



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 22 B / 257 847 5

(22) 13.12.83

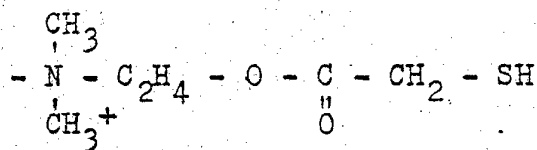
(44) 15.05.85

(71) Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 4010 Halle, Universitätsplatz 10, DD

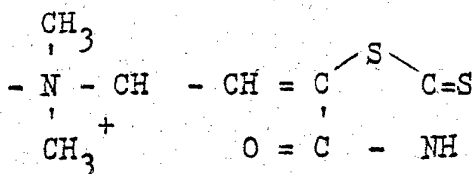
(72) Beschow, Heidrun, Dipl.-Chem.; Frölich, Peter, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Renger, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Silberrückgewinnung und Regenerierung von Fixierbädern

(57) Aus Fixierbädern der Fotoindustrie können durch technische Anwendung der Erfindung Wertstoffe bei optimaler Ausnutzung von Einsatzprodukten kostengünstig zurückgewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierbädern bei gleichzeitiger Regenerierung der Fixierbäder zu erreichen. Diese Aufgabe wird durch Einsatz von Ionenaustauscherharzen gelöst. Die verbrauchten Fixierbäder werden im Kreislauf über stark basische und gleichzeitig silberaffine Ionenaustauscherharze geführt, die funktionelle Gruppen der Art



und



enthalten. Der Durchsatz des Kreislaufes beträgt 5 bis 10 Bettvolumina/Stunde. Die Volumina des gequollenen Austauscherharzes zu denen der Fixierbadlösung stehen in einem Verhältnis von 1:10 bis 1:50. Es werden vorzugsweise Fixierbäder für Schwarz-Weiß-Fotomaterialien regeneriert. Die Silberrückgewinnung und die Regenerierung laufen simultan mit dem Fixierprozeß ab.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Silberrückgewinnung und Regenerierung
von Fixierbädern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Silberrückgewinnung und Regenerierung von Fixierbädern der Fotoindustrie. Die technische Anwendung der Erfindung ermöglicht eine kostengünstige Rückgewinnung von Wertstoffen bei optimaler Ausnutzung von Einsatzprodukten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Rückgewinnung von Silber aus verbrauchten Fixierbädern sind verschiedene Methoden bekannt (W. Grossmann, *Chimia* 34 (1980) 202-205; G. Kolf, *Chem. f. Lab. u. Betr.* 32 (1981) 43-48; F. Junginger, *Fotografie* 9 (1982) 312-314).

Sie umfassen die Reduktion der Thiosulfatoargentate zu metallischem Silber durch unedlere Metalle oder lösliche Reduktionsmittel, die Ausfällung als Silbersulfid, die Entsilberung durch Elektrolyse und den Einsatz von Ionenaustauschern. Bei der chemischen Reduktion des komplexgebundenen zum metallischen Silber und bei der Ausfällung von Silbersulfid ist es unvermeidlich, daß Oxidationsprodukte in die Fixierbäder gelangen bzw. ein Überschuß der eingesetzten Reagenzien in ihnen verbleibt und sie unbrauchbar macht. Die elektrolytischen Verfahren können Silber aus Fixierbädern nicht vollständig entfernen, da bei niedrigen Silberkonzentrationen 1 g Ag/l als Nebenreaktion Reduktion der Thiosulfationen zu Sulfid auftritt, oder es müssen die Fixierbäder verdünnt werden.

Auch die bisher bekannten Ionenaustauscherharze werden vorteilhaft in vorher verdünnten Fixierbädern oder zur Feinreinigung von Spülwässern eingesetzt, weil ihr Ausnutzungsgrad in konzentrierten Lösungen zu gering ist.

Insgesamt haben die bekannten Verfahren den Nachteil, daß nach der Silberrückgewinnung die Fixierbäder nicht wiederverwendbar sind und deshalb verworfen werden, was mit erheblichen ökonomischen Verlusten verbunden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Silberrückgewinnung aus Fixierbädern bei gleichzeitiger Regenerierung der Fixierbäder zu erreichen.

Wesen der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Silberrückgewinnung aus fotografischen Fixierbädern bei gleichzeitiger Regenerierung mit Ionenaustauscherharzen zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß gebrauchte fotografische Fixierbäder im Kreislauf über eine Ionenaustauschersäule geleitet werden, die stark basische und gleichzeitig silberaffine Ionenaustauscherharze enthält. Diese Ionenaustauscherharze wurden nach dem Verfahren des WP durch Umsetzung stark basischer Dimethylethanolammoniumgruppen tragender, handelsüblicher Ionenaustauscherharze auf Styren-Divinylbenzen-Matrix mit reaktiven Schwefel enthaltenden Verbindungen erhalten.

Der Durchsatz des Kreislaufs beträgt 5 bis 10 Bettvolumina/Stunde, vorzugsweise 6 Bettvolumina/Stunde.

Die Volumina des gequollenen Austauschers zu denen der Fixierbadlösung stehen in einem Verhältnis von mindestens 1 : 10, höchstens 1 : 50, zueinander.

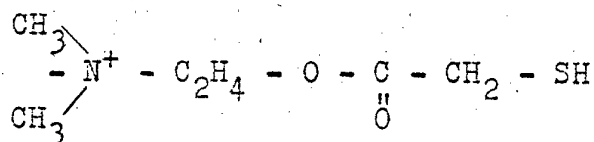
Es werden vorzugsweise Fixierbäder für Schwarz-Weiß-Fotomaterialien regeneriert.

Die Thiosulfationenkonzentrationen für diese Bäder liegen in einem Bereich von 0,55 bis 0,72 mol/l.

Die Silberrückgewinnung und Regenerierung im Kreislauf erfolgt vorteilhaft simultan mit dem Fixierprozeß. Die stark basische und silberaffine Gruppen tragenden Ionenaustauscherharze zeigen eine höhere Kapazität für Silberionen als nur stark basische oder nur silberaffine Gruppen enthaltende Ionenaustauscherharze. Der Ausnutzungsgrad der Fixierbäder wird mittels Kreislaufregenerierung unter Anwendung dieser Ionenaustauscher vergrößert.

Ausführungsbeispiel 1

Während einer kontinuierlichen Fixage von Kleinbild-Rollfilmen wurde das Fixierbad im Kreislauf über eine Ionenaustauschersäule geführt, die mit einem Anionenaustauscherharz gefüllt war, das funktionelle Gruppen der Art

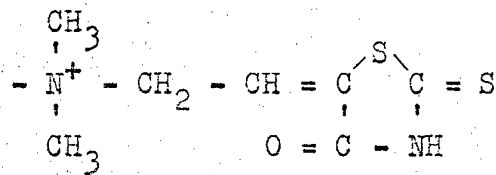


enthält. Der Durchsatz an Fixierbad durch die Ionenaustauschersäule betrug 6 Bettvolumina/h.

Das Fixierbad für Filme besaß eine Thiosulfationenkonzentration von 0,70 mol/l. Bei einem Volumen der Fixierlösung von 10 Litern und des gequollenen Ionenaustauscherharzes von einem Liter konnten bis zur Erreichung der Brauchbarkeitsgrenze des Fixierbades für Filme (5 g AgCl/l = 3,7 g Ag/l) 380 Kleinbild-Rollfilme fixiert werden. Gleichzeitig wurden vom Ionenaustauscherharz 39,8 g Ag/l aufgenommen. Ohne Ionenaustauscherharz konnten nur 190 Filme fixiert werden.

Ausführungsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, nur mit dem Unterschied, daß ein Ionenaustauscherharz mit funktionellen Gruppen der Art



eingesetzt wurde.

Bis zur Erreichung der Brauchbarkeitsgrenze konnten 430 Kleinbild-Rollfilme fixiert werden.

Gleichzeitig wurden vom Ionenaustauscherharz 47,1 g Ag/l aufgenommen.

Ausführungsbeispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, nur mit dem Unterschied, daß das Fixierbad für Papiere eine Thiosulfationenkonzentration von 0,55 mol/l aufwies.

Bis zur Erreichung der Brauchbarkeitsgrenze dieses Fixierbades (3 g AgCl/l = 2,25 g Ag/l) konnten 6500 Blatt Fotopapier (9 x 12 cm²) fixiert werden.

Gleichzeitig wurden vom Ionenaustauscherharz 52,4 g Ag/l aufgenommen. Ohne Ionenaustauscherharz konnten nur 2200 Blatt Papier (9 x 12 cm²) fixiert werden.

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Silberrückgewinnung und Regenerierung von Fixierbädern, gekennzeichnet dadurch, daß verbrauchte fotografische Fixierbäder im Kreislauf über stark basische und gleichzeitig silberaffine Ionenaustauscherharze geführt werden.
2. Verfahren nach 1., gekennzeichnet dadurch, daß der Durchsatz des Kreislaufes 5 bis 10 Bettvolumina/Stunde beträgt.
3. Verfahren nach 1. bis 2., gekennzeichnet dadurch, daß die Volumina des gequollenen Austauschers zu denen der Fixierbadlösung in einem Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 50 stehen.
4. Verfahren nach 1. bis 3., gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise Fixierbäder für Schwarz-Weiß-Fotomaterialien regeneriert werden.
5. Verfahren nach 1. bis 4., gekennzeichnet dadurch, daß die Silberrückgewinnung und die Regenerierung simultan mit dem Fixierprozeß abläuft.