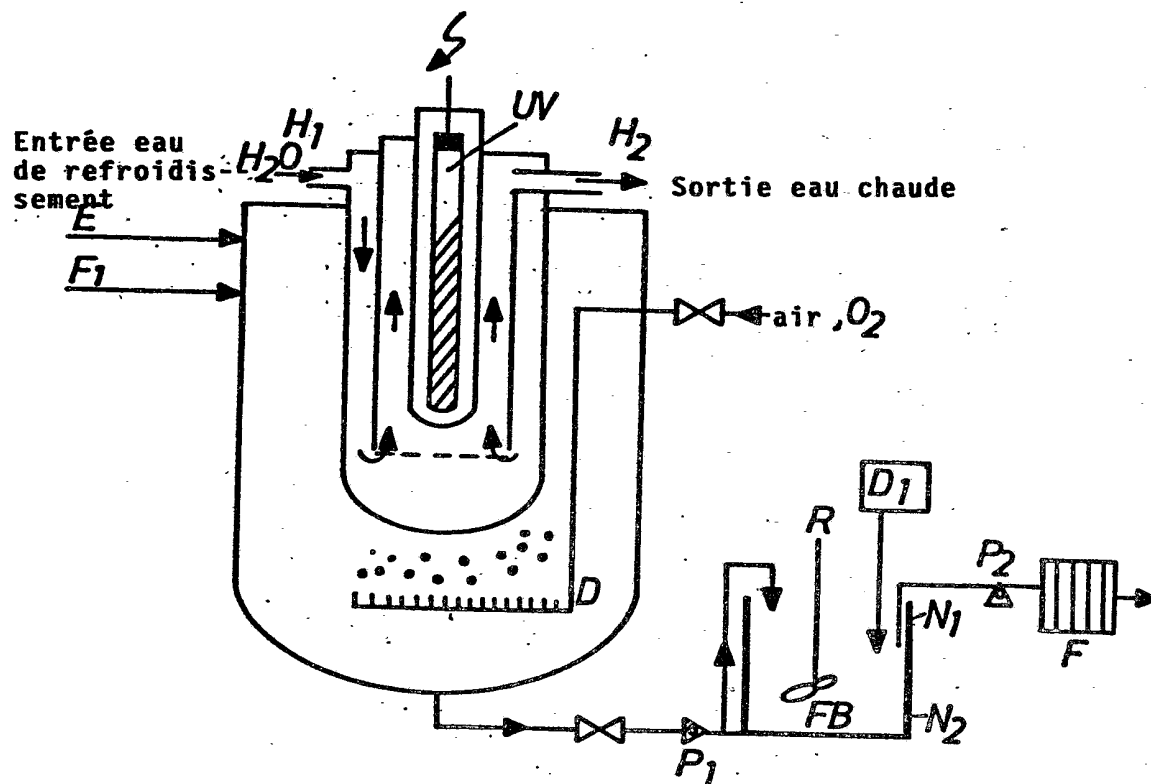


Fig. 4

