



Behandlung photographischer Abwässer. Ein Umweltschutzproblem von wirtschaftlicher Bedeutung

W. Grossmann, Russikon

Abstract

The chemical treatment of photographic effluents (eg. oxydation, precipitation) increases the production costs of photographic laboratories and should therefore be considered only as the last step of a series of measures to abate pollution.

The main measures are: Recycling of chemical solutions wherever possible, complete recovery of silver, economic use of water, energy recovery by heat exchangers. A carefully planned package of measures achieves pollution control and increases at the same time the profitability of a photographic laboratory.

Dass industrielle Abwässer nicht unbehandelt in offene Gewässer geleitet werden dürfen, ist heute glücklicherweise allgemein anerkannt. Die Diskussion beginnt erst beim «Was soll gemacht werden» oder beim «Wieviel darf es kosten». Die photographischen Labors, besonders die Grosslabors für die Farbfilm- und Farbbildverarbeitung sind Industriebetriebe, die für die Erzeugung der farbigen Kopien chemische Prozesse benötigen, zu deren Durchführung erhebliche Mengen von Chemikalien eingesetzt werden müssen. Diese

Chemikalien verlassen das Labor weitgehend in unveränderter Form. Es scheint mir daher richtig, zu versuchen, in erster Linie den Chemikalieneinsatz pro Quadratmeter entwickelten Materials auf ein Minimum zu senken, was durch geeignete Recyclingmethoden möglich ist. Ausserdem ist es heute absolut notwendig, das Silber aus den verschiedenen Behandlungslösungen und aus dem Waschwasser möglichst 100 %ig zurückzugewinnen. Aus diesem Grunde befürworte ich niedrige Toleranzgrenzen für Silber im Abwasser, auch wenn heute erwiesen ist, dass der stabile Silber-Thiosulfat-Komplex bedeutend höhere Konzentrationen zulassen würde und das Silber in Anwesenheit organischer Substanzen relativ schnell als Sulfid ausgefällt wird. Das Löslichkeitsprodukt von Silbersulfid beträgt nur 10^{-49} , so dass keinerlei Gefährdung von dieser Substanz ausgehen kann.

Durch die Eliminierung des Silbers aus dem Abwasser soll in erster Linie dieser wertvolle Rohstoff der Wirtschaft und vor allem der Photographie erhalten bleiben. Silber ist bei der Herstellung photographischer Farbbilder lediglich ein nicht zu ersetzendes Zwischenprodukt. Die dem Amateur ausgelieferten Filme und Farbbilder enthalten kein Silber, so dass theoretisch das Silber 100 %ig in die Fabrikation der lichtempfindlichen Materialien zurückgeführt werden könnte. Leider ist dies heute noch lange nicht erreicht; Silberbilanzen und Abwasseranalysen von Grosslabors haben gezeigt, dass meistens nur zwei Drittel der vorhandenen Silbermenge zurückgewonnen wird. Damit gehen in einem Labor, das ca. 1 Million Filme pro Jahr entwickelt und kopiert, etwa 150 kg Silber pro Jahr verloren; extra-

* Dr. W. Grossmann, Physiko-Chemiker, Wettsteinstrasse 59, CH-8332 Russikon

poliert auf den europäischen Photofinishingmarkt, sind das 40 Tonnen pro Jahr, die mit dem Abwasser verlorengehen!

In der Folge soll ein konkreter Fall behandelt werden: In einem Labor stehen Filmentwicklungsmaschinen für Farbnegativfilme, die mit dem Prozess C 41 arbeiten, Farbpapier-Entwicklungsmaschinen nach dem Ekta-print-2-Prozess und schliesslich Film- und Papierentwicklungen für Schwarz-Weiss. Ziel der Behandlungsmassnahmen soll eine möglichst grosse Verminderung der Abwasserbelastung sein, wobei vorwiegend eine Reduktion des biologischen Sauerstoffbedarfs und der Menge der toxischen Substanzen angestrebt wird.

Als erste Massnahme stellen wir den Ist-Zustand im Labor fest. Dazu gehört die Aufstellung einer vollständigen Prozessbilanz, in der die verarbeiteten Film- und Papiermengen festgehalten werden und daraus die eingebrachte Silbermenge berechnet wird. Andererseits sollen, aufgeschlüsselt nach einzelnen Entwicklungsmaschinen, die eingesetzten Chemikalien, das für die Durchführung der Entwicklungsprozesse verwendete Wasser, und schliesslich auch der Energieverbrauch genau bestimmt werden. Die zurückgewonnene Silbermenge wird ebenfalls erfasst.

Diese Bilanz erlaubt ohne weiteres die Berechnung der Abwasserbelastung, da die Zusammensetzung der Bäder bekannt ist. Auf Grund einer solchen Erhebung können die Massnahmen für ein Labor geplant werden und es ist auch vorausberechenbar, welche Abwasserbelastung nach Durchführung von Recycling und Rückgewinnungsprozessen noch vorliegen wird.

Die Massnahmen, die in einem Labor getroffen werden können, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- 1) Vorkehrungen, die in jedem Labor ungeachtet der gesetzlichen Vorschriften durchgeführt werden sollten, weil die Investitionen in kürzester Zeit amortisiert werden können. Dazu gehören alle Verbesserungen der Silberrückgewinnung, Einsparungen an Waschwasser durch konzentrationsgesteuerte Wässerung, Fixer Recycling in grösseren Laboratorien.
- 2) Massnahmen, deren Rentabilität von Fall zu Fall bestimmt werden muss, je nach Laborgrösse und jeweiliger Situation, unter Berücksichtigung der Preise für Wasser, Chemikalien usw. Darunter fallen z.B. Wässerungskontrollsysteme für kleinere Maschinen mit geringem Wasserverbrauch, Entwickler-Recycling Systeme, die einen vermehrten Überwachungsaufwand erfordern, Wärme-Rückgewinnung an einzelnen Maschinen.
- 3) Massnahmen, die eindeutig zu einer Erhöhung der Produktionskosten führen, also alle Massnahmen, die das Abwasser am Ausgang des Labors nachbehandeln, z.B. durch Neutralisation, Oxydation oder Fällungsreaktionen. Diese Massnahmen werden dort nötig sein, wo entsprechende Vorschriften über die Qualität des in den Vorfluter einzuleitenden Abwassers bestehen. Es gibt also keine Patentlösung für die Abwasserpro-

bleme der Photolabors, sondern die günstigste Lösung muss in jedem Fall vom Labor zusammen mit einem Abwasserspezialisten ausgearbeitet werden. Das darf aber nicht ein normaler Abwasserfachmann sein, der lediglich die Behandlung der das Labor verlassenden Abwässer vornimmt. Damit erhält man zwar eine funktionierende Lösung, aber eine sehr teure Lösung, da die dabei getroffenen Massnahmen der 3. Gruppe angehören und damit die Produktionskosten im Labor dauernd belasten. Der Fachmann, der die Photofinishingprozesse genau kennt, wird hingegen eine Lösung anbieten, die Massnahmen aller drei Gruppen vernünftig kombiniert, so dass die Anlage im Ganzen gesehen mehr Einsparungen als Belastungen bringt und sich damit in relativ kurzer Zeit amortisieren lässt. Die Entwicklung photographischer Materialien erfolgt heute in allen grösseren Labors maschinell. In jedem Bad entsteht eine Veränderung durch den Entwicklungsvorgang, wobei folgende Einzelfaktoren berücksichtigt werden müssen.

- 1) Chemische Vorgänge durch den Behandlungsprozess
- 2) Chemische Vorgänge, die vom Materialdurchsatz weitgehend unabhängig sind: Luftoxydation, Alterungsprozesse
- 3) Verdünnung oder Kontamination der Lösung durch eingeschleppte Badmengen aus vorhergehenden Behandlungslösungen oder Wässerungen
- 4) Verminderung der wirksamen Lösungsmenge durch Ausschleppung.

Um den Chemikalieneinsatz möglichst gering zu halten, müssen vor allem die Vorgänge 2 bis 4 möglichst unterbunden werden. Die Verschleppung der Lösungen lässt sich nicht ganz vermeiden; so beträgt z.B. das Quellvolumen von einem Quadratmeter Farbpapier ca. 20 ml, die in jedem Fall verschleppt werden. Die tatsächlichen Verschleppungsmengen liegen aber je nach Maschine zwischen 50 und 200 ml pro m²! Gute Abstreifer zur Verminderung der auf der Oberfläche mitgeführten Lösungsmengen sind deshalb eine Vorbedingung für den wirtschaftlichen Einsatz der Chemikalien.

Welche Einzelmassnahmen sind nun in unserem Beispiel vorzunehmen?

Beginnen wir beim wichtigsten Grundstoff der photographischen Verarbeitung, beim Wasser. Sowohl zum Ansatz der Behandlungslösungen als auch für alle Waschprozesse wird Wasser benötigt, meist in der Form von Warmwasser im Temperaturbereich von 30 bis 38 Grad. Wasser ist heute teuer geworden und es werden pro Kubikmeter Wasser noch ca. 2 Liter Heizöl verwendet, um die Prozesstemperaturen zu erreichen. Aus diesen Gründen sollte Wasser so sparsam wie möglich eingesetzt werden. Das steht natürlich im Gegensatz zu den Bestrebungen, die Schadstoffkonzentrationen im Abwasser so gering wie möglich zu halten. Es ist unbedingt notwendig, von dieser einseitigen Definition von Konzentrationslimiten wegzuge-

kommen, wenigstens da, wo die Verhältnisse es gestatten. Das ist in Europa fast überall der Fall, wo Labors sich in der Nähe von Städten befinden, wo eine kommunale Kläranlage existiert und wo das Abwasser eines Labors einen relativ kleinen Anteil der in der Kläranlage behandelten Abwassermenge darstellt. Es scheint mir viel wichtiger, für ein gegebenes Behandlungsvolumen in einem Labor den Gesamtchemikalieneinsatz soweit wie möglich durch Recyclingprozesse zu reduzieren, als die Konzentration durch Verdünnung zu verkleinern. Eine absichtliche Verdünnung zum Zweck der Konzentrationsverminderung könnte kaum nachgewiesen werden, da die Wässerungen ohne weiteres mit grösseren Durchflussmengen betrieben werden könnten.

Die Wässerung hat den Zweck, den Gehalt an Salzen, meist Fixiersalz, aber auch andere Bestandteile der Behandlungslösungen, auf eine für die Haltbarkeit der Filme bzw. Bilder ungefährliche Konzentration zu reduzieren. Dabei spielt die Endkonzentration pro dm² Bildfläche eine Rolle, die aber aus dem Quellvolumen der Emulsion und der Konzentration im letzten Wässerungstank leicht ausgerechnet werden kann. Heute wird in der kommerziellen Verarbeitung von Schwarz-Weiss- und Farbbildern nur noch sogenanntes RC Papier (oder PE Papier) benutzt, bei dem die Papierunterlage durch eine beidseitige Beschichtung mit einer dünnen Polyäthylenfolie gegen Eindringen von Wasser geschützt ist. Wie bei Filmen ist deshalb auch bei Papieren nur die dünne Emulsionsschicht auszuwässern. Das Konzentrationsgleichgewicht zwischen Emulsion und umgebendem Wasser stellt sich nach 10 bis 30 Sek. ein, je nach Emulsionsdicke und Wasserbewegung.

Gemäss Kodak-Angaben ist eine Verdünnung von mindestens 1:100 der Bleichfixierbad-Konzentration in der Emulsionsschicht nötig um ein haltbares Farbbild zu erreichen. Um eine Sicherheitsmarge zu haben, setzen wir eine Verdünnung von 1:200 voraus, bei dem neuen, höherkonzentrierten NR Bleichfixierbad 1:400. Dazu müssen wir bei der Wässerung in einem Tank pro Zeiteinheit 200mal soviel Wasser zufließen lassen, wie Lösung durch das zu entwickelnde Material in den Wässerungstank verschleppt wird. Eine Wässerung in einem einzigen Tank ist unwirtschaftlich, besser ist eine Gegenstromwässerung mit mindestens 2, besser aber 3 oder noch mehr Tanks. Die Wassermengen, die dann für eine einwandfreie Auswässerung notwendig sind, nehmen dabei sehr schnell ab. Diese Zusammenhänge sind seit Jahren bekannt, trotzdem wird die Gegenstromwässerung selten konsequent durchgeführt. Um wirklich mit der minimalen Wassermenge zu waschen, sollte deshalb die Salzkonzentration in einem Tank überwacht werden. Das erfolgt bei mehr als zwei Tanks in Gegenstromanordnung am besten nicht im letzten Tank, sondern etwas weiter vorn, damit die Messung nicht durch wechselnde Eigenleitfähigkeiten des verwendeten Wassers gestört wird.

Die kontrollierte Wässerung spart Wasser und Energie, sie trägt aber auch dazu bei, die Abwassermenge kleiner zu halten, so dass fallweise notwendige Nachbehandlungen einfacher und in kleineren Anlagen durchführbar werden. Die Silberrückgewinnung wird durch die höhere und konstante Silberkonzentration erleichtert. Wenden wir uns den eigentlichen Behandlungsbädern zu, zuerst den Fixier- und Bleichfixierbädern. Mengemässig ist das darin enthaltene Ammoniumthiosulfat das Salz, das am stärksten zur Belastung des Abwassers beiträgt, wenn man den Sauerstoffbedarf für den Abbau als Mass nimmt. Wichtigste Massnahme im Labor soll deshalb die Wiederaufbereitung gebrauchter Fixierbäder sein. Das kann durch eine kontinuierliche Entsilberung auf elektrolytischem Weg stattfinden, wobei durch einen entsprechend zusammengesetzten Regenerator etwas Ammoniumthiosulfat ergänzt wird (um die Verdünnung durch eingeschlepptes Wasser und ausgeschlepptes Fixierbad zu kompensieren) und pH Wert und Sulfitgehalt wieder auf den Ausgangswert gebracht werden. Eine 75%ige Wiederverwendung der Lösung ist ohne Schwierigkeiten möglich, höhere Recyclingraten erfordern unter Umständen eine Bromid- oder Iodidentfernung durch Ionenaustausch.

Bleichfixierbäder können ebenfalls wiederverwendet werden, wobei allerdings die Verwendung getrennter Bleich- und Fixierbäder Vorteile bieten kann. So ist z. B. die direkte elektrolytische Entsilberung nur mit sehr schlechtem Wirkungsgrad möglich, da ein Teil des abgeschiedenen Silbers durch den Bleichbadanteil sofort wieder oxydiert wird und in Lösung geht. Bleichfixierbäder mit Bleichbeschleunigern können überhaupt nicht elektrolytisch behandelt werden, da die Auflösung des Silbers immer schneller vor sich geht als die Abscheidung. Demgegenüber kann ein Bleichbad für sich durch Belüftung regeneriert werden und das Fixierbad bietet keinerlei Schwierigkeiten bei der Elektrolyse. Alle Elektrolyseverfahren verlangen für eine rasche Abscheidung des Silbers eine starke Badbewegung, da das Silber komplex an das Thio-sulfat-Anion gebunden ist, während die Abscheidung der in viel geringerer Konzentration vorhandenen Silberionen natürlich an der Kathode stattfindet. Ohne Badbewegung verarmt die Flüssigkeitsschicht an der Kathode recht schnell an Silber.

Das elektrolytische Verfahren wird an den Labors im allgemeinen bevorzugt, weil das Silber in relativ reinem metallischem Zustand anfällt.

Andere Rückgewinnungsarten sind:

- 1) Entsilberung durch Metallaustausch in Eisenwollepatronen
- 2) Fällung durch Sulfid oder org. Mercapto-Verbindungen
- 3) Fällung durch Reduktion mit Borhydrid
- 4) Entsilberung durch Ionen-Austausch

Da die elektrolytische Entsilberung nicht bis zu sehr tiefen Silberkonzentrationen führt, ist die Ergänzung durch ein zweites Verfahren nötig. Dafür bietet sich speziell die Entsilberung durch Ionen-Austausch an, und auch die Verwendung von Eisenwolle ist anwendbar. Leider ist es im Labor kaum möglich, Silberkonzentrationen von 1 mg/l und weniger im Abwasser noch genau zu bestimmen. Aus diesem Grund muss die Anlage so konzipiert sein, dass ein «Durchschlagen» des Silbers durch die Absorptionsmittel vermieden wird. Für die Entsilberung des Waschwassers ist deshalb die konzentrationsgesteuerte Wässerung Voraussetzung. Dadurch bleibt die Silberkonzentration konstant und die Regenerier- bzw. Austauschintervalle der Entsilberungspatronen lassen sich auf Grund von Durchflussmessungen festlegen.

Kostenmässig sind die Farbentwickler im Labor besonders wichtig und der Vergleich der Zusammensetzungen von Regenerierlösungen und Tanküberlauf ergibt eine schlechte Ausnützung der Chemikalien. Von der eigentlichen Entwicklersubstanz werden etwa 30 % verbraucht, was übrigens bei der vorgesehenen Regenerierrate von 300 ml/m² eine durchschnittliche Schwärzung von ca. 0,7 erreichen lässt (auf die Kuppler bezogen). Die Ausnutzbarkeit des Farbentwicklers wird durch die Bromid-Konzentration begrenzt, die in der Tanklösung 0,6 g pro Liter beträgt, obwohl der Regenerator frei von Bromid ist. Durch geeignete Ionenaustauscher lässt sich aber das Bromid entfernen, wodurch ein Recycling des Entwicklers möglich wird. Wird der behandelte Entwickler jeweils analysiert, so kann die Ergänzung der verbrauchten Chemikalien auf Grund des Analysenergebnisses vorgenommen werden. Durch zusätzliche Filtration durch Aktivkohle können auch Entwickleroxydationsprodukte und aus dem Farbpapier stammende Tenside entfernt werden. Je höher der Recyclingsgrad getrieben wird, desto schwieriger wird die Überwachung und desto mehr spielen auch unerwünschte Konzentrationserhöhungen von nur in kleinsten Mengen vorhandenen Stoffen eine Rolle. Z.B. können Verunreinigungen der verwendeten Chemikalien, die bei der normalen Anwendung nicht in Erscheinung treten, Störungen in der Entwicklung verursachen. Es empfiehlt sich daher, in kommerziellen Anlagen mit dem Recyclingsgrad nicht über 75 % zu gehen. Dann ist die Anwendung relativ problemfrei und gestattet eine erhebliche Verminderung der Abwasserbelastung und natürlich auch der Kosten.

Bei allen Schwarz-Weiss-Verfahren sollte die kontinuierliche Entsilberung des Fixierbades und dessen Wiederverwendung in jedem Fall angewendet werden. Ob sich eine Wiederaufbereitung des gebrauchten Schwarz-Weiss-Entwicklers lohnt, muss von Fall zu Fall abgeklärt werden.

Wenn alle diese Massnahmen in einem Labor konsequent angewendet werden, kann die Abwasserbelastung auf ca. ein Drittel reduziert werden. Da wir allerdings gleichzeitig durch kontrollierte Waschprozesse zwei

Drittel des Wassers eingespart haben, bleiben die Konzentrationen der einzelnen Stoffe konstant, mit Ausnahme der Silberkonzentration, die wir durch totale Entsilberung aller Lösungen und auch des Waschwassers auf ca. $\frac{1}{10}$ mg/l herunterbringen konnten.

Bis jetzt haben wir mit allen Massnahmen Kosten gespart, was jetzt noch folgt, verursacht hingegen zusätzliche Kosten.

Wichtig ist in erster Linie ein Pufferbecken für das Abwasser, das so gross sein sollte, dass mindestens ein Tagesvolumen gespeichert wird, besser noch mehr. Durch PH- und Redox-Messgeräte mit angeschlossenen Schreibern wird der Zustand überwacht. Normalerweise mischen sich die verschiedenen Badüberläufe zu einem annähernd neutralen Abwasser; Störungen können allerdings dann auftreten, wenn aus irgendeinem Grund ein Bad entleert werden muss. In einem solchen Fall kann eine Neutralisation nötig werden.

Es ist heute bekannt, dass normale photographische Abwässer von den meist gebrauchten Prozessen ohne Störung in einer kommunalen Kläranlage behandelt werden können. Eine weitergehende Behandlung sollte also nur dort nötig werden, wo die Abwässer direkt in ein offenes Gewässer geleitet werden. In diesem Fall ist eine biologische Behandlung angebracht, die in kompakten Anlagen entweder mit Tropfkörpern oder mit Scheibenoxydatoren durchgeführt wird. Diese Anlagen erlauben eine Reduktion des biologischen Sauerstoffbedarfs auf 15 bis 25 % mit relativ kurzen Verweilzeiten. Hier zeigt sich der Nutzen der vorhergehenden Verminderung des Chemikalienbedarfs und der Wassermenge. Die Geräte werden dadurch kleiner und kosten entsprechend weniger.

Sollte eine weitergehende Oxydation nötig sein, kann eine Ozonisierungsstufe vorgesehen werden. Ozon kann an Ort und Stelle erzeugt werden und ist deshalb in der Regel günstiger als andere Oxydationsmittel, die im Tankwagen herangeführt werden müssen, wie z.B. Wasserstoffperoxyd. Die höheren Investitionskosten werden so relativ schnell durch niedrigere Betriebskosten wettgemacht.

Alle weiteren Massnahmen sind von Fall zu Fall je nach den in Anwendung kommenden gesetzlichen Vorschriften zu planen. Die entsprechenden Verfahren sind bekannt und werden in einigen Labors auch schon eingesetzt.

Für jeden Fall muss die beste Lösung in Zusammenarbeit mit der Laborleitung und unter Berücksichtigung der behördlichen Vorschriften erarbeitet werden. Diese Lösung sollte dann unter Einsatz von in Serie hergestellten Behandlungsbausteinen verwirklicht werden; wir haben es also mit «Masskonfektion» zu tun. Eine Lösung gibt es in jedem Fall, und glücklicherweise ist es meistens so, dass durch die erzielten Einsparungen und die verbesserte Silberrückgewinnung diejenigen Systemteile mitgetragen werden, die für sich genommen die Produktionskosten erhöhen würden.