# Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren

Fotolabore und Röntgenabteilungen

Vermeidung und Verwertung von Abfällen im Bereich der Silberhalogenidfotografie

im Auftrag der ABAG-Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg

> Universität Dortmund Institut für Umweltforschung

> > Dr. Werner Baumann Dr. Anneliese Muth Michael Schmidt

Dortmund, Januar 1997

#### Erarbeitung:

Dr. Werner Baumann, Dr. Anneliese Muth, Dipl.-Ing. Michael Schmidt; Institut für Umweltschutz (INFU) der Universität Dortmund.

In diese Broschüre sind Beiträge und Erfahrungen fachlich qualifizierter Vertreter von Unternehmen und Behörden eingeflossen, für deren Engagement sich die Autoren und die Abfallberatungsagentur an dieser Stelle bedanken möchten.

Die Erarbeitung der Studie wurde von einem Arbeitskreis begleitet, der sich aus folgenden Mitgliedern zusammensetzt:

Dr. Martin Albrecht

ABAG-Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg, Fellbach

Dr. Werner Baumann

Institut für Umweltschutz der Universität Dortmund

Dr. Gcrd Betz

Kodak AG, Stuttgart

Dipl.-Ing. Jürgen Fricke

Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Heilbronn

Dipl.-Ing. Bernhard Göpfert

ABAG-Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg, Fellbach

Dr. Anneliese Muth

Institut für Umweltschutz der Universität Dortmund Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, Stuttgart

Dipl.-Ing. Edith Schmid-Bauer Dipl.-Ing. Michael Schmidt

Institut für Umweltschutz der Universität Dortmund

Unser besonderer Dank für die hilfreiche Unterstützung und zahlreichen Anregungen gilt Herrn Dr. Betz, Herrn Fricke, Frau Schmid-Bauer sowie den im Rahmen der Fallbeispiele untersuchten Firmen, Röntgenpraxis und -klinik.

Die Studie ist eingebunden in das vom Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg durchgeführte "Beratungsprogramm zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen aus Industrie und Gewerbe" und wurde finanziert aus Mitteln der Sonderabfallabgabe.

#### Herausgeber:

ABAG - Die Abfallberatungsagentur Geschäftsbereich der SAA-Sonderabfallagentur Baden-Württemberg GmbH Stauferstraße 15 70736 Fellbach Telefon 07 11 / 95 19 11-0 Telefax 07 11 / 95 19 11-20

Januar 1997

Gedruckt auf: weiß Recycling (Inhalt)



weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Gesamtherstellung: Oertel + Spörer, Reutlingen

Alle Rechte der Verbreitung, auch durch Film, Funk und Fernschen, fotomechanische Wiedergabe, Tonträger jeder Art, auszugsweisen Nachdruck oder Einspeicherung und Rückgewinnung in Datenverarbeitungsanlagen aller Art, sind vorbehalten.

#### Vorwort

Bei den Bemühungen, den Schutz der Umwelt im Rahmen der industriellen Produktion zu verbessern, ist ein Wandel zu beobachten. Die aufwendige Perfektionierung der klassischen Umwelttechniken, wie Abwasser- und Abluftreinigung, bringt für die Umwelt oft nur noch bescheidene Fortschritte und läßt in der Regel zusätzliche Abfallmengen entstehen. Hinzu kommt, daß dem stetig steigenden Verbrauch endlicher Rohstoffe durch End-of-pipe-Maßnahmen nicht entgegengewirkt wird.

Im Oktober 1996 trat das neue Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz in Kraft. Sein erklärter Zweck ist in erster Linie "die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen". Hauptansatzpunkt wird in Zukunft die Verantwortung des Herstellers für sein Produkt sein, von der Rohstoffauswahl bis zur Entsorgung. Dieser produktorientierte Ansatz muß das bisher oft vorherrschende "End-of-pipe"-Denken durch eine gesamtökologische Betrachtung ersetzen. Bereits bei der Produktentwicklung und -konstruktion sind Rohstoffschonung und Abfallvermeidung entscheidende Aspekte.

Die verarbeitete Menge an fotografischem Material wird auch in Zukunft weiter ansteigen. Zudem wird die Umsetzung weitergehender wasserrechtlicher Anforderungen in den kommenden Jahren voraussichtlich zu einem Wiederanstieg der Abfallmengen führen, sofern Vermeidungs- und Verwertungspotentiale nicht erkannt und konsequent ausgeschöpft werden. Die Silberhalogenid-Fotografie wird in Zukunft durch digitale Verfahren nur allmählich ersetzt werden können. Experten rechnen frühestens Anfang des nächsten Jahrzehnts mit einer flächendeckenden Akzeptanz solcher integrierter Lösungen im professionellen Bereich. In absehbarer Zukunft wird es also nicht möglich sein, chemische Abfälle bei der Behandlung fotografischer Silberhalogenidmaterialien gänzlich zu vermeiden; Verfahren zur Standzeitverlängerung der Behandlungsbäder und Rückgewinnung von Wertstoffen sowie die Substitution von Einsatzchemikalien werden daher an Bedeutung gewinnen.

Mit der 1991 eingerichteten Abfallberatungsagentur (ABAG) stellt das Land den Betrieben ein Beratungsinstrument zur Seite. Die ABAG soll zunächst abfallarme Produktionsverfahren erkunden und deren Weiterentwicklung in Form von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben initiieren. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen auf dem Weg der individuellen Beratung von Betrieben und der allgemeinen Information sowohl an die gewerbliche Wirtschaft als auch an die technischen Fachbehörden weitergegeben werden.

Die vorliegende Studie aus der Reihe "Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren" zum Thema "Fotolabore und Röntgenabteilungen" ist eingebunden in das vom Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg durchgeführte Beratungsprogramm zur Reststoff- bzw. Abfallvermeidung und -verwertung. Dies betrifft insbesondere die modellhafte Beschreibung fortschrittlicher Techniken sowie organisatorischer Maßnahmen zur innerbetrieblichen Vermeidung und Verwertung der typischen Abfälle unter Berücksichtigung sowohl ökologischer als auch ökonomischer

Aspekte. Der betriebliche Praktiker erhält im Sinne einer Hilfe zur Selbsthilfe konkrete Hinweise zur Anwendung von Verfahren einschließlich der möglichen Um- und Nachrüstung vorhandener Produktionsprozesse.

Hinsichtlich der Ausschöpfung von Vermeidungs- und Verwertungspotentialen ist die vorliegende Studie eine praxisbezogene informative Unterstützung für die fotoverarbeitenden Betriebe (Fotolabors, Verlage und Druckereien, medizinischer Bereich u. a.) sowie für die Entsorgerbranche. Ich hoffe und wünsche, daß die von der Abfallberatungsagentur vorgelegte Broschüre viele dieser Betriebe dazu ermuntert, die darin enthaltenen Vorschläge in die Tat umzusetzen.

Hermann Schaufler

Minister für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg

Januan Shanfer

## Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	3
1	Zusammenfassung	. 14
2	Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften und Erlasse	. 16
2.1	Abfallrechtliche Regelungen	. 16
2.1.1	Bundesrecht,	
2.1.1.1	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	. 16
2.1.1.2	Verordnungen und Richtlinien zum KrW-/AbfG	. 17
2.1.1.3	Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)	. 21
2.1.2	Landesrecht	. 22
2.1.2.1	Landesabfallgesetz in der Fassung vom 15. Oktober 1996	. 22
2.1.2.2	Landesabfallabgabengesetz des Landes Baden-Württemberg	
2.1.2.3	Sonderabfallverordnung	
2.1.2.4	Erlaß des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 12.4. 1994	
22	über die Entsorgung von fotochemischen Flüssigkeiten	. 24
2.1.3	Kommunales Recht	. 24
2.1.3.1	Kommunales Satzungsrecht	
2.2	Wasserrechtliche Regelungen	
2.2.1	Bundesrecht	
2.2.1.1	Wasserhaushaltsgesetz	
2.2.1.2	Anhang 53 der Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift	
2.2.2	Landesrecht	
2.2.2.1	Landeswassergesetz	
2.2.2.2	Indirekteinleiterverordung	. 27
2.2.2.3	Erlaß des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg vom 28.6.1996 zur Umsetzung des Anhangs 53	
2.2.2.4	Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAwS)	. 27
2.2.3	Kommunales Recht	. 27
2.2.3.1	Kommunales Satzungsrecht	
3	Darstellung der Ist-Situation gebrauchter Fotobäder in Baden-Württemberg	. 28
4	Fotografische Prozesse	. 31
4.1	Color-Negativfilm-Prozeß (C-41 oder AP-70)	
4.2	Color-Papier-Prozesse (EP-2, RA-4)	
4.3	Color-Umkehrfilmprozeß (E-6)	. 35
4.4	Color-Umkehrpapierprozeß (R-3)	
4.5	Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozesse	. 37
4.6	Schwarzweiß-Umkehrprozeß	
4.7	Silberfarbbleichverfahren	
4.8	Minilabs	
4.9	Sonstige Prozesse	
4.10	Neue Technologieentwicklungen in der Fotografiebranche	
4.11	Wichtigste Inhaltsstoffe von Fotobädern und ihre Auswirkungen	
	auf die Umwelt	. 44
4.12	Kosten von Fotobädern	

5	Maßnahmen zur Vermeidung, Verringerung und Verwertung
	fotochemischer Abfälle und Abwässer
5.1	Allgemeine Maßnahmen
5.1.1	Einhaltung vorgegebener Prozeßparameter
5.1.2	Verzicht auf einen Bäderwechsel im Rahmen von Wartungen 50
5.1.3	Minimierung von Badverschleppungen
5.1.4	Oxidationsschutz der Badinhaltstoffe
5.1.5	Varaleich der allgemeinen Maßnehmen zum Vermeidung
3.1.3	Vergleich der allgemeinen Maßnahmen zur Vermeidung
<i>5</i> 2	fotochemischer Abfälle
5.2	Entsilberung
5.2.1	Betriebsinterne Entsilberungsverfahren
5.2.1.1	Elektrolyse
5.2.1.2	Ionenaustauscher
5.2.1.3	Zementation
5.2.1.4	Vergleich der betriebsinternen Entsilberungsverfahren
5.2.1.5	Beurteilung der vorgestellten Entsilberungsverfahren
	anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien
5.2.2	Betriebsexterne Entsilberungsverfahren
5.2.2.1	Elektrolyse mit anschließender betriebsexterner Wiederaufbereitung
	des entsilberten Bades
5.2.2.2	Elektrolyse mit anschließender Entsorgung des entsilberten Bades 70
5.2.2.3	Fällung
5.2.2.4	Vergleich der betriebsexternen Entsilberungsverfahren
5.2.2.5	Beurteilung der externen Entsilberungsverfahren anhand
5.2.2.5	
5.3	zusätzlicher ökologischer Kriterien
	Betriebsinterne Badaufbereitung
5.3.1	Aufbereitung von Farbentwicklern
5.3.2	Aufbereitung von Bleichbädern
5.3.3	Aufbereitung von Fixierbädern
5.3.4	Aufbereitung von Bleichfixierbädern 84
5.3.5	Aufbereitung von Stoppbädern
5.3.6	Beurteilung der vorgestellten internen Verwertungsverfahren
	anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien
5.3.7	Vergleich betriebsinterner Badaufbereitungsverfahren
5.4	Externe Aufbereitung verbrauchter Fotobäder
5.4.1	Beurteilung der externen Verwertung
	anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien
5.5	Einsatz von Low-Rate-(LR-)Chemie90
5.6	Vermeidung von Verpackungsabfällen – Einsatz von Pulvern
	oder Granulaten für das Entwicklerregenerat92
5.7	Altfilmaufarbeitung
5.8	Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung
5.8.1	Abschätzung der Silberfrachten in die Schlußwässerung95
5.8.2	On-line-Entsilberung des Fixier- bzw. des Bleichfixierbades
5.8.3	Einbau von Fixierbadkaskaden
5.8.4	
5.8.5	Entsilberung der Schlußwässerung
5.8.6	Wassersparschaltung98
	Kaskadenwässerung
5.8.7	Vergleich der Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung und -menge
6	Verfahren zur Entsorgung gebrauchter Fotobäder
6.1	Verdampfung
6.2	Oxidation
6.3	Behandlung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage 108

6.4 6.5 6.6 6.7 6.8	Ultrafiltration und Umkehrosmose
7	Fallbeispiele
7.1	Betrieb A (Radiologische Praxis)
7.1.1	Allgemeines
7.1.1.1	Installierte und genutzte Kapazität
7.1.1.2	Betriebsgröße 119
7.1.1.3	Räumliche Situation
7.1.2	Verfahren
7.1.3	Einsatzstoffe
7.1.4	Abfallaufkommen
7.1.4.1	Verbrauchte Fotobäder
7.1.4.1.1	Entwicklerbad
7.1.4.1.2	Fixierbad
7.1.4.2	Sonstige Abfälle
7.1.4.2.1	Verpackungen
7.1.4.2.2	Altfilme
7.1.4.3	Abwasser
7.1.5	VVV-Maßnahmen
7.1.5.1	Entwickler
7.1.5.1.1	Einsatz von Low-Rate-(LR-)Chemie als Konzentrat für das Entwicklerregenerat
7.1.5.2	Fixierbad
7.1.5.2.1	Externes Fixierbadrecycling
7.1.5.2.1	On-line-Fixierbadentsilberung/-recycling
7.1.5.2.2	Altfilme
7.1.5.4	Verpackungen
7.1.5.4.1	Einsatz von Pulvern oder Granulaten für das Entwicklerregenerat 131
7.1.5.5	Abwasser
7.1.5.5.1	Spülwasserrückführung
7.1.6	Handlungsempfehlungen
7.2	Betrieb B (Klinik)
7.2.1	Allgemeines
7.2.1.1	Installierte und genutzte Kapazität
7.2.1.2	Betriebsgröße
7.2.1.3	Räumliche Situation
7.2.2	Verfahren
7.2.3	Einsatzstoffe
7.2.4	Abfallaufkommen
7.2.4.1	Verbrauchte Fotobäder
7.2.4.1.1	Entwicklerbäder
7.2.4.1.2	Sonstige Abfälle
7.2.4.2 7.2.4.2.1	Verpackungen
7.2.4.2.1	Altfilme
7.2.4.2.2	Abwasser
7.2.4.3 7.2.5	Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen
1.4.5	auf der Basis naßchemischer Bildentwicklung
7.2.5.1	Entwickler
,	

7.2.5.2	Fixierer	140
7.2.5.3	Abwasserminimierung / Reduzierung der Abwasserbelastung	147
7.2.5.4	Vernackungen: Danier Danna und Vungtetaffe	160
	Verpackungen: Papier, Pappe und Kunststoffe	163
7.2.6	Handlungsempfehlungen	165
7.3	Betrieb C (Fachlabor)	170
7.3.1		
	Allgemeines	168
7.3.1.1	Installierte und genutzte Kapazität	168
7.3.1.2	Betriebsgröße	169
7.3.1.3	Räumliche Situation	
7.3.2	Verfahren	
7.3.2.1	Allgemeine Daten	169
7.3.2.2	Prozeß E-6	170
7.3.2.3	Prozeß R-3	
7.3.2.4	Prozeß C-41	
7.3.2.5	Prozeß RA-4	172
7.3.2.6	Prozeß Schwarzweißfilm	174
7.3.2.7	Prozeß Schwarzwaißnaniar	174
7.3.3	Prozeß Schwarzweißpapier	173
7.3.4	Einsatzstoffe	1/6
	Abfallaufkommen.	178
7.3.4.1	Verbrauchte Fotobäder	178
7.3.4.1.1	Entwicklerbäder	178
7.3.4.1.2	Fixierbäder	
7.3.4.1.3	Bleichbäder	180
7.3.4.1.4	Bleichfixierbäder	180
7.3.4.1.5	Umkehrbäder	181
7.3.4.1.6	Vorbleichbäder	181
7.3.4.1.7	Stoppbäder	181
7.3.4.2	Sonstige Abfälle	182
7.3.4.2.1	Kunststoffe	182
7.3.4.2.2	Papier und Pappe	102
7.3.4.2.3	Metalle	100
7.3.4.3	Abwasser	103
7.3.5	VVVV Malandaman	183
7.3.5.1	VVV-Maßnahmen	185
7.3.3.1	Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung	
	der verbrauchten Fotobäder	186
7.3.5.1.1	Internes Recycling des Fixierers aus dem Prozeß C-41	186
7.3.5.1.2	Betriebsexterne Wiederaufbereitung des Farbentwicklers	
	aus dem Prozeß RA-4	187
7.3.5.1.3	Betriebsexterne Wiederaufbereitung des Bleichfixierbades	
	aus dem Prozeß RA-4	188
7.3.5.1.4	Internes Recycling des Fixierers aus dem Prozeß SW-Film	190
7.3.5.2	Maßnahmen zur Vermeidung, Verwertung oder Verminderung	
	der sonstigen Abfälle	191
7.3.5.3	Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung	
	des Abwassers	191
7.3.5.3.1	Umbau der Wässerung des Prozesses R-3	191
7.3.5.3.2	Umbau der Wässerung des Prozesses C-41	101
7.3.6	Handlungsempfehlungen	102
, , , , , ,		172
7.4	Betrieb D (Großfinisher)	193
7.4.1	Allgemeines	
7.4.1.1	Installierte und genutzte Kapazität	103
7.4.1.2	Betriebsgröße	10/
7.4.1.3	Räumliche Situation	124 104
7.4.1.3	Verfahren	174 104
7.4.2.1	Allgamaina Datan	194
1.7.∠.1	Allgemeine Daten	194

	rverzeichnis	227
Glossar .		228
Index		226
7.5.5	VVV-Maßnahmen	ZZ4
7.5.4.3	Abwasser: Destillat	
7.5.4.2.1	Kunststoffkanister	
7.5.4.2	Sonstige Abfälle	223
7.5.4.1	Konzentrat	
7.5.4	Abfallaufkommen	
7.5.3	Einsatzstoffe	
7.5.2.2	Verdampfung	220
7.5.2.1	Elektrolyse	220
	Elaktrolyga	220
7.5.1.3 7.5.2	Verfahren	
7.5.1.2	Räumliche Situation	219
7.5.1.1 7.5.1.2	Betriebsgröße	219
7.5.1 7.5.1.1	Installierte und genutzte Kapazität	218
7 <b>.5</b> 7.5.1	Allgemeines	217
	Betrieb E (Entsorger)	
7.4.6	Handlungsempfehlungen	216
7,4.5.2.1	Einbau einer Wässerungskaskade, Prozeß RA-4	216
1.1.0.4	des Abwassers	216
7.4.5.2	Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung	<del>-</del>
, , 1, 5, 1	der Abfälle aus fotochemischen Bädern	215
7.4.5.1	Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung	
7.4.5	VVV-Maßnahmen	
7.4.4.3	Abwasser	211
7.4.4.2	Sonstige Abfälle	
7.4.4.1.4	Bleichfixierbäder	
7.4.4.1.3	Bleichbäder	
7.4.4.1.2	Fixierbäder	
7.4.4.1.1	Entwicklerbäder	
7.4.4.1	Verbrauchte Fotobäder	
7.4.4	Abfallaufkommen	207
7.4.3	Einsatzstoffe	205
7.4.2.7	Prozeß Schwarzweißpapier	
7.4.2.6	Prozeß Schwarzweißfilm	
7.4.2. <del>4</del> 7.4.2.5	Prozeß RA-4	
7. <del>4</del> .2.3 7.4.2.4	Prozeß C-41	
7.4.2.3	Prozeß R-3	197
7.4.2.2	Prozeß E-6	195

### **Tabellenverzeichnis**

Tab. 2.1-1:	Sonderabfälle aus der Fotobranche	. 21
Tab. 2.2-1:	Anforderungen für die Einleitung von Abwässern	26
Tab. 3-1:	Verteilung fotochemischer Sonderabfälle in Abfallarten	. 28
Tab. 3-2:	Regionale Verteilung des jährlichen Aufkommens	
	fotochemischer Sonderabfälle	29
Tab. 4.11-1:	Inhaltsstoffe fotografischer Bäder	. 25 + 45
Tab. 4.11-2:	Zusammensetzung verbrauchter Fixier- und Entwicklerbäder	47
Tab. 4.12-1:	Kosten von Fotochemikalien	48
Tab. 5.1-1:	Vergleich der allgemeinen Maßnahmen zur Vermeidung	
	fotochemischer Abfälle	50
Tab. 5.2-1:	Silbergehalte verbrauchter Fotobäder	. 52 53
Tab. 5.2-2:	Vergleich der betriebsinternen Entsilberungsverfahren.	. 55 65
Tab. 5.2-3:	Vergleich der Entsilberungsverfahren	77
Tab. 5.3-1:	Zusammenfassende Darstellung des Farbentwicklerrecyclings	. 75 78
Tab. 5.3-2:	Vergleich betriebsinterner Badaufbereitungsverfahren	. 70 ጸ7
Tab. 5.8-1:	Prozeßabhängige Silberfrachten	96
Tab. 5.8-2:	Reduzierung der Silberfrachten durch eine On-line-	. /(
	Fixierbadentsilberung	96
Tab. 5.8-3:	Reduzierung der Silberfrachten durch den Einsatz	. / (
	von Fixierbadkaskaden	. 97
Tab. 5.8-4:	Vergleich der Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung	
	und -menge	101
Tab. 6-1:	Verfahren und Entsorgungswege.	102
Tab. 6.2-1:	Betriebskosten Ozonoxidation	108
Tab. 6.7-1:	Investitionskosten und Betriebskosten der Entsorgungsverfahren	113
Tab. 6.8-1:	Entsorgungswege für Abfälle aus Fotolabors	115
Tab. 6.8-2:	Entsorgungsbetriebe in Baden-Württemberg	116
Tab. 7.1-1:	Wirtschaftliche Kenngrößen	118
Tab. 7.1-2:	Angewandte Diagnosetechnik	118
Tab. 7.1-3:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine	121
Tab. 7.1-4:	Produkteinsatz für den fotografischen Prozeß	121
Tab. 7.1-5:	Abfallaufkommen (verbrauchte Fotobäder)	122
Tab. 7.1-6:	Filmabfall	124
Tab. 7.1-7:	Abfallaufkommen (sonstige Abfälle)	
Tab. 7.1-8:	Abwasseraufkommen	125
Tab. 7.1-9:	Kosten des externen Fixierbadrecyclings	128
Tab. 7.1-10:	Kosten für Fixierer ohne Recycling	129
Tab. 7.1-11:	Kosten des On-line-Fixierbadrecyclings.	130
Tab. 7.1-12:	Kosten ohne Spülwasserrecycling	133
Tab. 7.1-13: Tab. 7.1-14:	Kosten mit Spülwasserrecycling	134
Tab. 7.1-14.	Gemeinsame Darstellung der VVV-Maßnahmen	135
Tab. 7.2-1.	Wirtschaftliche Kenngrößen	136
Tab. 7.2-2:	Röntgenspezialuntersuchungen	137 127
Tab. 7.2-3:	Vorhandene Röntgengeräte	13/ 130
Tab. 7.2-5:	Betriebsdaten der Entwicklermaschinen	138
140. 7.2-3.	im Radiologischen Institut (1)	120
Tab. 7.2-6:	Betriebsdaten der Entwicklermaschinen	139
140. 7.2.0.	im Radiologischen Institut (2)	1.40
Tab. 7-2-7:	Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Neuroradiologie	140 140
Tab. 7.2-8;	Betriebsdaten der Entwicklermaschine in der Urologie	140 140
Tab. 7.2-9:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine in der Nuklearmedizin	14U 1/11
Tab. 7.2-10:	Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Kiefer- und	1+1
		341

Tab. 7.2-11:	Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Fotoabteilung	141
Tab. 7.2-12:	Einsatzstoffe für den fotografischen Prozeß	
	(gesamtes Krankenhaus)	142
Tab. 7.2-13:	Eingesetzte Röntgenfilme (gesamtes Krankenhaus)	142
Tab. 7.2-14:	Abfallaufkommen (verbrauchte Fotobäder)	143
Tab. 7.2-15:	Entsorgungskosten für Fixierer und Entwickler	143
Tab. 7.2-16:	Entsorgungsdaten für silberhaltige Altfilme und Filmausschuß	145
Tab. 7.2-17:	Abwasseraufkommen	146
Tab. 7.2-18:	Einsparpotentiale beim Einsatz von LR-Chemie für Entwickler	
Tab. 7.2-19:		152
Tab. 7.2-20:		153
Tab. 7.2-21:	Kosten des externen Fixierbadrecyclings	154
Tab. 7.2-22:		155
Tab. 7.2-23:	Kosten für Fixierer ohne Recycling	156
Tab. 7.2-24:		156
Tab. 7.2-25:		157
Tab. 7.2-26:		158
Tab. 7.2-27:		158
Tab. 7.2-28:		159
Tab. 7.2-29:		161
Tab. 7.2-30:	*	
Tab. 7.2-31:		
	zur Spülwasserentsilberung	163
Tab. 7.2-32:		165
Tab. 7.2-33:		
	Entwicklermaschinen	167
Tab. 7.3-1:	Papier-, Folien- und Filmdurchsatz 1992 bis 1994	168
Tab. 7.3-2:	Allgemeine Betriebsdaten der Entwicklermaschinen	169
Tab. 7.3-3:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß E-6	171
Tab. 7.3-4:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß R-3	
Tab. 7.3-5:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß C-4	173
Tab. 7.3-6:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß RA-4	174
Tab. 7.3-7:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß Schwarzweißfilm	
Tab. 7.3-8:	Betriebsdaten der Entwicklermaschine,	
	Prozeß Schwarzweißpapier	176
Tab. 7.3-9:	Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse 176 +	
Tab. 7.3-10:		178
Tab. 7.3-11:		
Tab. 7.3-12:		
Tab. 7.3-13:		183
Tab. 7.3-14:		184
Tab. 7.3-15:	Wässerungen der Einzelprozesse	184
Tab. 7.3-16:		
Tab. 7.3-17:	Fixierbadkosten C-41 mit Recycling	187
Tab. 7.3-18:		188
Tab. 7.3-19:		
Tab. 7.3-20:		190
Tab. 7.3-21:		190
Tab. 7.3-22:		192
Tab. 7.4-1:	Betriebszeiten der Entwicklermaschinen	192
Tab. 7.4-2:	Papier- und Filmdurchsatz 1992 bis 1994	194
Tab. 7.4-3:	Betriebsdaten Prozeß E-6	
Tab. 7.4-4:	Betriebsdaten Prozeß R-3	198
Tab. 7.4-5:	Betriebsdaten Prozeß C-41	
Tab. 7.4-6:	Betriebsdaten Prozeß RA-4	
Tab. 7.4-7:	Betriebsdaten Prozeß SW-Film	

Tab. 7.4-8:	Betriebsdaten Prozeß SW-Papier	. 205
Tab. 7.4-9:	Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse	. 206
Tab. 7.4-10:	Abfallaufkommen und -kosten, Fotobäder	. 207
Tab. 7.4-11:	Abfallaufkommen und -kosten, sonstige Abfälle	. 211
Tab. 7.4-12:	Wasserverbrauch und Gebühren 1994 und 1995	211
Tab. 7.4-13:	Wässerungen der Einzelprozesse	212
Tab. 7.4-14:	Abschätzung des Wasserverbrauchs der Prozesse E-6, R-3,	. 2.2
	C-41 und RA-4 (1994)	214
Tab. 7.4-15:	Darstellung der VVV-Maßnahmen	216
Tab. 7.5-1:	Eingesammelte fotochemische Bäder	. 217
Tab. 7.5-2:	Weitere Dienstleistungen	218
Tab. 7.5-3:	Anlagen- und Lagerkapazitäten	219
Tab. 7.5-4:	Betriebsdaten Elektrolyse	220
Tab. 7.5-5;	Betriebsdaten Verdampfer	. 220
Tab. 7.5-6:	Einsatzstoffe	. 222
Tab. 7.5-7:	Eigenschaften des Konzentrats	. 223
Abbildungsv		
_		
Abb. 1-1:	Wegweiser durch die Broschüre	
Abb. 2.1-1:	Rechtsrahmen für die Entsorgung fotochemischer Abwässer/Abfälle	
	(Übersicht, kein Anspruch auf Vollständigkeit)	20
Abb. 3-1:	Regionale Verteilung des jährlichen Aufkommens	
	fotografischer Sonderabfälle	30
Abb. 4.1-1:	Color-Negativ-Entwicklungsprozeß C-41	31
Abb. 4.2-1:	Color-Papier-Entwicklungsprozeß EP-2	32
Abb. 4.2-2:	Color-Papier-Entwicklungsprozeß RA-4	33
Abb. 4.2-3:	Color-Papier-Entwicklungsprozeß RA-4	
	mit getrenntem Bleich- und Fixierbad	34
Abb. 4.3-1:	Umkehrfilm-Entwicklungsprozeß E-6	35
Abb. 4.4-1:	Umkehrpapier-Entwicklungsprozeß R-3	36
Abb. 4.5-1:	Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozeß	37
Abb. 4.6-1:	Schwarzweiß-Umkehrprozeß	38
Abb. 4.7-1:	Silberfarbbleichverfahren	39
Abb. 4.10-1:	Digitale Bildverarbeitung	42
Abb. 5.2-1:	Entwicklung des Silberpreises seit 1970	53
Abb. 5.2-2:	Vorgänge bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber	
411 500	aus Fixierbädern (Prinzipskizze)	56
Abb. 5.2-3:	Entsilberung durch Ionenaustauscher	60
Abb: 5.2-4:	Querschnitt durch eine Austauscherpatrone zur Entsilberung	
A1-1- 6 2 1.	von Fixierbädern mittels Zementation	63
Abb. 5.3-1:	Regenerierung von Farbentwicklern aus den Prozessen C-41,	
ALL 522.	EP-2, R-3 und E-6	77
Abb. 5.3-2:	Anlagenaufbau einer halbautomatischen Farbentwickleraufbereitung	
ALL 522.	mit Ionenaustauscherreinigung	78
Abb. 5.3-3:	Regenerierung von Bleichbädern aus den Prozessen C-41, EP-2,	
A L. L. E 2 4.	R-3, E-6 und RA-4.	80
Abb. 5.3-4:	Regenerierung von Fixierbädern aus den Prozessen C-41, EP-2,	-
Abb 525	E-6, R-3 und RA-4.	82
Abb. 5.3-5:	Regenerierung von Bleichfixierbädern aus den Prozessen EP-2,	
Abb 526.	RA-4 und R-3	84
Abb. 5.3-6: Abb. 5.4-1:	Regenerierung von Stoppbädern	85
AUU. 3.4-11	Außerbetriebliche Regenerierung des Farbentwicklers	
	aus dem Prozeß RA-4	88

Abb. 5.8-1:	Spülwasserrückführungsanlage	98
Abb. 5.8-2:	Kaskadenwässerung	99
Abb. 6.1-1:	Entsorgung von Fotobädern durch Eindampfung 10	)4
Abb. 6.2-1:	Oxidationsverfahren der Firma Kodak AG	)7
Abb. 6.4-1:	Prinzip von Ultrafiltration und Umkehrosmose	10
Abb. 7.1-1:	Röntgenprozeßfließbild	20
Abb. 7.2-1:	Röntgenprozeßfließbild	
Abb. 7.3-1:	Prozeßfließbild E-6, Betrieb C	70
Abb. 7.3-2:	Prozeßfließbild R-3, Betrieb C	71
Abb. 7.3-3:	Prozeßfließbild C-41, Betrieb C	
Abb. 7.3-4:	Prozeßfließbild RA-4, Betrieb C 1	
Abb. 7.3-5:	Prozeßfließbild Schwarzweiß-Filmentwicklung, Betrieb C 1	
Abb. 7.3-6:	Prozeßfließbild Schwarzweiß-Papierentwicklung, Betrieb C 1'	
Abb. 7.4-1:	Prozeßfließbild E-6, Betrieb D	
Abb. 7.4-2:	Prozeßfließbild R-3, Betrieb D	
Abb. 7.4-3:	Prozeßfließbild C-41, Betrieb D	
Abb. 7.4-4:	Prozeßfließbild RA-4, Betrieb D	
Abb. 7.4-5:	Prozeßfließbild Schwarzweißfilm, Betrieb D	
Abb. 7.4-6:	Prozeßfließbild Schwarzweißpapier, Betrieb D 20	)4
Abb. 7.5-1:	Verfahrensschema zur Behandlung verbrauchter	
	fotochemischer Bäder	19

## 1 Zusammenfassung

Die nachfolgenden Ausführungen enthalten Verfahrensbeschreibungen der wichtigsten zur Zeit in Fotolaboren und Röntgenabteilungen durchgeführten Verarbeitungsprozesse.

Die Grundlagen der Entsilberungsverfahren Elektrolyse, Ionenaustausch, Zementation und Fällung werden dargelegt und ihre Vor- und Nachteile sowie ihre Grenzen aufgezeigt. Zugleich werden konkrete Vorschläge zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung sowie einer verbesserten Entsorgung unterbreitet, aus denen auch hervorgeht, welche Behandlungsmethoden für bestimmte Bäder nicht geeignet sind. Wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine klare Aussage darüber, welcher ökologische Nutzen mit einer Maßnahme unter betriebsspezifischen Bedingungen erzielt werden kann und welche betriebswirtschaftlichen Konsequenzen damit verbunden sind. Die hier vorgelegte Beurteilung basiert auf den technischen Möglichkeiten der Verfahren und zahlreichen Erfahrungen aus der Praxis.

Eine Regenerierung von Fotobädern, betriebsintern oder betriebsextern, ist noch nicht für alle Arten von Bädern möglich. Betriebsextern wird sie bereits für Farbentwickler, Bleichfixierbäder (jeweils RA-4), Farbentwickler, Bleichbad, Fixier- und Stoppbad (jeweils C-41) und Schwarzweiß-Fixierer aus dem Röntgenbereich durchgeführt. Betriebsintern ist ein Recycling bereits für die meisten Bäder der fotografischen Prozesse möglich. Die betriebsexterne Regenerierung von Fotobädern ist als Verwertung anzusehen. Eine Kreislaufführung von Waschwässern ist ebenfalls möglich, eine allgemeingültige Lösung ist aber noch nicht gefunden. Die Regenerierung von Schwarzweiß- bzw. Erstentwicklern ist noch nicht möglich, bestenfalls kann eine Standzeitverlängerung durch mechanische Filtration erfolgen.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Ermittlungen wird zur Zeit nur von wenigen Anlagenbetreibern die Rückgewinnung einzelner Chemikalien praktiziert, da die zurückgewonnenen Chemikalien nur schwer auf dem Markt absetzbar sind.

Verfahren zur Behandlung gebrauchter Fotobäder sind Eindampfung, Ultrafiltration/ Umkehrosmose, Oxidation und Verbrennung, die ebenfalls in ihren Grundzügen beschrieben werden. Diese Verfahren sind als Abfall- oder Abwasserbehandlungs- und nicht als Verwertungsmaßnahmen anzusehen.

Die im Kapitel 5 beschriebenen Maßnahmen zum Vermeiden, Vermindern und Verwerten werden im Kapitel 7 im Rahmen von Modelluntersuchungen einzelner Betriebe an konkreten Beispielen erörtert.

Im Anhang befindet sich neben der Literaturliste und dem Schlagwortregister ein Glossar, in dem die wichtigsten Begriffe kurz erläutert werden.

Zur leichteren Benutzung der Broschüre ist im folgenden eine Übersicht dargestellt, mit deren Hilfe jeder Interessierte "sein" Labor wiederfindet. Zu den einzelnen Prozessen und den Behandlungsverfahren verschiedener verbrauchter Fotobäder sind Kapitelnummern angegeben, in denen detaillierte Information zu finden ist.

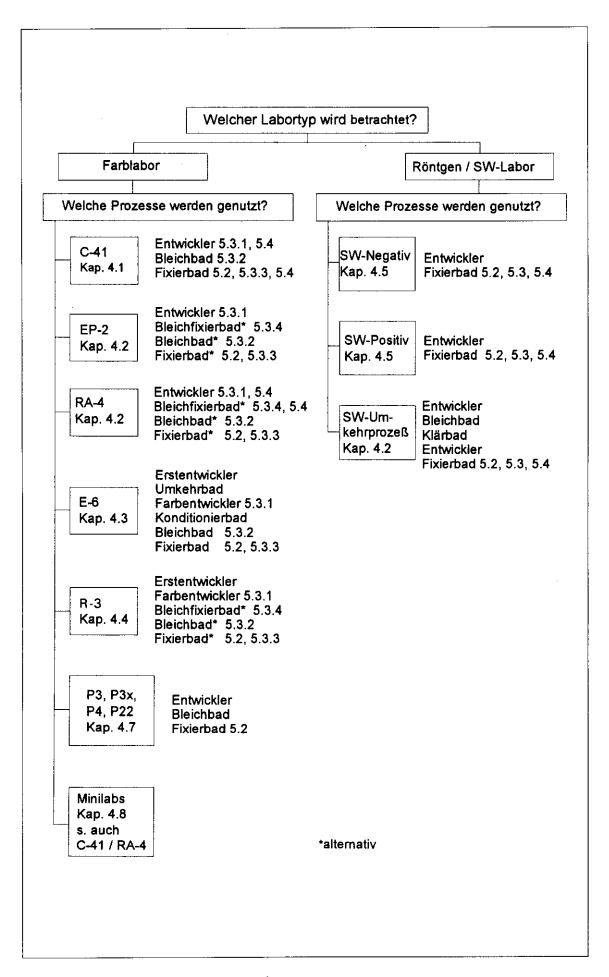


Abb. 1-1: Wegweiser durch die Broschüre

## 2 Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften und Erlasse

Neben wirtschaftlichen Anreizen und ökologischen Ambitionen stellen rechtliche Vorgaben ein wesentliches Motiv für Verbesserungen des betrieblichen Umweltschutzes dar. Trotz möglicher Sanktionen der Vollzugsbehörden sowie persönlicher Haftungsrisiken des Unternehmers bei Rechtsverstößen sind allerdings in den wenigsten Betrieben die Gesetzesvorgaben in Gänze umgesetzt. Wesentliche Ursache hierfür liegt in der Komplexität des Rechtssystems, das eine für Laien nur schwer zu überschauende Regelungsdimension angenommen hat. Im folgenden werden die wichtigsten – für das fotografische Gewerbe relevanten – Rechtsvorgaben zusammengefaßt wiedergegeben (siehe Abb. 2.1).

### 2.1 Abfallrechtliche Regelungen

#### 2.1.1 Bundesrecht

#### 2.1.1.1 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) trat am 7. Oktober 1996 in Kraft. Es enthält Verordnungsermächtigungen zur weitergehenden Ausgestaltung gesetzlicher Vorgaben. Auf folgende wesentliche Neuregelungen wird besonders hingewiesen:

- Der Abfallbegriff wird gemäß den EU-Vorgaben neu definiert. Die bisherige Unterscheidung nach Reststoff, Wirtschaftsgut und Abfall wird aufgegeben. Es wird unterschieden zwischen Abfall zur Verwertung und Abfall zur Beseitigung (§ 3).
- Abfälle sind in erster Linie zu vermeiden und in zweiter Linie zu verwerten (§§ 4 ff.).
- Abfälle können stofflich oder energetisch verwertet werden. Vorrang hat die umweltverträglichere Verwertungsart.
- Wer jährlich mehr als insgesamt 2000 kg besonders überwachungsbedürftige Abfälle oder mehr als 2000 t überwachungsbedürftige Abfälle je Abfallschlüssel erzeugt, ist verpflichtet, regelmäßig Abfallwirtschaftskonzepte und Abfallbilanzen zu erstellen (§ 19, § 20).
- Wer Erzeugnisse entwickelt, herstellt, be- und verarbeitet oder vertreibt, trägt die Produktverantwortung. Erzeugnisse sollten langlebig, nach Gebrauch verwertbar oder umweltverträglich zu beseitigen sein. Bei der Herstellung sind verwertbare Abfälle oder Sekundärrohstoffe bevorzugt einzusetzen (§ 22). Der Gesetzgeber kann durch Verordnung die Produktverantwortung detailliert ausgestalten.
- In Verordnungen ist neu festgelegt, welche Abfälle als besonders überwachungsbedürftig oder als überwachungsbedürftig einzustufen sind (§ 41).
- Die Stellung des Abfallbeauftragten wird gestärkt, die Rechte und Pflichten an den Immissionsschutzbeauftragten angepaßt (§ 54).

#### 2.1.1.2 Verordnungen und Richtlinien zum KrW-/AbfG

Rechtzeitig zum Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes hat die Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates die für den Vollzug des Gesetzes notwendigen Verordnungen und eine Richtlinie verabschiedet (die Verordnungen sind im Bundesgesetzblatt I 1996, S. 1366 f. abgedruckt):

## a) Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs (EAK-Verordnung – EAKV)

- Das von der Kommission erstellte Verzeichnis gilt für alle Abfälle zur Verwertung und zur Beseitigung.
- Die Aufzählung ist abschließend, wird aber von der Kommission regelmäßig überprüft.
- Die VO dient zur Einführung einer einheitlichen EU-Terminologie.
- Die VO bestimmt, wie Abfälle zukünftig zu bezeichnen sind und wie die zutreffende Abfallbezeichnung zu wählen ist (Suchpfadvorgaben).
- Bis zum 31.12.1998 findet die alte Nomenklatur noch Anwendung.

# b) Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen (Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle – BestbüAbfV)

- Die VO bestimmt besonders überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung und zur Beseitigung.
- Die VO bestimmt, wie besonders überwachungsbedürftige Abfälle zukünftig zu bezeichnen sind und wie die zutreffende Abfallbezeichnung zu wählen ist.
- Die Verordnung unterscheidet nicht zwischen besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Beseitigung und besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung.
- Im Anhang 1 der Verordnung sind diejenigen Abfälle aufgelistet, die zugleich im Katalog gefährlicher Abfälle der EG gelistet sind. Im Anhang 2 sind darüber hinaus weitere Abfälle aufgeführt, die nach den Gefährlichkeitskriterien des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes als besonders überwachungsbedürftig eingestuft werden.

# c) Verordnung zur Bestimmung von überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung (Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung – BestüVAbfV)

- Die VO bestimmt "nur" überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung.
- Die Verordnung bestimmt, wie überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung zukünftig zu bezeichnen sind und wie die zutreffende Abfallbezeichnung zu wählen ist.
  - Die Verordnung tritt erst am 1.1.1999 in Kraft.

# d) Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise (Nachweisverordnung – NachwV)

- Die Verordnung ist Kernstück der abfallrechtlichen Überwachung und löst die Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung ab.
- Über die Entsorgung besonders überwachungsbedürftiger Abfälle zur Beseitigung oder zur Verwertung sind Nachweise auch ohne Anforderung zu führen (obligatorisch).
- Hinsichtlich der überwachungsbedürftigen Abfälle zur Beseitigung und der überwachungsbedürftigen Abfälle zur Verwertung sind Nachweise zu führen, soweit die zuständige Behörde dies anordnet (fakultativ).
- Wie bisher wird es eine Vorabkontrolle durch ein Entsorgungsnachweisverfahren und eine Verbleibskontrolle durch ein Begleitscheinverfahren geben.
- Die Verordnung führt eine Reihe von neuen Regelungen zur Vereinfachung und Beschleunigung des Verfahrens ein:
   Die Entsorgung gilt als zulässig, wenn die zuständige Behörde nicht innerhalb von 30 Tagen widerspricht, sog. Zustimmungsfiktion.
- Nach dem sog. privilegierten Verfahren entfällt die behördliche Einzelbestätigung, soweit die vorgesehene Entsorgungsanlage von der zuständigen Behörde freigestellt oder ein sog. Entsorgungsfachbetrieb ist (vgl. die Entsorgungsfachbetriebeverordnung sowie die Entsorgergemeinschaftenrichtlinie, s. u.) und der Abfallerzeuger dies seiner Behörde anzeigt.

# e) Verordnung zur Transportgenehmigung (Transportgenehmigungsverordnung – TgV)

- Abfälle zur Beseitigung dürfen gewerbsmäßig nur mit Transportgenehmigung eingesammelt oder befördert werden. (§ 49 Abs. 1 KrW-/Abfg)
- Dies gilt ab 1.1.1999 auch für die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle zur Verwertung. (§§ 1 Abs. 1, 13 TgV)
- Die Genehmigung gilt unbefristet und bundesweit und setzt allgemein die Sachund Fachkunde und Zuverlässigkeit des Transporteurs voraus.
- Geregelt werden die Anforderungen an die Sach- und Fachkunde des Einsammlers und Beförderers, Inhalt und Form des Antrags sowie gebührenpflichtige Tatbestände.
- Die Verordnung gilt auch für die grenzüberschreitende Verbringung von Abfällen.

# f) Verordnung über Abfallwirtschaftskonzepte und Abfallbilanzen (Abfallwirtschaftskonzept- und -bilanzverordnung – AbfKoBiV)

- Nach dem KrW-/AbfG haben Erzeuger, bei denen jährlich mehr als insgesamt 2000 kg besonders überwachungsbedürftiger Abfälle oder mehr als 2000 t überwachungsbedürftiger Abfälle je Abfallschlüssel anfallen, eine Abfallbilanz über Art, Menge und Verbleib der verwerteten oder beseitigten Abfälle zu erstellen.
- Soweit der Abfallerzeuger seine konzept- und bilanzpflichtigen Abfälle in eigenen, in einem engen räumlichen und betrieblichen Zusammenhang stehenden Anlagen beseitigt oder verwertet, ersetzen Konzept und Bilanz die erforderlichen Nachweise gemäß der Nachweisverordnung.
- Unter denselben Voraussetzungen wie für die Erstellung von Abfallbilanzen, hat der Abfallerzeuger ein Abfallwirtschaftskonzept über die Vermeidung, Verwertung und Beseitigung der anfallenden Abfälle zu erstellen.
- Verpflichtete haben eine Abfallbilanz erstmalig zum 1.4.1998 und ein Abfallwirtschaftskonzept erstmalig zum 31.12.1999 zu erstellen.
- Die Verordnung trifft Regelungen zu Form und Inhalt von Abfallwirtschaftskonzepten und -bilanzen sowie zu den nach Art und Menge zu erfassenden Abfällen.

# g) Verordnung über Entsorgungsfachbetriebe (Entsorgungsfachbetriebeverordnung – EfbV)

- Entsorgungsfachbetrieb ist nach § 52 Abs. 1 KrW-/AbfG wer berechtigt ist, das Gütezeichen einer Entsorgergemeinschaft zu führen oder einen Überwachungsvertrag mit einer technischen Überwachungsorganisation abgeschlossen hat.
- Entsorgungsfachbetriebe genießen verfahrensrechtliche Privilegien:
  - 1. Transportgenehmigung und Genehmigung für Vermittlungsgeschäft sind nicht erforderlich.
  - 2. Erleichterungen im Rahmen des Entsorgungsnachweisverfahrens. Soweit die Verwertung oder Beseitigung von Abfällen in Anlagen durchgeführt wird, die über die Entsorgungsfachbetriebseigenschaft verfügen, bedarf es beim Nachweisverfahren keiner Vorabkontrolle durch eine Behördenbestätigung (sog. privilegiertes Verfahren).
- Geregelt werden die personellen, organisatorischen und fachlichen Anforderungen.

# h) Richtlinie für die Tätigkeit und Anerkennung von Entsorgergemeinschaften (Entsorgergemeinschaftenrichtlinie)

 Diese Richtlinie regelt die Bildung und Struktur von Entsorgergemeinschaften sowie die Verleihung des Gütezeichens (Überwachungszertifikat und Überwachungszeichen) an Entsorgungsfachbetriebe und steht damit in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Verordnung über Entsorgungsfachbetriebe.

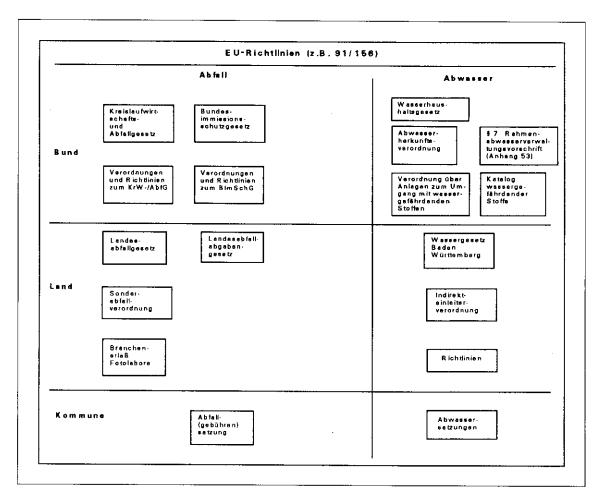


Abb. 2.1-1: Rechtsrahmen für die Entsorgung fotochemischer Abwässer/Abfälle (Übersicht, kein Anspruch auf Vollständigkeit)

In Tabelle 2.1-1 sind die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle der Fotobranche aufgelistet. In der Tabelle ist auch die Kategorie der Abfälle nach Landesabfallabgabengesetz (siehe Landesrecht) aufgeführt.

Abfall	Bezeichnung laut Abfallbestimmungsverordnung	LAgA- Schlüssel	EU-Schlüssel EAK/OECD	Kate- gorie
Dosen, Kanister, Papiersäcke	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	187 14	150101 (150199 D1) gelb AD 090	1
Dosen, Kanister, Papiersäcke	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten vorwiegend anorganisch	187 15	150101 (150199 D1) gelb AD 090	1
Filtermassen	Verbrauchte Filter- und Aufsaugmas- sen mit schädlichen Verunreinigungen (Kieselgur, Aktiverde, Aktivkohle)	314 35	0707 10 (150299 D1) gelb AD 120	2
Gipsschlämme	Gipsschlamm mit schädlichen Verunreinigungen	316 20	1902 01 gelb AB 140	1
Lackspraydosen Sprühkleber	NE-Metallbehältnisse mit schädlichen Restinhalten	353 27	150104 (150199 D1) oder 1605 03	2
Bleifolien	Bleihaltige Abfälle	353 02	1704 03 grün GA 150	2
Lösliche Salze	Sonstige Salze, löslich	515 40	0603 03/05 gelb AB 120	2
Fixier- und Bleichfixierbäder	Fixierbäder	527 07	0901 04/05 gelb AD 090	2
Entwicklerbäder	Entwicklerbäder	527 23	0901 01 gelb AD 090	2
Bleichbäder	Sonstige Konzentrate und Halbkonzentrate sowie Spül- und Waschwasser	527 25	0901 05 gelb AD 090	2
Lösemittelgemische	Lösemittelgemische ohne halogenierte organische Lösemittel	553 70	1401 03 gelb AC 210	3
Ionenaustauscherharze mit schädlichen Verunreinigungen	Ionenaustauscher mit schädlichen Verunreinigungen	571 25	1908 06 gelb AD 120	2
Chemikalien	Feinchemikalien Laborchemikalienreste, organisch Laborchemikalienreste, anorganisch	593 01 593 02 593 03	1605 02/03 1605 03 1605 02	2 3 2
	Mit Chemikalien verunreinigte Betriebsmittel	593 04	1502 01 (1502 99 D1) gelb AD 090	2
Eindampfrückstände	Anorganische Destillationsrückstände	597 05	0701 08 gelb AC 230	2

Tab. 2.1-1: Sonderabfälle aus der Fotobranche

### 2.1.1.3 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)

Fototechnische Anlagen sind i.a. immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig, so daß lediglich die Anforderungen an nicht genehmigungsbedürftige Anlagen zu beachten sind. Anlagen zum Verwerten, Aufbereiten oder Entsorgen von Fotoabfällen können im Einzelfall aber auch immissionsschutzrechtlich genehmigungspflichtig sein.

#### 2.1.2 Landesrecht

### 2.1.2.1 Landesabfallgesetz in der Fassung vom 15. Oktober 1996

#### § 1 Ziel des Gesetzes

(1) Ziel des Gesetzes ist die abfallarme Kreislaufwirtschaft. Diesem Ziel dienen insbesondere eine abfallarme Produktion und Produktgestaltung, die anlageninterne Kreislaufführung von Stoffen, schadstoffarme Produktion und Produkte, die Entwicklung langlebiger und reparaturfreundlicher Produkte, die Wiederverwendung von Stoffen und Produkten und der bevorzugte Einsatz nachwachsender Rohstoffe.

#### 2.1.2.2 Landesabfallabgabengesetz des Landes Baden-Württemberg

Mit dem Landesabfallabgabengesetz aus dem Jahr 1991 hat Baden-Württemberg als erstes Bundesland den Versuch unternommen, im Abfallbereich Vermeidungsanreize mit Hilfe einer Sonderabgabe zu schaffen. Ziel dieses Gesetzes ist die Reduzierung des Sonderabfallaufkommens bzw. der die Umwelt am stärksten belastenden Abfälle. Es bestehen politische Erwägungen, die Sonderabfallabgabe abzuschaffen.

#### § 1 Grundsatz

- (1) Der Erzeuger besonders überwachungsbedürftiger Abfälle hat eine Abgabe zu entrichten.
- (2) Die Abgabepflicht entsteht, wenn die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle zur Beseitigung abgegeben oder vom Erzeuger in eigenen Anlagen verbrannt oder abgelagert werden.

#### § 3 Abgabepflicht

- (1) Abgabepflichtig ist der Abfallerzeuger.
- (2) Von der Abgabepflicht ausgenommen sind Erzeuger, bei denen jährlich nicht mehr als insgesamt 500 kg der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle anfallen. Abfälle, die in speziellen, abfallrechtlich zugelassenen Entsorgungsanlagen für besonders überwachungsbedürftige Abfälle erzeugt werden (§ 1 Abs. 3 Nr. 3).

#### § 4 Bewertungsgrundlage, Abgabesatz

(2) Der Abgabesatz beträgt (seit dem 1. Januar 1993) für besonders überwachungspflichtige Abfälle der

Kategorie 1 100 DM Kategorie 2 200 DM Kategorie 3 300 DM

je angefangene Tonne.

#### § 6 Veranlagungszeitraum, Erklärungspflicht

- (2) Der abgabepflichtige Abfallerzeuger hat der Abfallrechtsbehörde in einer Erklärung die zur Festsetzung der Abgabe erforderlichen Angaben über die Menge der zur Entsorgung abgegebenen oder in eigenen Anlagen verbrannten oder abgelagerten Abfallarten in Tonnen, aufgeschlüsselt in Kategorien nach der Anlage zu diesem Gesetz, zu machen.
- (3) Die Erklärung ist für jedes Kalenderjahr spätestens bis zum 31. Januar des folgenden Jahres abzugeben.

#### § 7 Festsetzung

(1) Die Abfallabgabe wird jährlich durch Bescheid festgesetzt (Festsetzungsbescheid). Vorauszahlungen nach § 8 werden angerechnet.

#### § 8 Vorauszahlungen

(1) Der Abgabepflichtige hat am 1. April und am 1. Oktober Vorauszahlungen für den laufenden Veranlagungszeitraum zu entrichten. Jede Vorauszahlung beträgt die Hälfte des zuletzt festgesetzten Jahresbetrages, ist noch kein Festsetzungsbescheid erlassen worden, die Hälfte des zu erwartenden Jahresbetrages.

#### 2.1.2.3 Sonderabfallverordnung

Die Sonderabfallverordnung (SAbfVO) der Landesregierung von Baden-Württemberg und des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über die Entsorgung besonders überwachungsbedürftiger Abfälle und die Sonderabfallagentur (SAA) vom 12. September 1996 ersetzt die Abfallandienungsverordnung aus dem Jahr 1990. Die Verordnung trat am 7. Oktober 1996/1. November 1996 in Kraft.

#### § 1 Rechtsstellung

- (1) Die SBW Sonderabfallentsorgung Baden-Württemberg GmbH mit dem Sitz in Stuttgart ist Träger der zentralen Einrichtungen zur Entsorgung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Beseitigung nach § 41 Abs. 1 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2705).
- (2) Zentrale Einrichtungen sind: die Sonderabfalldeponie Billigheim/Neckar-Odenwald-Kreis, die Sonderabfallverbrennungsanlage der Abfall-Verwertungsgesellschaft mbH in Hamburg im Rahmen der bestehenden Lieferverpflichtungen.

#### § 2 Andienungspflicht

- (1) Erzeuger oder Besitzer von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Beseitigung im Sinne von § 1 Abs. 1 der Abfallbestimmungsverordnung vom 3. April 1990 (BGBl. S. 164) haben diese Abfälle bis zum 31. Oktober 1996 der SBW Sonderabfallentsorgung Baden-Württemberg GmbH und ab 1. November 1996 der Sonderabfallagentur gemäß § 9 Abs. 2 Satz 2 LAbfG anzudienen, sofern die Abfälle von öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern nach § 15 Abs. 3 Satz 2 1. Alternative KrW-/AbfG von der Entsorgung ausgeschlossen sind. Diese Pflicht besteht nicht, soweit
  - 1. bei einem Erzeuger oder Besitzer jährlich nicht mehr als insgesamt 500 kg andienungspflichtige Abfälle anfallen, die Abfälle einem Abfallbeförderer überlassen werden., der seinerseits der Pflicht nach Satz 1 unterliegt, und die Überlassung bis zum 31. Oktober 1996 der SBW Sonderabfallentsorgung GmbH bzw. ab 1. November 1996 der Sonderabfallagentur angezeigt wird oder
  - 2. die Erzeuger oder Besitzer die Abfälle in dafür zugelassenen betriebseigenen Anlagen in Baden-Württemberg entsorgen, die am 1. Januar 1996 bereits betrieben wurden.

Bei der Andienung hat der Erzeuger oder Besitzer schriftlich die Art, Menge, Herkunft, Entstehung und chemisch-physikalische Beschaffenheit der Abfälle anzugeben.

(2) Die ... Abfallrechtsbehörde kann auf Antrag Ausnahmen von der Pflicht nach Absatz 1 Satz 1 zulassen ...

#### § 4 Zuweisung und Entsorgung

- (1) Die SBW entsorgt die ihr bis 31. Oktober 1996 angedienten Abfälle vorrangig in ihren zentralen Einrichtungen nach § 1 Abs. 2. Die Sonderabfallagentur weist die ihr ab 1. November 1996 angedienten Abfälle vorrangig der SBW zur Entsorgung in den zentralen Einrichtungen ... zu.
- (2) Abfälle, die der ... Vorbehandlung bedürfen oder die der Erzeuger oder Besitzer einem Zwischenlager zuführen will, soll bis zum 31. Oktober 1996 die SBW und ab 1. November 1996 die Sonderabfallagentur der vom Erzeuger oder Besitzer vorgeschlagenen Anlage zuweisen, sofern die dafür zugelassene Anlage in Baden-Württemberg liegt. Im übrigen folgt sie dem Vorschlag des Entsorgungspflichtigen, soweit die Abfälle nach deutschem Umweltrecht ordnungsgemäß entsorgt werden sollen.
- (3) Die Erzeuger oder Besitzer haben die Abfälle der zugewiesenen Anlage zuzuführen.

# 2.1.2.4 Erlaß des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 12.4.1994 über die Entsorgung von fotochemischen Flüssigkeiten

Der Erlaß legt bei einer externen Behandlung von fotochemischen Flüssigkeiten fest, daß das Abfallrecht so lange Anwendung findet, bis die Stoffe tatsächlich in die Abwasseranlage eingebracht werden. Diese 1994 erfolgte Rechtsauslegung des § 1 Abs. 3 Nr. 5 Abfallgesetz ist durch die Regelung des § 2 Abs. 2 Nr. 6 Kreislaufwirtschaftsund Abfallgesetz bestätigt worden, wonach das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz nicht für Stoffe gilt, sobald diese in Gewässer oder Abwasseranlagen eingeleitet oder eingebracht werden.

Im Erlaß wird weiter geregelt, daß es sich beim silberhaltigen Fixierbad, beim Entwicklerbad und beim Bleichbad in der Regel nicht um Wertstoffe (jetzt: Abfälle zur Verwertung) sondern um Abfälle (Abfälle zur Beseitigung) handelt, die der Abfallabgabenpflicht unterliegen.

#### 2.1.3 Kommunales Recht

#### 2.1.3.1 Kommunales Satzungsrecht

In den kommunalen Abfallsatzungen sind die Entsorgungsmodalitäten (z. B. Anschlußund Benutzungszwang) hinsichtlich des hausmüllähnlichen Gewerbeabfalls geregelt.

### 2.2 Wasserrechtliche Regelungen

#### 2.2.1 Bundesrecht

#### 2.2.1.1 Wasserhaushaltsgesetz

Das Wasserhaushaltsgesetz, WHG, vom 11. November 1996 (BGBl. I S. 1690) stellt den bundesrechtlichen Rahmen für den Gewässerschutz dar.

Zentrale Bedeutung für das Abwasser kommt hierbei dem § 7a WHG "Anforderungen an das Einleiten von Abwasser" zu.

In § 7a Abs. 1 bestimmt der Gesetzgeber, daß die Bundesregierung durch Rechtsverordnung Anforderungen festlegt, die dem Stand der Technik entsprechen.

#### 2.2.1.2 Anhang 53 der Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift

Anhang 53 der allgemeinen Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift ist überschrieben "Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)". Er gilt für Abwasser, dessen Schmutzfracht aus fotografischen Prozessen der Silberhalogenid-Fotografie oder der Behandlung von flüssigen Rückständen aus diesen Prozessen stammt. D. h., der Anhang gilt sowohl für Abwasser, das beim Erzeuger anfällt, als auch für solches, das bei den Entsorgungsunternehmen für fotochemische Bäder entsteht.

Ausgenommen sind u.a. Betriebe mit einem Film- und Papierdurchsatz bis 200 m<sup>2</sup>/ Jahr, wenn kein Abwasser aus der Behandlung von Bädern anfällt.

Die Anforderungen an das Einleiten von Abwasser aus fotografischen Prozessen richten sich nach dem Stand der Technik.

Verbrauchte Fixier-, Entwickler-, Bleich- und Bleichfixierbäder sowie deren Badüberläufe sind getrennt zu erfassen.

Badverschleppungen sind durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Spritzschutz, verschleppungsarmer Film- und Papiertransport zu vermindern.

Spülwässer sind durch geeignete Verfahren wie Kaskadenspülung, Wassersparschaltung und Kreislaufführung einzusparen.

In Betrieben mit einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 3 000 m²/Jahr sind Fixierbäder (ausgenommen der Röntgen- und der Mikrofilmbereich) einem Recyclingprozeß zuzuführen.

Bei einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 30 000 m²/Jahr sind Fixierbäder, Bleichfixierbäder, Bleichbäder und Farbentwickler einem Recyclingprozeß zuzuführen.

Für Abwasser aus der Behandlung von Bädern gelten folgende Anforderungen:

Schadstoff	Abkürzung	Anforderungen
Silber	(Ag)	0,7 mg/l
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene	(AOX)	0,5 mg/l
Chrom ges.	(Cr)	0,5 mg/l
Chrom (VI)	(Cr)	0,1 mg/l
Zinn	(Sn)	0,5 mg/l
Quecksilber	(Hg)	0,05 mg/l
Cadmium	(Cd)	0,05 mg/l
Cyanid ges.	(CN)	2,0 mg/l

Tab. 2.2-1: Anforderungen für die Einleitung von Abwässern

Hinsichtlich der Behandlung von Spülwässern gilt:

- keine Anforderung an die Spülwasserbehandlung für Betriebe mit einem Film- und Papierdurchsatz von 200 m² bis 3 000 m²
- für Betriebe mit einem **Film- und Papierdurchsatz** von 3 000 m²/Jahr bis 30 000 m²/Jahr gilt eine zulässige Silberfracht von 50 mg/m² bei Schwarzweiß- und Röntgenfotografie sowie eine Fracht von 70 mg Silber/m² bei Farbfotografie
- und bei einem **Film-/Papierdurchsatz** von mehr als 30 000 m²/Jahr eine Silberfracht von 30 mg/m².

Abwasser aus der Behandlung von Bleich- und Bleichfixierbädern darf nur organische Komplexbildner mit einem DOC-Eliminierungsgrad von 80 % nach 21 Tagen (entsprechend der Nr. 307 der Anlage zur Verwaltungsvorschrift: Analysen und Meßverfahren) enthalten. Bei der Behandlung von Bädern darf Chlor oder Hypochlorit nicht angewendet werden.

Die Anforderungen des Anhangs 53 gelten bei neuen Einleitgenehmigungen unmittelbar. Bei bestehenden Einleitgenehmigungen können Übergangsfristen zur Anpassung an die Anforderungen des Anhangs 53 festgelegt werden.

#### 2.2.2 Landesrecht

#### 2.2.2.1 Landeswassergesetz

Im Landeswassergesetz von Baden-Württemberg sind die Rahmenbestimmungen des WHG weiter konkretisiert. Gleichzeitig enthält es die Ermächtigungsgrundlage für weitere Landesverordnungen.

#### 2.2.2.2 Indirekteinleiterverordnung

Die Indirekteinleiterverordnung vom 12. Juli 1990 (GBl. 1990, S. 258) stellt sicher, daß bestimmte Anforderungen an Direkteinleiter auch für Indirekteinleiter gelten. Die Verordnung wird derzeit novelliert. Die Novelle wird bezüglich der Grenzwerte keine Änderungen der Anforderungen mit sich bringen.

# 2.2.2.3 Erlaß des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg vom 28. 6. 1996 zur Umsetzung des Anhangs 53

Die korrekte Bezeichnung des Erlasses lautet "Vollzug des Anhangs 53 "Fotografische Prozesse" zur RahmenAbwVwV". Es werden Hinweise zur Zuständigkeit der Behörden und zum Vollzug des Anhangs 53 gegeben.

# 2.2.2.4 Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAwS)

Die VAwS, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 29. November 1995 (GBl. 1995, S. 816) gilt für fotochemische Bäder (Entwicklerbäder, Fixierbäder, Bleichbäder, Bleichfixierbäder), die in der Regel die Wassergefährdungsklasse WGK 2 (wassergefährdend) besitzen, in Abhängigkeit von der Größe der Anlage. An Anlagen mit weniger als 1 m³ Inhalt werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

#### 2.2.3 Kommunales Recht

#### 2.2.3.1 Kommunales Satzungsrecht

Neben den gesetzlichen bzw. Verordnungsregeln gelten für den Anlagenbetreiber die Vorgaben und Grenzwerte der kommunalen Abwassersatzung. Die Abwassersatzung betrifft den Betrieb unmittelbar. Sie sollte in jedem Betrieb vorliegen. Die Bezugsquelle ist die zuständige Gemeinde.

# 3 Darstellung der Ist-Situation gebrauchter Fotobäder in Baden-Württemberg

Zwei Quellen bieten sich an für eine Darstellung des Abfallaufkommens in Baden-Württemberg.

Das Statistische Landesamt (StaLA) Baden-Württemberg hat eine Statistik erarbeitet, die eine Kombination zweier bereits vorhandener Auswertungen statistischen Materials darstellt.

- In der Begleitscheinauswertung der Landesanstalt für Umweltschutz wurden die Abfallmengen aus dem Dienstleistungsbereich als auch aus dem produzierenden Gewerbe berücksichtigt.
- 2. In der von dem StaLA erhobenen Befragung zur Abfallbeseitigung im produzierenden Gewerbe und in Krankenhäusern ist das Abfallaufkommen von Unternehmen mit 20 und mehr Beschäftigten aufgeführt.

Als Ergebnis dieses Abgleichs sind die Sonderabfälle sowohl nach ihrem Aufkommen im produzierenden Gewerbe, als auch im Dienstleistungsbereich für das Bezugsjahr 1993 aufgeführt. Unberücksichtigt blieben Kleinmengen von weniger als 500 kg Sonderabfall pro Jahr.

Die regionale Verteilung der Entwickler- und Fixiererabfälle nach der offiziellen amtlichen Statistik ist in Abbildung 3-1 wiedergegeben.

Die zweite Quelle für die Darstellung des gesamten in Baden-Württemberg anfallenden Sonderabfalls ist eine Statistik über die in Deutschland verkauften Mengen fotochemischer Bäder für 1995, die von der Firma Kodak erstellt wurde. Berücksichtigt wurden auch die Verkaufsmengen der anderen inländischen wie ausländischen Anbieter.

Die Verkaufszahlen gebrauchsfertiger und nach ihrem Verbrauch zu entsorgender fotografischer Lösungen müssen noch um die prozeßbedingten Verluste bereinigt werden, um das tatsächliche Abfallaufkommen repräsentieren zu können. Die Aufteilung der Verkaufszahlen in die Abfallarten erfolgt aus der Erfahrung, daß Entwickler und Fixierer in etwa 1 zu 1 anfallen.

In Tabelle 3-1	sind die	Ergebnisse	beider	Untersuchungen	aufgeführt

		StaLA (1993)	KODAK (1995)	
Abfallbezeichnung	Abfallschlüssel	Mengen (Tonnen)		
Fixierer	527 07	2 186	5 000	
Entwickler	527 23	3 724	5 000	
gesamt		5 9 1 0	10 000	

Tab. 3-1: Verteilung fotochemischer Sonderabfälle in Abfallarten

Für die Differenz von 41 % lassen sich folgende Gründe anführen:

In den Werten des Statistischen Landesamtes fehlen die entsorgten Kleinmengen und die unsachgemäß entsorgten Fotochemikalien. Insbesondere die in unerlaubter Weise dem Abwasser zugegebenen Fotobäder führen zu einer wesentlichen Differenz zwischen den Mengen verkaufter Chemikalien und den Abfalldaten. Die Dunkelziffer der derart entsorgten Abfälle dürfte bei mindestens 20 % (bezogen auf die Verkaufszahlen) liegen. Außerdem war die Auftragslage für die Branche 1995 um ca. 10 % günstiger als 1993.

Das gesamte jährliche Aufkommen fotochemischer Abfälle in Baden-Württemberg liegt damit zwischen 5 910 und 10 000 Tonnen.

Eine regionale Aufschlüsselung der Abfallmengen liegt nur für die Erhebung des Sta-LA zur Abfallbeseitigung im Produzierenden Gewerbe und in Krankenhäusern von Unternehmen mit 20 und mehr Beschäftigten vor. Das gesamte Aufkommen an Fixierer und Entwickler beträgt nach dieser Statistik für 1993 4 578 Tonnen. Es liegt damit um ca. 50 % unter den zu erwartenden Abfallmengen. Diese Diskrepanz liegt im wesentlichen darin begründet, daß die Abfälle kleiner und mittlerer Fotolabore mit weniger als 20 Beschäftigten nicht berücksichtigt sind. Trotz dieses beträchtlichen Fehlers sind in Tabelle 3-2 und in Abbildung 3-1 die Ergebnisse der Erhebung wiedergegeben (der Übersichtlichkeit halber sind die Stadt- und Landkreise zu Regierungsbezirken zusammengefaßt), da sie immerhin die relative regionale Verteilung des gesamten fotochemischen Abfallaufkommens für 1993 repräsentieren.

Land-(L) oder Stadtkreis (S)	Fixierer (t) (527 07)	Entwickler (t) (527 23)	Land-(L) oder Stadtkreis (S)	Fixierer (t) (527 07)	Entwickler (t) (527 23)
Alb-Donau-Kreis (L)	4	10	Ludwigsburg (L)	92	199
Baden-Baden (S)	25	26	Main-Tauber-Kreis (L)	42	21
Biberach (L)	23	19	Mannheim (S)	29	40
Böblingen (L)	70	74	Neckar-Odenwald-Kreis (L)	5	8
Bodensee (L)	15	33	Ortenaukreis (L)	128	160
Breisgau-Hochschwarz- wald (L)	15	13	Ostalbkreis (L)	23	51
Calw (L)	12	8	Pforzheim (S)	29	206
Emmendingen (L)	23	39	Rastatt (L)	176	76
Enzkreis (L)	6	10	Ravensburg (L)	32	50
Esslingen (L)	99	141	Rems-Murr-Kreis (L)	37	43
Freiburg im Breisgau (S)	98	151	Reutlingen (L)	37	40
Freudenstadt (L)	18	31	Rhein-Neckar-Kreis	60	54
Göppingen (L)	20	19	Rottweil (L)	12	41
Heidelberg (S)	141	497	Schwäbisch Hall (L)	19	25
Heidenheim (L)	17	10	Schwarzwald-Baar-Kreis (L)	25	37
Heilbronn (L)	27	26	Sigmaringen (L)	12	18
Heilbronn (S)	26	26	Stuttgart (S)	175	188
Hohenlohe (L)	2	4	Tübingen (L)	66	70
Karlsruhe (L)	17	20	Tuttlingen (L)	12	12
Karlsruhe (S)	84	108	Ulm (S)	47	77
Konstanz (L)	33	73	Waldshut (L)	8	9
Lörrach (L)	19	18	Zollernalbkreis (L)	14	15

Tab. 3-2: Regionale Verteilung des jährlichen Aufkommens fotochemischer Sonderabfälle

Die tatsächlichen Abfallmengen dürften in etwa doppelt so hoch sein wie die Tabellenwerte. Auf die Angabe der Anfallstellen wird verzichtet, da keine Aussage über das Verhältnis zwischen der Anzahl an Betrieben mit mehr als 20 und solchen mit weniger als 20 Beschäftigten in der fotografischen Branche getroffen werden kann.

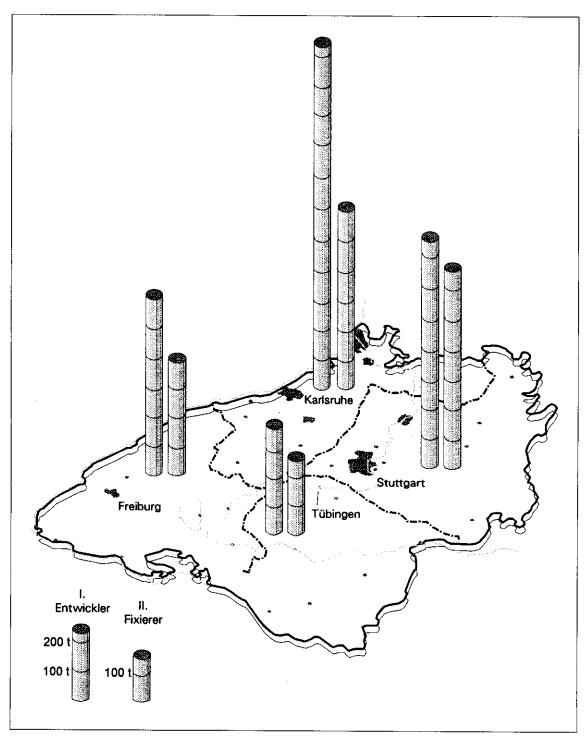


Abb. 3-1: Regionale Verteilung des jährlichen Aufkommens fotografischer Sonderabfälle

## 4 Fotografische Prozesse

Im folgenden werden die wichtigsten fotografischen Prozesse kurz beschrieben. Diese Prozesse sind weltweit standardisiert. Als gebräuchlichste Bezeichnungen haben sich die von Kodak geprägten Abkürzungen durchgesetzt, daneben gibt es aber auch Kurzbezeichnungen von anderen Firmen, z.B. Agfa-Gevaert AG, die ebenfalls bei den Prozeßbeschreibungen zu finden sind. In den Kapiteln 4.1 bis 4.4 werden die Farbprozesse und in den Kapiteln 4.5 und 4.6 die Schwarzweißprozesse beschrieben.

### 4.1 Color-Negativfilm-Prozeß (C-41 oder AP-70)

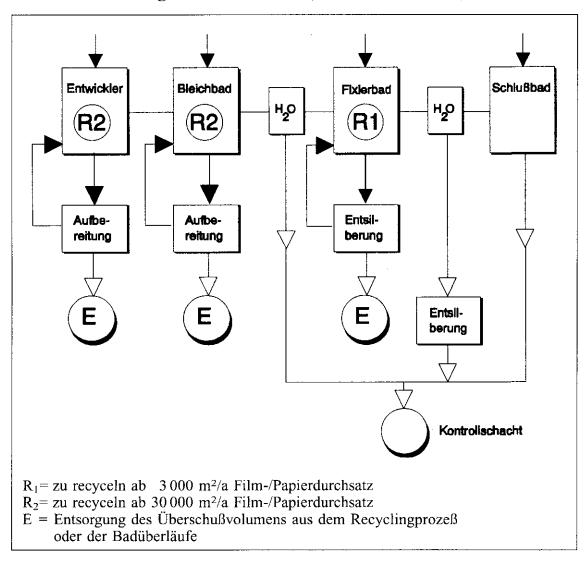


Abb. 4.1-1: Color-Negativ-Entwicklungsprozeß C-41

Der Prozeß C-41 (Abb. 4.1-1) besteht aus den Schritten Entwicklerbad, Bleichbad, Fixierbad und Schlußbad. Vor dem Fixieren und vor dem Schlußbad erfolgt jeweils eine Wässerung.

### 4.2 Color-Papier-Prozesse (EP-2, RA-4)

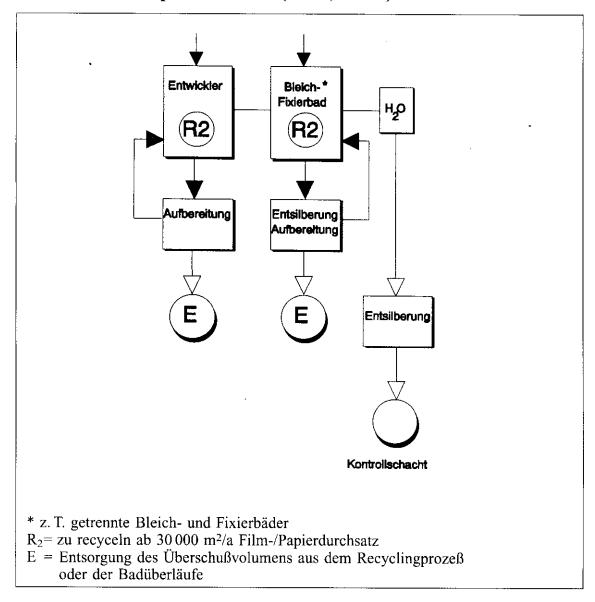


Abb. 4.2-1: Color-Papier-Entwicklungsprozeß EP-2

Für die Colorpapierentwicklung gibt es die Prozesse EP-2 (Agfa-Benennung AP-92) und RA-4 (Agfa-Benennung AP-94). Mit ihnen werden von Negativfilmen positive Papierabzüge gemacht. Der Prozeß EP-2 besteht aus den Schritten Entwickler, Bleichbad, Fixierbad und Wässerung. Bleichbad und Fixierbad sind meistens zu einem Bleichfixierbad kombiniert. Der Vorteil des Bleichfixierbades liegt in einer erhöhten Verarbeitungsgeschwindigkeit, nachteilig ist allerdings die erschwerte Aufarbeitung von Bleichfixierbädern. Der Prozeß ist in der Abbildung 4.2-1 schematisch dargestellt [6].

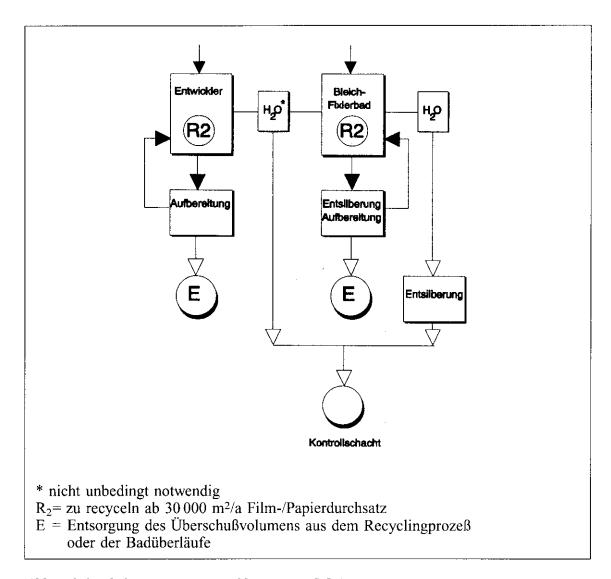


Abb. 4.2-2: Color-Papier-Entwicklungsprozeß RA-4

Ein neues Verfahren stellt der Entwicklungsprozeß RA-4 dar. Er kann entweder wie der Prozeß EP-2 in den Schritten Entwickler, Bleichfixierbad und Wässerung betrieben werden (siehe Abb. 4.2-2) oder mit getrenntem Bleich- und Fixierbad. In diesem Fall gibt es zwischen Entwickler und Bleichbad noch ein Stoppbad und eine Zwischenwässerung (siehe Abb. 4.2-3). Der Trend geht zur Zeit wieder mehr zu getrennten Bleich- und Fixierbädern, weil diese einfacher im Kreislauf zu führen sind.

Die Unterschiede zwischen EP-2-Prozeß und RA-4-Prozeß liegen in der fast dreimal so hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit beim RA-4, in der Verwendung anderer Chemikalien und in der Verwendung anderer Papiere. So fehlt bei RA-4 beispielsweise das in EP-2 eingesetzte, biologisch nicht abbaubare Phenylmethanol (= Benzylalkohol). Das RA-4-Papier enthält anstelle von Silberbromid Silberchlorid, was sich positiv auf ein beabsichtigtes Entwicklerrecycling auswirkt. Bei der Entwicklung bromidhaltiger Materialien wandert Bromid in das Entwicklerbad und wirkt mit steigender Konzentration hemmend auf die Entwicklung. Bei der Regeneration des Entwicklerbades muß das Bromid entfernt werden. Dieser Schritt entfällt bei der Verwendung chloridhaltiger Materialien. Insgesamt ist die Abwasserbelastung beim RA-4 erheblich niedriger als bei EP-2 (BSB<sub>5</sub>-Reduktion 65 %, CSB-Reduktion 48 %).

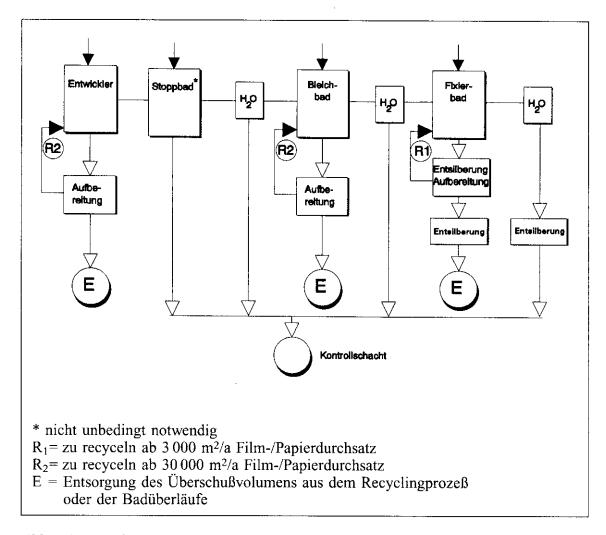


Abb. 4.2-3: Color-Papier-Entwicklungsprozeß RA-4 mit getrenntem Bleich- und Fixierbad

### 4.3 Color-Umkehrfilmprozeß (E-6)

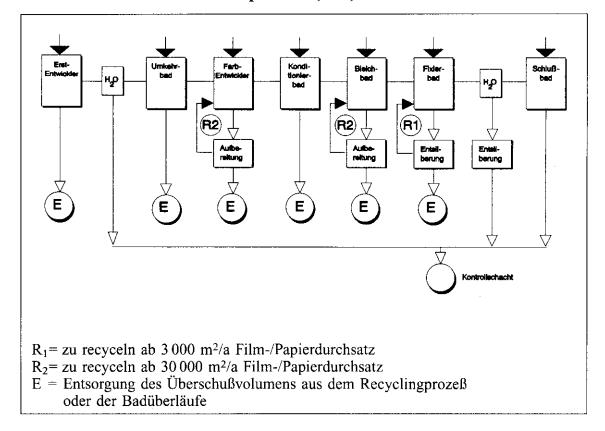


Abb. 4.3-1: Umkehrfilm-Entwicklungsprozeß E-6

Bei Umkehrprozessen erhält man im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Entwicklungsprozessen sofort ein Positiv, im Falle des Umkehrfilmprozesses E-6 ein Diapositiv. Umkehrprozesse benötigen einige zusätzliche Bäder. Beim E-6 sind dies Erstentwickler, Umkehrbad und Konditionierbad. Das Konditionierbad wird manchmal auch Bleichvorbad genannt und hat die Aufgabe, den nachfolgenden Bleichprozeß zu beschleunigen. Die aufeinanderfolgenden Prozeßschritte sind Erstentwickler, Umkehrbad, Farbentwickler, Konditionierbad, Bleichbad, Fixierbad und Stabilisier- oder Schlußbad. Vor dem Umkehrbad und vor dem Schlußbad wird gewässert. In der Abbildung 4.3-1 ist der Prozeß schematisch dargestellt [6].

### 4.4 Color-Umkehrpapierprozeß (R-3)

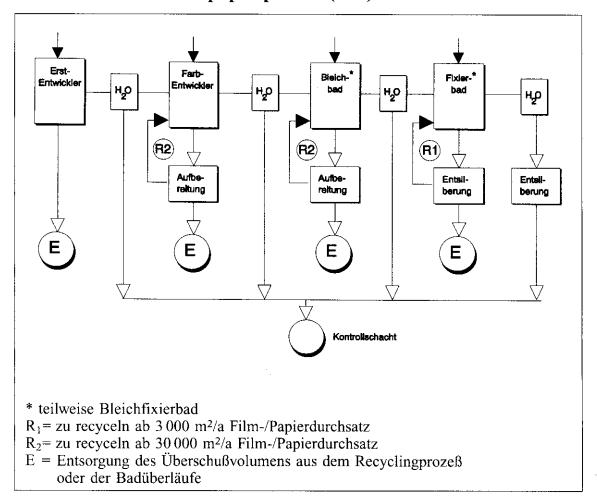


Abb. 4.4-1: Umkehrpapier-Entwicklungsprozeß R-3

Beim Umkehrpapierprozeß R-3 erhält man direkt von einem belichteten Film positive Papierabzüge. Der Prozeß setzt sich aus den Schritten Erstentwickler, Farbentwickler, Bleichbad und Fixierbad oder Bleichfixierbad zusammmen. Das im E-6-Prozeß verwendete Umkehrbad fällt hier weg, statt dessen erfolgt eine Zweitbelichtung. Für das ebenfalls wegfallende Konditionierbad wird dem Bleichbad ein Bleichbeschleuniger zugesetzt. In der Abbildung 4.4-1 ist der Prozeß dargestellt [6].

#### 4.5 Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozesse

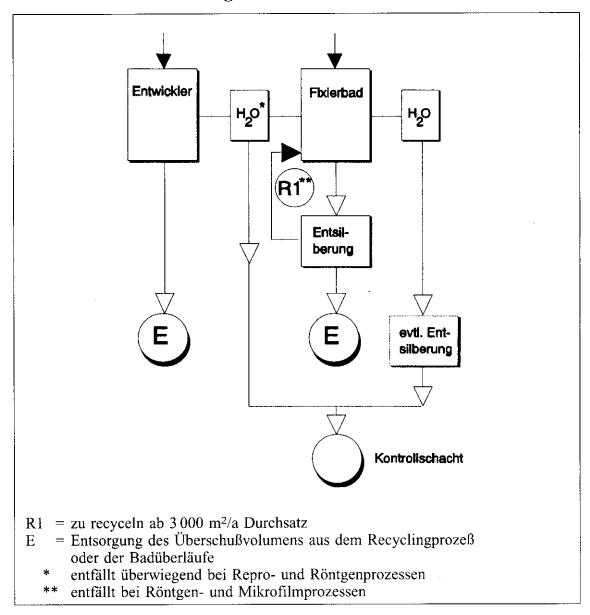


Abb. 4.5-1: Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozeß

Hier gibt es kaum standardisierte Prozesse. Es sind etwa vierzig Entwicklerrezepturen bekannt, die unter Kurzbezeichnungen wie ID-11 (Ilford) oder D-76 (Kodak) in der fotografischen Fachliteratur veröffentlicht sind. Diese können durch Konzentrationsänderungen weiter modifiziert werden. Die Anzahl der möglichen Bäderrezepturen ist zwar im Vergleich zur Farbfotografie erheblich größer, aber die Anzahl der eingesetzten Stoffe ist begrenzt, so daß sich die Rezepturen hauptsächlich in den Mengenverhältnissen unterscheiden. Der übliche Prozeßablauf besteht aus Entwicklerbad, Wässerung, Fixierbad und Schlußwässerung. Er ist in der Abbildung 4.5-1 dargestellt [6].

#### 4.6 Schwarzweiß-Umkehrprozeß

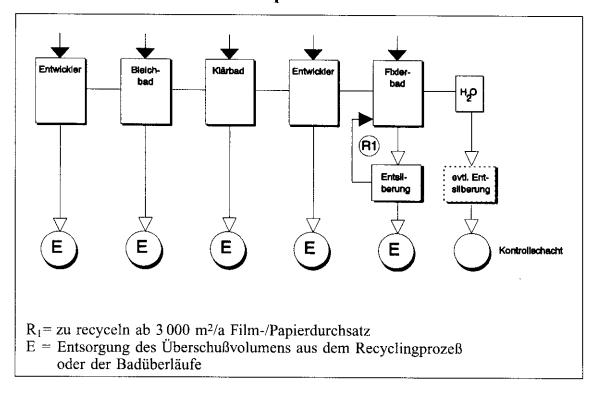


Abb. 4.6-1: Schwarzweiß-Umkehrprozeß

Der Schwarzweiß-Umkehrprozeß setzt sich aus den Schritten Entwickler, Bleichbad, Klärbad, Entwickler und Fixierbad zusammen. Am Schluß erfolgt eine Wässerung. Das Klärbad dient zur Entfernung der Bleichbadreste aus dem zu entwickelnden Material. In Abbildung 4.6-1 ist ein Schema des Prozeßablaufs zu sehen [6].

#### 4.7 Silberfarbbleichverfahren

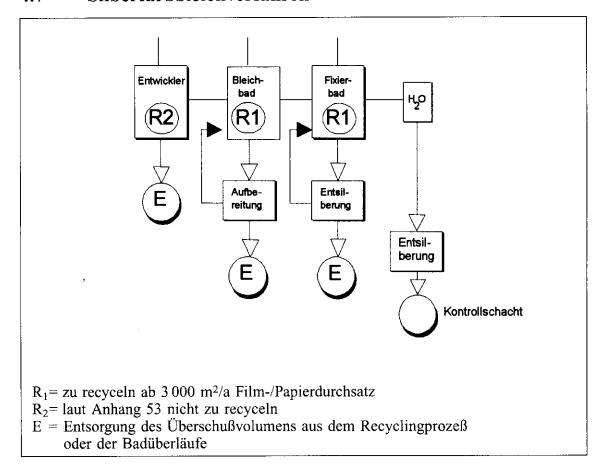


Abb. 4.7-1: Silberfarbbleichverfahren

Das Silberfarbbleichverfahren ist ein Direkt-Positiv-Verfahren. Das Fotomaterial ist besonders lichtstabil, da es im unverarbeiteten Zustand bereits alle Farbstoffe enthält. Nach einer Schwarz-weiß-Silberentwicklung erfolgt beim Bleichen die bildmäßige Zerstörung der Farbstoffe an den entwickelten Stellen. Beim Fixieren werden die Silberbestandteile sowie die gebleichten Farbstoffe gelöst. Wegen der hohen Schärfe – allerdings bei geringer Empfindlichkeit – wird das Verfahren i. a. nur bei der Farbreproduktion eingesetzt. Praktische Bedeutung haben die Ilfochrome-Verfahren P3, P3x, P4 und P22 der Firma Ilford.

#### 4.8 Minilabs

Minilabs sind kleine Entwicklungsmaschinen für die Film- und Papierverarbeitung, die z.B. in Großmärkten und Kaufhäusern, aber auch in kleineren Ladenlokalen aufgestellt werden. Ihr Vorteil ist, daß die Entwicklung ohne Transport und Zwischenhändler erfolgt, so daß der Kunde auf die Fertigung seiner Bilder warten kann.

Der Marktanteil der Minilabs in der Bundesrepublik und damit auch ihre Bedeutung für den Vollzug nimmt ständig zu. Er betrug 1991 10,6 %, was einer verarbeiteten Menge von z.B. 3,6 Millionen m² Colorpapier entspricht. Die Stückzahl der Minilabs ist von 1250 im Jahre 1991 auf etwa 1800 im Jahre 1993 gestiegen. 1995 waren in Baden-Württemberg 550 bis 600 Minilabs in Betrieb.

Es gibt zwei Arten von Minilabs. Konventionelle Minilabs verfügen über einen Wasseranschluß. Das entstehende Abwasser wird an die Kanalisation abgegeben. Solche Minilabs werden heute in der Bundesrepublik nicht mehr verkauft. Sie haben noch einen Marktanteil von etwa 5 %.

Heute haben sich die sogenannten "anschlußlosen" Minilabs durchgesetzt (95 %), in denen es keine Wässerungen gibt. Die Minilabs arbeiten mit den Prozessen C-41 und RA-4, ältere Modelle auch noch mit EP-2. Wegen der fehlenden Wässerungen wird den Prozessen ein Stabilisierbad nachgeschaltet. Dieses dient dazu, in der Emulsionsschicht verbliebene chemische Substanzen zu neutralisieren, um eine spätere Farbveränderung zu vermeiden. Außerdem läßt es die Filme oder Fotopapiere schneller und gleichmäßiger trocknen und härtet die Schicht aus [6]. Bestandteile des Stabilisierbades sind beispielsweise Formaldehyd, Polyvinylpyrrolidon oder Dipropylenglykol. Durch Verwendung von Stabilisierbädern kann die anfallende Abwassermenge erheblich reduziert werden.

Im Trend liegen heute Geräte, die kein Abwasser verursachen. Die Bäder werden in Gebinden oder als Pulver vorkonfektioniert angeliefert und als verbrauchte Lösungen in den Gebinden wieder abgegeben. Es ist dabei meistens möglich, die Bäder getrennt zu sammeln, zumindest aber getrennt nach Entwickler und Bleichfixierbad/Stabilisierbad. Stabilisierbäder aus Minilabs sind daher gemeinsam mit den Fixier- bzw. Bleichfixierbädern zu verwerten. Entsorgung und Behandlung werden von Spezialfirmen ausgeführt, oder die Betriebsfirma selbst regelt den Badaustausch in verbrauchsabhängigen Zyklen (z. B. Fuji-Geräte über deren Großlabor Photex). Einerseits ergeben sich so die Vorteile einer zentralen Behandlung, andererseits entfällt die Notwendigkeit kommunaler Emissionsbeschränkungen für jedes Minilab. Andere Lieferanten neuer Fotobäder bzw. deren Konzentrate, bieten Rabatte, wenn die verbrauchten Bäder an Entsorger und Vertreter abgegeben werden, die wirtschaftlich mit ihnen verbunden sind (z.B. Agfa und Rethmann). Allerdings führt die spezielle Arbeitsweise der Minilabs zu Problemen, denen heute keine Rechnung getragen wird. Der Vorteil, "abwasserfrei" zu arbeiten, ist mit dem Nachteil verbunden, daß sich die Prozeßchemikalien vor allem in den Stabilisierbädern, für die es noch keine Behandlungsvorschriften gibt, anreichern. Die Stabilisierbäder enthalten etwa die zwanzigfache Menge an Chemikalien im Vergleich zu Wässerungsbädern, was z. B. Silberkonzentrationen bis zu 4 g/l oder EDTA-Konzentrationen bis 16 g/l bedeuten kann. Zur Zeit fallen bundesweit aus Minilabs etwa 1.1 Mio. 1 Entwickler, 2,1 Mio. 1 Bleichfixierbäder, 0,6 Mio. 1 Fixierbäder und 3 Mio. 1 Stabilisierbäder (bauartbedingt meist gemeinsam mit den Fixier- bzw. Bleichfixierbädern) an. Ebenso wie Entwickler und Fixierer müssen Stabilisierbäder entsorgt werden.

In einigen Minilabs wird auch die Möglichkeit genutzt, die verbrauchten Lösungen einzudampfen und die entstehende Paste als Abfall beseitigen zu lassen. Dies kann zu Problemen führen, wenn eine bestimmte Aufkonzentrierung – meist ein Viertel des Ausgangsvolumens – erreicht ist, da dann toxische Gase wie Schwefelwasserstoff oder

Mercaptane gebildet werden. Konica hat, um diese Effekte zu verhindern, die sogenannte Thermo-Syphon-Methode entwickelt. Weiterhin ist problematisch, daß die meisten Entsorger keine aufkonzentrierten Abfälle annehmen, da sie sonst zur Entsilberung der Fixier- und Bleichfixierbäder wieder Wasser hinzufügen müßten.

Fallen bei einem Abfallerzeuger jährlich nicht mehr als 500 kg der in der Anlage zur AbfBestV aufgeführten Abfallarten an, greift nicht der Vollzug der Abfall- und Reststoffüberwachungs-Verordnung. Dem Erlaß des Umweltministeriums Baden-Württemberg zur Entsorgung fotochemischer Abfälle (s. Kap. 2.1.2.4) zufolge sind allerdings auch Kleinstmengen nach dem Übernahmescheinverfahren zu entsorgen. Damit unterliegen auch geringe Mengen einer behördlichen Kontrolle.

#### 4.9 Sonstige Prozesse

Neben den oben beschriebenen Prozessen gibt es noch weitere, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Dazu gehören die Prozesse [6]:

- ECN-2: Negativ-Prozeß zur Entwicklung von Kine- und Fernsehfilmen mit den Schritten Vorbad, Farbentwickler, Stoppbad, Bleichbad, Fixierbad und Stabilisierbad. Vor den drei letzten Bädern erfolgt je eine Wässerung.
- ECP-2: Positiv-Prozeß zur Entwicklung von Kine- und Fernsehfilmen mit den Schritten Vorbad, Farbentwickler, Stoppbad, erstes Fixierbad, Bleichbad, zweites Fixierbad und Stabilisierbad. Vor den letzten vier Bädern erfolgt jeweils eine Wässerung, außerdem gibt es eine Schlußwässerung.
- VNF-1: Umkehrprozeß zur Entwicklung von Kino- und Fernsehfilmen mit den Schritten Vorbad, Entwickler, Farbentwickler, Bleichbad und Fixierbad. Nach den Schritten Entwickler, Farbentwickler und Fixierbad wird gewässert.

#### 4.10 Neue Technologieentwicklungen in der Fotografiebranche

Der Einzug der Digitaltechnik im Bereich der optischen Medien in den letzten Jahren und Jahrzehnten wird sich auch im Fotolabor fortsetzen.

Dabei wird es wohl kaum zu einem vollständigen Ersatz der klassischen Fototechnik kommen. Die erweiterten Möglichkeiten der Digitaltechnik, auf jeder Stufe des fotografischen Prozesses einzusetzen, aber auch seine offensichtlichen Nachteile und nicht zuletzt die hohen Preise für eine vollständige Computerisierung werden dazu führen, daß zunächst nur einzelne Technikmodule auf den einzelnen Verarbeitungsstufen ersetzt bzw. ergänzt werden.

Die Kosten für eine digitale Kamera sind in den letzten Monaten rapide gesunken. Einer der Marktführer bietet eine Kamera bereits zum Preis von 2 000 DM an. In lokalen Angeboten ist die digitale Kamera bereits zum Preis von 1 000 DM zu haben. Eine vollständige Verdrängung des klassischen Fotoprozesses auf Basis der Silberentwicklung durch die Digitaltechnik wäre erst dann möglich, wenn auch der Großteil der privaten Fotos mit digitalen Kameras aufgenommen würden. Fachleute rechnen hiermit im nächsten Jahrzehnt nicht, da das Preis-/Leistungsverhältnis des Films durch die digitale Technik nicht annähernd erreicht werden kann.

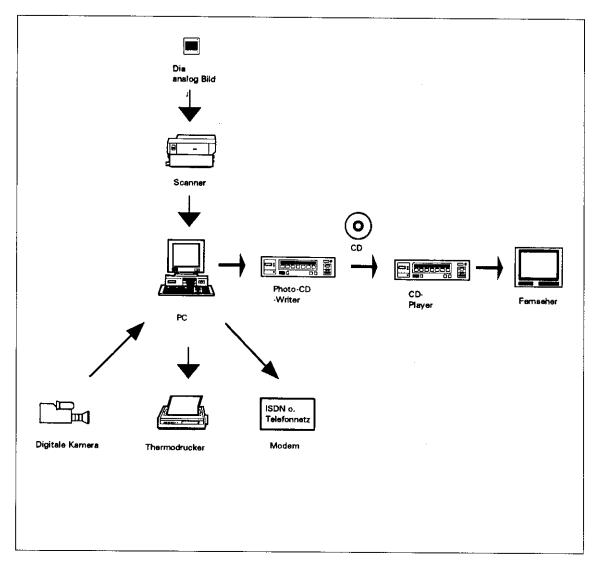


Abb. 4.10-1: Digitale Bildverarbeitung

Wahrscheinlicher ist daher zunächst, daß die Analogtechnik durch digitale Techniken ergänzt wird. Eine zukunftsweisende Entwicklung, die bereits Anwendung in Fotolaboren gefunden hat, ist die Bildverarbeitung mit digitalen Bildstationen. Ausgehend von einem herkömmlich entwickelten Bildnegativ oder einem Diapositiv (teilweise auch Aufsichtbilder) wird zunächst ein "digitaler Abzug" gemacht. Die Bilderfassung wird mit einem Scanner vorgenommen, die Digitalisierung der erfaßten Daten erfolgt mit einem PC. Um den hohen Informationsgehalt eines Analogbildes annähernd wiedergeben zu können, müssen sowohl Scanner als auch PC entsprechend ausgerüstet sein. Die bis zu 100 MB, die auf einem analogen Foto festgehalten sind, werden so auf 18 MB komprimiert.

Grundsätzlich sind nun alle Formen der Datenverarbeitung und -weitergabe möglich, wie sie bereits in anderen Informationsbereichen üblich sind (z. B. Datenfernübertragung mit Modem). Die üblichen Bildbearbeitungen wie Retuschieren, Restaurieren, Farbmontagen, Einfügen von Schrift und Grafik oder einfach nur Vergrößerungen sind mit dem Computer ebenso möglich, wie auch erweitertes grafisches Komponieren – vorausgesetzt, das Personal ist am Computer entsprechend geschult.

Ein Ausdruck (farbig oder schwarzweiß) auf Papier oder Folie erfolgt mit einem speziellen Thermodrucker oder auf herkömmlichen Tintenstrahldruckern.

Die Preise für derartige Bildstationen belaufen sich auf 15 000 bis 100 000 DM. Die Preisdifferenzen resultieren im wesentlichen aus den unterschiedlichen technischen Standards.

Für die Speicherung der Daten auf mobile Datenträger sind zwei Verfahren möglich. Neben dem üblichen Diskettenverfahren ist auch eine Speicherung auf CD möglich. Die CDs werden dabei von einem speziellen CD-Writer bespielt. Das Verfahren dürfte in Zukunft besonders für den privaten Konsumenten von Interesse sein, denn mit einem Photo-CD-Abspielgerät können die Bilder am Fernseher betrachtet werden. Ein PC ist also nicht erforderlich. Die Kosten für eine unbespielte CD liegen bei etwa 15 DM. Die Kosten für das Bespielen der CD, das vom Fachhandel durchgeführt würde, belaufen sich auf etwa 1,50 DM pro Bild. Das Abspielgerät wird mittelfristig in der gleichen Preisklasse erhältlich sein wie die bereits verbreiteten Audio-CD-Geräte. Möglich ist auch eine neue Generation von audiovisuellen Geräten.

Die Verbreitung der neuen Techniken bei der Fotopositiventwicklung wird die Branche in einigen professionellen Bereichen nachhaltig verändern. Hierauf deuten mehrere Umstände:

Die Digitaltechnik erfordert auch neue fachliche Kompetenzen, um eine Ausnutzung der kreativen Möglichkeiten sicherzustellen. Fotolaboranten ohne eine entsprechende Zusatzausbildung wären mit den neuen Aufgaben überfordert.

Die großen technischen Unterschiede der Prozesse Farbnegativ- und Positiventwicklung begünstigen eine räumliche Trennung der Verarbeitungsschritte.

Die allmähliche Verbreitung der digitalen Kamera würde zu einem Bedeutungsverlust auch des Negativprozesses führen. Gleichzeitig läßt sich die Dateneingabe der digitalen Kamera in das beschriebene Verfahren der digitalen Bildverarbeitung problemlos integrieren. Der besondere Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist gerade, daß sowohl Analog- als auch Digitalbilder verarbeitet werden können.

Eine Diversifizierung der Branche in unterschiedliche Dienstleistungsbereiche scheint daher sehr wahrscheinlich zu sein. Reine Fotolabore klassischen Formats sowie Computergrafikshops werden neben Unternehmen existieren, die noch lange Zeit beide Techniken unter Ausnutzung der jeweiligen Vorteile anwenden. Man geht heute davon aus, daß auch langfristig 90 % der Aufnahmen als klassische Silberhalogenid-Fotografie ausgeführt werden.

Die digitale Technik wird Auswirkungen auf das Abfallaufkommen der Branche – insbesondere im professionellen Bereich und wahrscheinlich im Röntgenbereich – haben. Da die Standzeiten der Verarbeitungsbäder der klassischen Verfahren auf Silberbasis begrenzt sind, und nur zum Teil vom Durchsatz abhängig sind, wird die Menge der zu entsorgenden Bäder zunächst nicht proportional mit der Verbreitung der neuen Verfahren abnehmen. Nach einer zeitlichen Verzögerung von vielleicht einigen Jahren werden aber dann überproportionale Reduzierungen des Abfallaufkommens an Fixier- und Entwicklerbädern zu verzeichnen sein.

Die sich mit der weiteren Elektronisierung der Fotobranche ändernden Abfallprobleme werden in Zukunft vermehrt im Herstellungsprozeß der Geräte zu suchen sein.

## 4.11 Wichtigste Inhaltsstoffe von Fotobädern und ihre Auswirkungen auf die Umwelt

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten, in den Fotobädern enthaltenen Chemikalien und ihre Funktionen aufgeführt:

	am Fotoprozeß beteiligte Substanzen	Nebenbestandteile	Reaktions- produkte	Verunreinigun- gen im ver- brauchten Bad	Ökologische toxikologische Relevanz
SW-Ent- wicklerbad (= Erst- entwickler)	Entwicklersubst. (Reduktionsmit- tel) z. B. Hydro- chinon, Pheni- don	pH-Regulatoren z. B. Sulfit, Carbonat, Anti- schleiermittel z. B. Thiocyanat, Bromid, 3,5-Di- nitrobenzoesäure	umgesetzte Entwickler- substanz, Sulfonate, Chinon, Bromid	Silber, Gela- tine, organi- sche Sensibili- satoren	hoher CSB, Hydrochinon steht im Ver- dacht, krebser- regend zu sein
Farbent- wicklerbad	Entwicklersubstanz (Reduktionsmittel) z. B. p-Phenylendiaminderivate CD 3, CD 4	pH-Regulatoren z. B. Sulfit, Carbonat, Anti- schleiermittel z. B. Bromid	umgesetzte Entwickler- substanz, z. B. Sulfat	Silber, Gelatine, organische Sensibili- satoren	HX, hoher CSB, mögli- cherweise Ge- ruchsbelästi- gung in der Kanalisation
Bleichbad	Bleichsubstanzen, Oxidationsmittel z. B. Ammonium-Fe-EDTA, Hexacyanoferrat (III), Dichromat, Permanganat	Bromid, Polyethylen- glykol, Phosphat, Nitrat, Schwefelsäure	Fc(II)- Komplexe, Silber- bromid, Mangan (II)	verschleppte Entwickler- substanz	langfristige Gewässer- belastung durch EDTA
Bleichbad (Silberfarb- bleichpro- zeß)	Methylchinoxa- linderivate, Nitrobenzolsul- fonat, Schwefel- säure oder p-To- luolsulfonsäure	Kaliumjodid, Phosphinalkyl- sulfonat, Mer- captoalkylsulfo- nat, Ethyldi- glykol, Essigsäure			Freisetzung von reizendem SO <sub>2</sub> -Gas mög- lich, schlecht biologisch ab- baubar, daph- nientoxisch
Fixierbad	Fixiersubstanzen z. B. Ammoni- umthiosulfat	pH-Regulatoren z. B. Borsäure, Sulfat, Oxidati- onsschutzmittel	Silber- thiosulfat- komplex	Verschleppungen aus den vorgeschalteten Bädern	hoher CSB, bakterien- toxisch durch Silber
Bleichfixier- bad	Bleichsubstanzen z. B. Ammonium-Fe-EDTA, Fixiersubstanzen z. B. Ammoniumthiosulfat			Verschleppungen aus dem Entwicklerbad	langfristige Gewässerbela- stung durch EDTA, hoher CSB
Umkehrbad	Umkehrsubstanzen z. B. Zinn (II), Borhydrid	pH-Regulatoren z. B. Propionat	Zinn (IV) Borate		

Tab. 4.11-1: Inhaltsstoffe fotografischer Bäder [6, 27]

	am Fotoprozeß beteiligte Substanzen	Nebenbestandteile	Reaktions- produkte	Verunreinigun- gen im ver- brauchten Bad	Ökologische toxikologische Relevanz
Konditio- nierbad	Beschleuniger z. B. 1,2,4-Tria- zol-3-thiol	Antischleiermit- tel z.B. Thiogly- cerin, EDTA			
Stoppbad		Härter z.B. Kaliumalaun, Formaldehyd, pH-Regulatoren z.B. Essigsäure		Verschleppungen aus vorgeschalteten Bädern	
Stabilisier- bad (= Schluß- bad)		Härter z.B. Formaldehyd, Borsäure Netzmittel z.B Polyethylentridecylalkohol			·
Klärbad/ Wässerung	Sulfit, pH-Regulatoren z. B. Monochlor- essigsäure, Kalkschutzmittel z. B. EDTA, 1,3-Diamino- 2-propanoltri- essigsäure	Głykole	alle in den vorher- gehenden Bädern enthaltenen Substanzen können enthalten sein	EDTA durch Verschleppung	

Tab. 4.11-1: Inhaltsstoffe fotografischer Bäder [6, 27] (Fortsetzung)

Im folgenden werden die ökologischen und toxikologischen Eigenschaften einiger ausgewählter Substanzen noch etwas detaillierter ausgeführt.

#### Ammoniumthiosulfat

Ammoniumthiosulfat (ATS) stellt mengenmäßig, besonders im Röntgenbereich, die größte Abwasserbelastung dar. Es stammt aus Fixierbädern und aus Bleichfixierbädern. Es wird in Kläranlagen größtenteils zu Sulfat und Nitrat abgebaut. Letzteres begünstigt die Eutrophierung der Gewässer.

#### Farbentwicklersubstanzen CD 2, CD 3 und CD 4

Diese Entwicklersubstanzen sind aufgrund ihrer toxikologischen Werte bezüglich der Beeinträchtigung von Wasserorganismen zu beachten. Nach der NAPM-Studie [36] sind CD 2, CD 3 und CD 4 biologisch nicht abbaubar. Andere Untersuchungen berichten neben einem Verlust der Aminogruppen von Polymerisationsreaktionen. Bei den Polymerisaten handelt es sich wahrscheinlich um Huminsäuren, die vom Klärschlamm adsorbiert werden. Nach Untersuchungen aus Schweden [35] sind CD 2, CD 3 und CD 4 hautschädigend. Bei Arbeitern in Fotolaboratorien führten sie zu Dermatosen und zu schweren Kontaktallergien.

#### Hydrochinon

Hydrochinon wirkt in Konzentrationen über 1 mg/l fischgiftig. Es wird in biologischen Kläranlagen schnell abgebaut. Es ist biologisch zwar abbaubar, steht aber im Verdacht, krebserregend zu sein.

#### Hydrochinon-Monosulfonat

Hydrochinon-Monosulfonat ist das Oxidationsprodukt aus Hydrochinon und Sulfit im Entwicklerbad.

#### Kaliumhexacyanoferrat (III)

Kaliumhexacyanoferrat ist wegen der Gefahr der Freisetzung von Cyanid – trotz der hohen Effizienz als Oxidationsmittel – weitgehend durch andere Komplexbildner ersetzt worden und wird nur noch im Kine- und Fernsehfilmbereich, mitunter auch noch als Farmerscher Abschwächer im Reprobereich angewendet [6].

#### Komplexbildner (EDTA, PDTA, NTA, ADA)

Die Komplexbildner sind zum einen als Kalkbindemittel in kleinen Mengen in vielen Fotobädern enthalten, zum anderen werden ihre Eisenkomplexe als Bleichsubstanzen in Bleichbädern und Bleichfixierbädern verwendet. Ammonium-Eisen-EDTA ist die am häufigsten eingesetzte Bleichsubstanz. Der Vorteil von Ammonium-Eisen-EDTA liegt in der einfachen Aufarbeitung des Bleichbades durch Belüften. Hierbei wirkt sich die große Stabilität des Komplexes positiv aus. Im Hinblick auf die Abwasserbelastung bildet diese Stabilität aber einen entscheidenden Nachteil: Ammonium-Eisen-EDTA ist biologisch nicht abbaubar. Es ist nach Uferfiltration und selbst nach Behandlung mit Aktivkohle und Ozon noch im Trinkwasser nachweisbar. Aufgrund dieser Tatsache werden in letzter Zeit auch andere Eisenkomplexe als Bleichsubstanzen eingesetzt, beispielsweise Eisen-PDTA. Obwohl es wirkungsvoller ist und damit geringer dosiert eingesetzt werden kann (bei gleicher Dosierung erzielt es gegenüber EDTA die dreifache Wirkung), ist es nicht besser abbaubar als EDTA und daher keine echte Alternative. Des weiteren ist es in der Papierverarbeitung nicht einsetzbar. NTA ist biologisch abbaubar, kann jedoch in höheren Konzentrationen bei der Abwasserbehandlung stören. In höheren Konzentrationen kann NTA bei der Uferfiltration zu einer Remobilisierung von Schwermetallen führen, es ist deshalb keine Alternative zu EDTA oder PDTA.

ADA ist relativ neu auf dem Markt und wird in sogenannten LIGHT-Produkten vertrieben. Es ist biologisch abbaubar (in 28 Tagen um 80 %), die Abbauprodukte sind nicht bekannt. Wegen seines höheren Preises konnte es sich auf dem Markt gegenüber PDTA (ca. 25 % des Marktanteils) und EDTA (ca. 75 % des Marktanteils) nicht durchsetzen [6].

#### N-Methyl-p-aminophenol

Entwicklersubstanz im Schwarzweißbereich, bekannt unter dem Namen Metol, wird oft in Kombination mit Hydrochinon angewendet. Metol ist biologisch langsam abbaubar. Die Abbaurate wird mit 0,8 mg CSB g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> angegeben, der Gesamtabbaugrad mit 90 % [6].

#### Nitrite, Nitrate

Nitrite und Nitrate werden wenig in fotografischen Lösungen selbst eingesetzt, entstehen aber in großen Mengen bei der Oxidation von Ammoniumverbindungen. Sie begünstigen die Eutrophierung von Gewässern und verursachen Probleme bei der Trinkwassergewinnung.

#### Phenidon

Entwicklersubstanz im Schwarzweißbereich, wird meist zusammen mit Hydrochinon eingesetzt. Im Vergleich zu Metol werden bei den Anwendern viel weniger allergische Reaktionen festgestellt. Phenidon ist nicht biologisch abbaubar [6].

#### Phosphate

Phosphate sind im allgemeinen nur in geringen Mengen in fotografischen Abwässern enthalten. Sie begünstigen die Eutrophierung von Gewässern.

#### Silber

Silber kommt in Form von Komplexen oder schwerlöslichen Salzen in zahlreichen fotografischen Abwässern vor (siehe Abschnitt 5.2). Es wirkt in freier Form toxisch und ist als Schwermetall wegen seiner Bioakkumulation von Bedeutung. In seiner verbreitetsten Form – der des Silberthiosulfatkomplexes – ist es allerdings weit weniger giftig.

In der Tabelle 4.11-2 sind die Zusammensetzungen verbrauchter Fixier- und Entwicklerbäder (SW) aufgeführt [39]:

	Entwickler (SW)	Fixierbäder
Hydrochinon	1 000-8 000 mg/l	
Phenidon	(meist in Kombination)	
Metol		
Silber	bis 10 mg/l	500–20 000 mg/l
Cadmium*		bis 30 mg/l in Sonderfällen bis 400 mg/l
CSB	bis 150 000 mg O <sub>2</sub> /l	bis 150 000 mg O <sub>2</sub> /l
BSB <sub>5</sub>	10 000-30 000 mg O <sub>2</sub> /l	10 000–25 000 mg O <sub>2</sub> /l
pH-Wert	9–13	3,5–6,0*

<sup>\*</sup> nur bei der Verarbeitung importierter Spezialfilme

Tab. 4.11-2: Zusammensetzung verbrauchter Fixier- und Entwicklerbäder

#### 4.12 Kosten von Fotobädern

In der Tabelle 4.12-1 sind Kosten von Fotobädern für einige Verarbeitungsprozesse aufgeführt. Es handelt sich dabei um Kosten für den Ansatz von Nachfüllösungen. Soweit bekannt, sind auch Kosten für den Neuansatz angegeben. Die Preise beziehen sich jeweils auf den Ansatz von 100 l. Sie sind der Preislisten dreier namhafter Hersteller von Fotochemikalien entnommen. Nicht berücksichtigt sind die Rabatte sowie die Mehrwertsteuer.

Die vergleichsweise hohen Preise von Bleichbädern und Bleichfixierbädern werden vor allem durch die Komplexbildner wie Ammonium-Eisen-EDTA (bzw. PDTA) bestimmt. Die Zahlen sind nicht im Vergleich zu sehen. Neuansatz und Regenerat können sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren Konzentrationen verschieden sein.

Prozeß	Bad	Neuansatz 100 l, Preis in DM	Regeneratoransatz 100 l, Preis in DM	Bemerkungen
C-41	Farbentwickler	347,-	200,	
	Bleichbad	806,-	850,–	
	Fixierbad	131,-	80,–	ohne Kreislauf
	Schlußbad	32,-	28,-	Kicisiaai
RA-4	Farbentwickler	400,-	350,-	bei 160 ml/m <sup>2</sup>
	Bleichbad	241,-	362,-	Papier
	Fixierbad	133,-	111,–	
	Bleichfixierbad	403,-	400,-	
E-6	Erstentwickler	171,–	160,-	
	Umkehrbad	48,-	44,-	
	Farbentwickler	209,	200,–	
	Konditionierbad	63,-	50,-	
	Bleichbad	632,-	1 200,–	
	Fixierbad	37,–	30,-	
i	Schlußbad	9,–	8,-	
R-3	Erstentwickler	314,-	310,-	
	Farbentwickler	208,-	210,–	
:	Bleichbad	307,-	307,–	
	Bleichfixierbad	325,	310,-	
	Fixierbad	_	_	
SW-Film	Entwickler	301,-	300,-	
	Fixierbad	163,–	200,-	
SW-Pa-	Entwickler	133,-	200,	
pier	Fixierbad	130,-	200,–	
P3 X	Entwickler	820,-	730,-	
	Bleichbad	2 000,—	1 800,-	
	Fixierer	720,–	500,–	

Tab. 4.12-1: Kosten von Fotochemikalien

# Maßnahmen zur Vermeidung, Verringerung und Verwertung fotochemischer Abfälle und Abwässer

#### 5.1 Allgemeine Maßnahmen

Diese Maßnahmen sind nicht nur als einfache Möglichkeiten zur Abfallreduzierung zu betrachten. Im Rahmen der Prozeß- und Qualitätssicherung sind es wichtige Voraussetzungen für störungsfreie und stabile Fotoprozesse. In den meisten Fotolaboren und Röntgenabteilungen sind diese Maßnahmen bereits realisiert, da die geforderte Qualität des Produktes andernfalls kaum erreicht werden kann. Da sie i. a. allerdings auch wichtige Bedingungen für weiterführende Maßnahmen zur Abfallreduzierung sind, sollen sie einleitend vorgestellt werden.

#### 5.1.1 Einhaltung vorgegebener Prozeßparameter

Fotochemische Bäder werden durch Zufuhr von Regeneratlösung kontinuierlich erneuert. Je nach Verhältnis der Zuflußrate zum Tankvolumen (mittlere Durchlaufzeit der Fotosubstanz im Bad) sowie baulichen Gegebenheiten der Entwicklungsmaschine erfolgt so in wenigen Stunden bis zu einigen (selten mehr als zwei) Wochen ein kompletter Austausch des Badinhalts.

Die für die einzelnen Prozesse vom Hersteller zusammengestellten Substanzen sind mittlerweile auf die wichtigsten Prozeßspezifikationen (wie Durchsatz und eingesetztes Fotomaterial) abgestimmt. Eine Konstanz der chemischen Zusammensetzung des Bades bei minimaler Regeneratquote erfordert allerdings, die vom Fotochemiehersteller gemachten Vorgaben hinsichtlich

- pH-Wert,
- spez. Gewicht,
- Temperatur und
- Durchlaufzeit des Papiers oder Films in den Bädern

einzuhalten. Diese können durch Zugabe von Wasser und Säuren oder Laugen bzw. durch Heizung oder Kühlung der Bäder korrigiert werden.

Es kann allerdings durchaus auch passieren, daß durch falsche Prozeßführung oder zu lange Durchlaufzeiten (Turnover) die vorgebenen Parameter soweit vom Sollwert abweichen, daß die erforderliche Qualität des erzeugten Bildes nicht erreicht werden kann. Damit kann einhergehen, daß auch die chemische Zusammensetzung des Bades soweit geändert ist, daß eine Korrektur durch Zugabe von Einzelchemikalien nicht mehr möglich ist. Ein derartiges "Umkippen" des Bades macht das Bad komplett unbrauchbar.

Außerdem sind täglich fotografische Teststreifen zu entwickeln, mit denen rechtzeitig Änderungen der chemischen Parameter angezeigt werden. Abweichungen von den Sollwerten der Teststreifen sind oft eindeutig auf Ursachen zurückzuführen, die durch einfache Maßnahmen behoben werden können. Die Analyse erfolgt i. w. nach standardisierten, densitometrischen Meßmethoden. Obwohl dadurch die Prozeßkontrolle keine besonderen Vorkenntnisse verlangt, erfordern die Korrekturmaßnahmen langjährige Erfahrungen und einen sicheren Umgang mit den chemischen Hilfsmitteln. Wie überhaupt ein stabiler, stationärer Prozeß erst mit der Abstimmung aller betriebsspezifi-

schen Parameter (Maschinentyp, Wasserhärte, eingesetzte Filme und Papiere, Durchsatzmengen) mit der jeweiligen Prozeßchemie erfolgen kann. Resultat aller Prozeßparameter, abweichend von den Prozeßspezifikationen, ist auch die jeweilige Verarbeitungszeit des Fotomaterials in den einzelnen Bädern. Von einer einseitigen Variation einzelner Prozeßparameter, z.B. der Temperatur zur Reduzierung der Entwickleroxidation, oder der Verringerung der Verarbeitungszeit zur Reduzierung der Regenerierrate, ist unbedingt abzuraten, da gleichzeitig auch die übrigen Prozeßparameter angepaßt werden müssen.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

<u>Abfall:</u> Durch die Einhaltung der Prozeßparameter können Abfälle, die z.B. durch das "Umkippen" der Bäder oder durch Mehrfacharbeiten wegen unzureichender Bildqualitäten (Reklamationen) entstehen können, vermieden werden. Auch <u>Abwasser</u> kann vermieden werden, und <u>Energie</u> kann eingespart werden.

Abluft: Die Maßnahme ist nicht abluftrelevant.

#### 5.1.2 Verzicht auf einen Bäderwechsel im Rahmen von Wartungen

Trotz der durch den Betrieb der Maschine erfolgenden Erncuerung der chemischen Substanz wird das Bad mitunter komplett neu angesetzt. Ein solcher Wechsel erfolgt z.B. alle drei Monate, wenn die Entwicklermaschine von einem externen Dienstleister – wie dies für die meisten Röntgenabteilungen in Krankenhäusern zutrifft – gewartet wird. Um ein Höchstmaß an Sicherheit gewährleisten zu können, werden das Fixierund Entwicklerbad, meist ohne Anlaß, bei der Wartung komplett abgelassen. Dadurch fallen abhängig vom Durchsatz jährlich 10–20% vermeidbarer Sonderabfälle mehr an, da bei Einhaltung vorgegebener Prozeßspezifikationen die Bäder nicht ersetzt zu werden brauchen. Bei günstigen Serviceleistungen würde eine entsprechend verlängerte Badnutzung wirtschaftlich werden.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Die Maßnahme kann sich auf <u>Abfall</u>, <u>Abwasser</u> und <u>Energie</u> nur positiv auswirken. Bezüglich der Abluft ist die Maßnahme nicht relevant.

#### 5.1.3 Minimierung von Badverschleppungen

#### Mechanisch arbeitende Abstreifer

Weiterhin ist die Stabilität der Prozeßbäder abhängig von der Menge an Verunreinigungen durch Verschleppungen aus vorherigen Prozeßstufen.

Bei Entwicklungsmaschinen ist deshalb auf einwandfrei arbeitende Transport- und Abquetschrollen bzw. der Abstreifer zu achten. Mindestens einmal täglich sollten diese mit Spritzwasser von Anhaftungen befreit werden. Insbesondere vor und nach längeren Stillständen (z. B. am Wochenende) sind die Rollen von den anhaftenden Prozeßflüssigkeiten zu befreien. Durch Oxidation und Eintrocknen entstehen feste Partikel, die sowohl zu Flecken und Kratzern auf dem Fotomaterial führen können, als auch die Verschleppungsrate erhöhen. Insbesondere bei Rollentransportmaschinen mit einer Breite größer als einen Meter, wie sie z. B. bei RA-4-Maschinen üblich ist, können Unwuchtigkeiten der Rollen zu einer unverhältnismäßig hohen Verschleppung führen, da ein einwandfreies Abquetschen nicht mehr erfolgen kann. Rollen mit Längskrümmungen sollten daher unbedingt ausgetauscht bzw. gerichtet werden.

#### Pneumatisch arbeitende Abstreifer

Beim Kauf neuer Entwicklermaschinen sollte darauf geachtet werden, daß zwischen den einzelnen Bädern entweder herkömmliche mechanische Abstreifer oder pneumatische Abstreifvorrichtungen installiert sind. Bei letzteren wird am Fotomaterial anhaftende Flüssigkeit entweder abgesaugt oder mittels Druckluft abgeblasen und ins Bad zurückgeführt. Die mechanische Belastung des Fotomaterials durch die Abstreifvorrichtungen darf andererseits nicht so groß sein, daß es zu einer Beschädigung der Bildoberfläche kommt. Zusätzliche Abstreifer bringen immer ein zusätzliches Kratzerrisiko.

#### Verlängerung der Abtropfzeit

Bei Hängermaschinen ist die Verschleppung abhängig von der Abtropfzeit, die nicht beliebig verlängerbar ist. Die Möglichkeiten der Minimierung von Verschleppungen sind daher kaum vorhanden. Hängermaschinen sollten daher nur für kleine Durchsätze und bei speziellen Anforderungen (z. B. für beschädigte Filme) zum Einsatz kommen.

#### Einbau zusätzlicher Tanks

Bei Vorhandensein mehrerer Tanks für ein Fotobad wäre der Einfluß der Verschleppungen aus vorgeschalteten Bädern bereits im zweiten Bad erheblich reduziert. Die Regenerierrate könnte also erheblich verringert werden. Ein nachträglicher Einbau zusätzlicher Tanks ist allerdings weder bei Hänger- noch bei Rollentransportmaschinen einfach möglich. Dies betrifft sowohl den Einbau zusätzlicher Tanks in der Maschine, als auch die Möglichkeit, die Transportvorrichtung entsprechend zu ändern.

#### Spritzschutzmaßnahmen

Neben ausreichenden Abstreifern sind Spritzschutzvorrichtungen wichtig. Durch die sich teilweise schnell bewegenden Transportvorrichtungen entstehen Spritzer, die in die benachbarten Bäder gelangen können.

Um eine Homogenisierung des Bades sowie einen guten Chemikalienaustausch an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und dem Fotomaterial zu gewährleisten, werden die Bäder teilweise von Inertgas (Stickstoff) durchströmt. Die Bewegungen an der Flüssigkeitsoberfläche führen dann zu Spritzern. Diese können durch entsprechende Maßnahmen bereits in ihrer Entstehung verhindert werden, z. B. durch entsprechend feinverteiltes Durchströmen der Inertgase. Lassen sich Spritzer an ihrer Entstehung nicht verhindern, so kann ihre Verteilung auf andere Bäder durch einfache Abdeckungen verhindert werden.

#### 5.1.4 Oxidationsschutz der Badinhaltsstoffe

Chemische Oxidationsschutzmittel sind Bestandteil vieler Fotobadmixturen, im wesentlichen für Entwickler. Durch einige Prozeßbedingungen sind die Chemikalien allerdings zusätzlichen Oxidationsgefahren ausgesetzt (hierzu gehören alle Maßnahmen mit erhöhtem Bearbeitungsaufwand, z.B. auch ein internes Recycling). Zum Schutz des Entwicklers wird vorzugsweise Stickstoff zur Agitation benutzt, wodurch gleichzeitig ein Oxidationsschutz gewährleistet ist.

### 5.1.5 Vergleich der allgemeinen Maßnahmen zur Vermeidung fotochemischer Abfälle

In der Tabelle 5.1-1 sind die verschiedenen allgemeinen Maßnahmen noch einmal vergleichend nebeneinander aufgeführt.

	Einhaltung vorgegebener Parameter	Verzicht auf Bäderwechsel bei Wartung	Vermeidung von Ver- schleppungen	Oxidations- schutz der Bad- inhaltsstoffe
Verfahren	Regelung von:  pH-Wert spez. Gewicht Temperatur Durchlaufzeit	kompletter Badaustausch	mechanische und pneumati- sche Abstreifer Erhöhung der Abtropfzeit zusätzliche Tanks Spritzschutz- maßnahmen	Zugabe von Oxidations- schutzmitteln
Vermeidungs- potential		Vermeidung von 10 bis 20% Abfall	Verminderung von Abwasser- belastungen	Verminderung von Abfall

Tab. 5.1-1: Vergleich der allgemeinen Maßnahmen zur Vermeidung fotochemischer Abfälle

#### 5.2 Entsilberung

Für die Entfernung und Rückgewinnung des Silbers wurden in der Vergangenheit wegen des (früheren) hohen Preises für Silber mit Abstand die meisten Aktivitäten entwickelt. Die Entsilberung hat auch trotz des derzeit relativ niedrigen Silberpreises von ca. 240 DM/kg (Stand September 1995) immer noch große Bedeutung behalten.

Aus der Abbildung 5.2-1 ist die Entwicklung des Silberpreises seit 1970 ersichtlich [34].

Silber reichert sich in größeren Konzentrationen in Fixierbädern und Bleichfixierbädern an, da das Silberhalogenid beim Fixieren der Filme und Fotopapiere in Lösung geht. Daneben ist es in kleineren Konzentrationen im Waschwasser enthalten. Entwicklerbäder können sehr kleine Silbermengen, verursacht durch Filmabrieb, enthalten. Silber kann ebenfalls durch unsaubere Arbeitsweise in gebrauchte Entwicklerbäder gelangen, beispielsweise durch Einfüllen des gebrauchten Entwicklers in einen Kanister, der vorher gebrauchte Fixierbäder enthalten hat und nicht gespült worden ist.

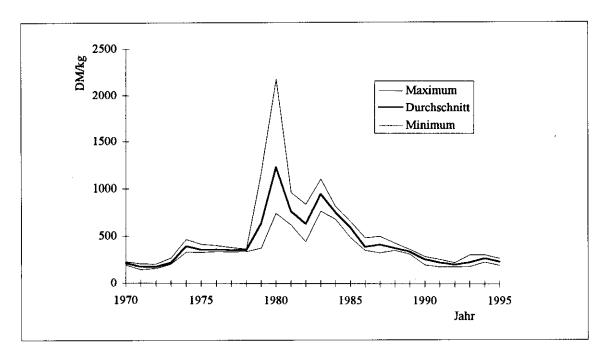


Abb. 5.2-1: Entwicklung des Silberpreises seit 1970 [34]

Gebräuchliche Fixierbäder bestehen hauptsächlich aus einer Ammonium- oder Natriumthiosulfat-Lösung. Bleichfixierbäder enthalten neben dem Thiosulfat auch noch Eisen-EDTA. Der maximale Silbergehalt der Fixierbäder wird in der Literatur mit 12 g/l [3] und 15 g/l [4] unterschiedlich angegeben. Üblicherweise liegt der Silbergehalt zwischen 2 und 5 g/l [3].

Da die fixierten Bilder nach dem Fixieren noch gewässert werden müssen, fallen hier schwach silberhaltige Waschwässer an, deren Silbergehalt zwischen 5 und 500 mg Silber/l liegt [3]. In der Tabelle 5.2-1 sind die Silbergehalte der verschiedenen Bäder noch einmal aufgeführt.

Badart	Minimum – Maximum	Durchschnitt	Quelle
Fixierbäder	0,5-20 g/l	2-5 g/l	[2, 3, 39]
Schnellfixierbäder		5 g/l	[1]
Repro	3-20 g/l		[1, 39]
Röntgen	2-15 g/l		[1]
Bleichfixierbäder	5-8 g/l	6 g/l	[1, 37]
Bleichbäder	bis zu einigen 100 mg/l		[2]
Entwickler	max. 0,01 g/l		[2]
Stabilisierbäder aus Minilabs		4 g/l	
Waschwasser	0,005–0,5 g/l abhängig vom Wässerungsverfahren		[2]

Tab. 5.2-1: Silbergehalte verbrauchter Fotobäder

Zur Rückgewinnung bzw. Entfernung des Silbers aus den o.g. Bädern bzw. dem Waschwasser gibt es verschiedene Methoden, die zum Teil auch miteinander kombiniert werden:

#### Elektrolyse

Die Elektrolyse ist das verbreitetste Verfahren der Entsilberung. Es zeichnet sich aus durch einen geringen Betriebsaufwand bei relativ hohen Investitionskosten. Aufgrund der geringen Betriebskosten (bezogen auf die abgeschiedene Silbermenge) eignet es sich besonders für die Entsilberung konzentrierter ( $C_{Ag}$  größer 1 g/l) Silberlösungen wie beispielsweise Fixier- und Bleichfixierbäder. Grundsätzlich können aber auch Lösungen mit Konzentrationen von weniger als 10 mg/l entsilbert werden. Angewendet wird die Elektrolyse sowohl in Fachlaboren mittlerer Größe zur On-line-Entsilberung als auch bei Entsorgern zur Entsilberung von mehreren Kubikmetern aufzubereitender fotografischer Abfälle täglich. Für eine On-line-Entsilberung von Fixierlösungen rechnet sich eine Elektrolyseanlage erst ab einem Durchsatz von 1 200 l Fixierer pro Jahr.

#### Ionenaustausch

Ionenaustauscheranlagen eignen sich besonders zur Entsilberung von Lösungen mit geringen Konzentrationen. Die Investition rechnet sich nur dann, wenn besonders niedrige Silberendkonzentrationen (z. B. im Abwasser) verlangt werden. Die Betriebskosten sind wesentlich von der Silberkonzentration der zu reinigenden Lösung abhängig, da die Ionentauscher nur mit einer begrenzten Menge Silbers beaufschlagt werden können. Ist ihre Kapazität erschöpft, müssen sie mit Waschlösungen regeneriert werden. Dies kann sowohl betriebsintern als auch -extern erfolgen. Zur Abwasserentsilberung werden sie in mittleren bis großen Fachlaboren eingesetzt.

#### Zementation

Die Zementation wird hauptsächlich zur Entsilberung kleinerer Fixierbadmengen eingesetzt. Die Besonderheit des Verfahrens besteht darin, daß mit der Abscheidung des Silbers zweiwertiges Eisen in Lösung geht. Diese Anreicherung mit Eisenionen ist bei Bleichfixierern erwünscht, da die zusätzlichen Eisenionen die Bleichwirkung erhöhen. Für eine On-line-Entsilberung von Fixierbädern wird es nur selten eingesetzt, da das Verfahren hinsichtlich Betriebskosten und Wartungsaufwand gegenüber der Elektrolyse ungünstiger ist. Die Zementation wird nur im Fotolabor, nicht bei Entsorgern eingesetzt.

#### **Fällung**

Fällungsverfahren zeichnen sich durch geringe Kosten sowohl für die Investitionen als auch für die Einsatzstoffe aus. Der Wartungsaufwand ist relativ hoch. Im allgemeinen wird die Fällung nur als diskontinuierliches Verfahren betrieben. In der Praxis wird die Fällung insbesondere zur Restentsilberung bereits vorentsilberter Lösungen bei Entsorgern eingesetzt.

Die einzelnen Verfahren werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben, wobei ihre Vor- und Nachteile sowie ihre Grenzen detailliert aufgezeigt werden. Dabei wird unterschieden zwischen betriebsinternen und betriebsexternen Entsilberungsverfahren.

#### 5.2.1 Betriebsinterne Entsilberungsverfahren

#### 5.2.1.1 Elektrolyse

#### Grundlagen

Wenn man in eine wäßrige Lösung, die Anionen (negative Ionen) und Kationen (positive Ionen) enthält, zwei Elektroden eintaucht und zwischen diesen Elektroden eine Spannung anlegt, wandern die Anionen zur positiven Elektrode (Anode) und die Kationen zur negativen Elektrode (Kathode). Wenn es sich bei den Kationen um Metallionen, also z.B. um einfach positiv geladene Silberionen handelt, und wenn die Spannung einen bestimmten Wert überschreitet, nehmen die Kationen von der negativen Elektrode ein Elektron auf und scheiden sich als Metall an der Elektrode ab. Diese Reaktion läuft im Falle von Silber nach der folgenden Gleichung ab:

$$Ag' + e \rightarrow Ag$$

In gebrauchten Fixierbädern liegt Silber in gelöster Form vor, aber nicht als einfaches Silberion (Ag $^{+}$ ), sondern überwiegend in Form eines Dithiosulfatokomplexes (Ag $[(S_2O_3)_2]^{-}$ ). Dieser Dithiosulfatokomplex steht mit Silberionen im Gleichgewicht, d. h. es liegt ständig eine gewisse Menge an Silberionen vor:

$$Ag[(S_2O_3)_2] - \leftrightarrow Ag^+ + 2 S_2O_3^-$$

Da sich gemäß diesem Dissoziationsgleichgewicht ständig Silberionen nachbilden, sobald der Lösung welche entzogen werden, kann Silber elektrolytisch abgeschieden werden.

Bei Spannungen bis zu 1,3 V ist das abgeschiedene Silber glänzend weiß und die Stromausbeute ist 100 %, d. h. die Silberabscheidung ist der einzige an der Kathode ablaufende Vorgang, und es finden keine Nebenreaktionen statt. Voraussetzung hierfür ist neben der Spannung auch eine ausreichend hohe Silberkonzentration im Fixierbad. Diese liegt bei etwa 1 g/l [5], es werden aber auch kleinere Werte angegeben (0,2-0,3 g/l [2]).

Soll bei kleineren Konzentrationen Silber abgeschieden werden, muß die Spannung erhöht werden. Ab 1,5 V erscheint das abgeschiedene Silber grau, denn neben Silber scheiden sich auch geringe Mengen Silbersulfid ab. Das Sulfid entsteht aus einer Zersetzung der ebenfalls im Fixierbad vorhandenen Thiosulfationen in Sulfid (S<sup>-</sup>) und Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) gemäß folgender Gleichung:

$$S_2O_3^- + 2 e^- \rightarrow SO_3^- + S$$

In der Abbildung 5.2-2 sind die Vorgänge noch einmal verdeutlicht.

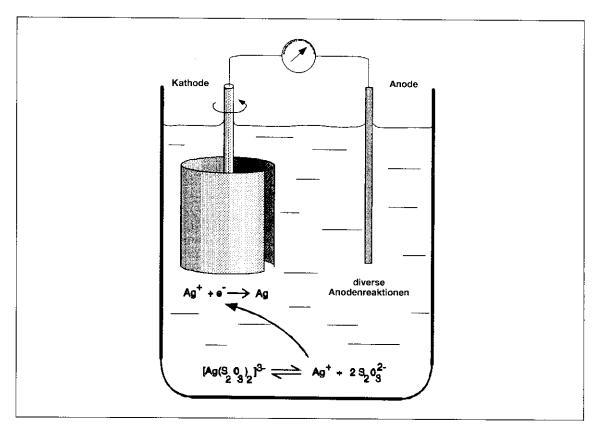


Abb. 5.2-2: Vorgänge bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber aus Fixierbädern (Prinzipskizze)

Ab 1,8 V fällt neben dem Silber auch schwarzes Silbersulfid aus. Bei Einsetzen der Nebenreaktionen ist die Stromausbeute nicht mehr 100%. Der optimale pH-Wert für die elektrolytische Entsilberung wird mit 4,5 angegeben, d. h. die elektrolytische Entsilberung funktioniert am besten im schwach sauren Bereich [7].

An der Anode finden natürlich auch Reaktionen statt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Dabei entstehen u. a. Sulfat  $(SO_4^-)$  und Tetrathionat  $(S_4O_6^-)$ .

Bleichfixierbäder können ebenfalls, allerdings bei hohen Stromdichten, elektrolytisch entsilbert werden. Das Silber scheidet sich hierbei in den gleichen Reaktionen ab wie bei der Fixierbadentsilberung, wird vom Ammonium-Eisen-EDTA aber teilweise wieder in Lösung gebracht.

Waschwasser kann ebenfalls elektrolytisch entsilbert werden. Dazu braucht man allerdings spezielle Elektrodenanordnungen, die in einem der folgenden Abschnitte näher beschrieben werden.

Bei einer Elektrolyse zur Silberrückgewinnung sind grundsätzlich zwei Vorgehensweisen möglich. Sie unterscheiden sich in der Wahl der Elektrolysebedingungen wie Stromstärke und Spannung, aber auch in der Art der entstehenden Produkte und im Restsilbergehalt [5]. Bei den verwendeten Kathoden handelt es sich um Spezialkathoden mit großer Oberfläche. Der Abstand zwischen Anode und Kathode wird möglichst klein gehalten.

Elektrolyse mit anschließender Auffrischung und Kreislaufführung (On-line-Entsilberung)

Man kann die Elektrolysebedingungen (Spannung, evtl. getrennte Elektrodenräume) von Fixierbädern und Bleichfixierbädern so einstellen, daß die Zersetzung der Thiosulfationen und damit die Bildung von Silbersulfid, das das Fixierbad unbrauchbar macht, vermieden wird. In diesem Fall ist es möglich, die entsilberten Bäder durch Zugabe frischer Chemikalien zu regenerieren und wiederzuverwenden. Diese Art der Entsilberung wird hauptsächlich bei den mittleren und großen Fotofinishern angewendet. Wenn wiederaufgefrischt werden soll, dürfen auf keinen Fall verschiedenartige Bäder miteinander vermischt werden (z. B. Fixierer und Entwickler).

Es ist aber im Einzelfall möglich, gleiche Bäder aus unterschiedlichen Prozessen miteinander zu vermischen (z.B. Fixierbäder eines Finishers aus mehreren Prozessen). Dies wird z.T. bei Großfinishern praktiziert. Diese Entsilberung wird allerdings nicht "On-Line", sondern chargenweise durchgeführt, d. h. die Fixierbäder aus mehreren Prozessen werden gesammelt, bis eine ausreichende Menge vorhanden ist, dann elektrolytisch entsilbert und wiederaufgefrischt.

Bei Kreislaufführung wird ein Restsilbergehalt von etwa 500 mg/l erreicht [2]. Als Kathoden werden z.B. Platten aus Edelstahl mit hoher Elektrolytanströmung oder rotierende Edelstahlzylinder verwendet [5]. Mit diesen können Restsilbergehalte zwischen 0,3 und 0,7 g/l erreicht werden [7]. Ein Vertreiber solcher Kathoden gibt einen Restsilbergehalt von 1 g/l an, wenn regeneriert werden soll [7]. Es können mit konventionellen Zellen keine niedrigeren Restsilbergehalte erreicht werden, weil, wie oben schon erwähnt, bei höheren Stromdichten Silbersulfid ausfällt, wodurch das Fixierbad unbrauchbar gemacht wird und daher nicht wiederverwendet werden kann. Eine Ausnahme stellt die Elektrolyse in einer geteilten Zelle mit Metallschaumkathode dar, mit der, wegen der geringeren Stromdichte, auch niedrigere Werte ohne Sulfidbildung erreicht werden können. Je kleiner der Restsilbergehalt ist, desto geringer ist auch die Belastung der nachgeschalteten Wässerungen.

Eine On-line-Entsilberung von Bleichfixierbädern oder Bleichbädern, d. h. eine elektrolytische Entsilberung dieser Bäder bei gleichzeitiger Kreislaufführung, ist zur Zeit noch nicht Stand der Technik [2].

#### Kosten

Eine automatische Plattenelektrolyse zur Entsilberung von Fixierbädern, die anschließend wieder regeneriert werden, kostet für Durchsätze von über 10 000 1 Fixierbad pro Jahr 28 000 DM (Restsilbergehalt 200 bis 300 mg/l). Für Betriebe mit geringerem Fixierbadaufkommen (ab etwa 1 200 1 Fixierbad pro Jahr) liegen die Anlagenkosten in der Größenordnung von 7 000 und 10 000 DM.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Die Bewertung der Umweltauswirkungen ist dem Kapitel 5.3.3 zu entnehmen, da die On-Line-Entsilberung nur im Zusammenhang mit einer Kreislaufführung der Bäder interessant ist.

Das abgeschiedene Silber wird in einer Scheideanstalt wiederaufbereitet. Das zurückgewonnene Silber kann wie Neumaterial eingesetzt werden.

#### Elektrolytische Waschwasserentsilberung

Auch das Waschwasser kann elektrolytisch entsilbert werden, allerdings sind die Konzentrationen des Silbers im Waschwasser so klein (Ausnahme: Low-flow-Wässerung), daß spezielle Elektrolyseapparaturen erforderlich sind. Man verwendet z. B. die Methode der Festbettelektrolyse, die auch zur Restentsilberung von Fixierbädern genutzt werden kann. Wegen der geringen Silbergehalte des Waschwassers (5 bis 500 mg/l) wird die Waschwasserentsilberung meistens als Abwasserbehandlung angesehen.

Bei einer Festbettelektrolyse besteht die Kathode aus einer Schüttung von elektrisch leitfähigen Teilchen, z.B. Grafitkügelchen. Die zu entsilbernde Flüssigkeit wird durch diese Schüttung hindurchgepumpt. Dabei kann, bedingt durch die große Oberfläche und die hohe Turbulenz, eine Restsilberkonzentration von etwa 1 mg/l oder kleiner erzielt werden [2].

Ebenfalls zur Festbettelektrolyse wird eine Apparatur verwendet, bei der Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt sind. Als Elektrolyt im Anodenraum (Anolyt) dient Wasser, Anodenmaterial ist veredeltes Titan. Das zu entsilbernde Waschwasser wird als Katholyt in den Kathodenraum gebracht. Die Kathode ist aus Edelstahl. Zur Silberabscheidung ist sie mit einem auswechselbaren Metallschaum belegt. Durch die große Oberfläche dieses Metallschaumes erzielt man eine hohe Stromausbeute und erreicht Silberendkonzentrationen unter 1 mg/l [2, 8, 9].

#### Kosten

Es liegen keine Angaben zu den Kosten der elektrolytischen Waschwasserentsilberung vor.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Bei der Festbettelektrolyse fallen mit Silber beladene Grafitkügelchen an. Bei der Elektrolyse mit Metallschaumkathoden entsteht mit Silber belegter Metallschaum. Beides kann in metallurgischen Prozessen, z.B. bei Scheideanstalten, aufgearbeitet werden. Das zurückgewonnene Silber kann wie Neumaterial eingesetzt werden.

Abwasser: Die elektrolytische Waschwasserentsilberung führt zu einer Verminderung der Silberfracht im Abwasser.

Abluft: Die elektrolytische Waschwasserentsilberung ist beim Anlagenbetreiber nicht abluftrelevant.

Energie: Die elektrolytische Waschwasserentsilberung ist wegen des geringen Silbergehalts und der damit verbundenen schlechten Stromausbeute mit einem erhöhten Energieaufwand (elektrischer Strom) verbunden, was auch die Energieeinsparung bei der Neusilbererzeugung nicht kompensiert werden kann.

#### 5.2.1.2 Ionenaustauscher

#### Grundlagen

Ionenaustauscher in der Fotografie bestehen aus einem organischen Styrolpolymer-Netzwerk mit zahlreichen sogenannten funktionellen Gruppen, wie z.B. Lewatit und Amberlite. Es gibt stark und schwach saure Ionenaustauscher für den Kationenaustausch sowie stark und schwach basische Ionenaustauscher für den Anionenaustausch. Saure Ionenaustauscher enthalten als funktionelle Gruppen z.B. Sulfonsäure-Gruppen (stark sauer) oder Carboxyl-Gruppen (schwach sauer), basische Ionenaustauscher enthalten z.B. Amino-Gruppen oder quarternäre Ammoniumgruppen (beide stark basisch).

Wenn man die Ionenaustauscherharze in Wasser quellen läßt, bilden sich an den funktionellen Gruppen in basischen Ionenaustauschern Hydroxyl-Ionen, in sauren Ionenaustauschern Wasserstoff-Ionen [18, 19, 20, 13].

Läßt man eine ionenhaltige wäßrige Lösung durch einen basischen, also einen Anionenaustauscher strömen, bleiben die in der Lösung vorhandenen Anionen im Austauscher, während Hydroxyl-Ionen vom Austauscher an die Lösung abgegeben werden. Bei sauren, also kationischen Austauschern funktioniert der Austauschvorgang analog: Kationen aus der Lösung bleiben im Austauscher, Wasserstoff-Ionen gehen über in die Lösung. Man kann also gezielt Ionen aus einer Lösung gegen andere austauschen.

Ein einfaches Beispiel hierzu ist die Entsalzung von Wasser: Schaltet man einen anionischen und einen kationischen Austauscher hintereinander, werden die Kationen wie z.B. Natrium und Calcium gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht und die Anionen wie z.B. Chlorid gegen Hydroxyl-Ionen. Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen reagieren anschließend zu Wasser.

Es müssen natürlich nicht immer Wasserstoff-Ionen oder Hydroxyl-Ionen sein, die ausgetauscht werden. So sind z.B. Kationenaustauscher, die Natriumionen abgeben, sehr verbreitet, ebenso Anionenaustauscher, die Chloridionen abgeben.

Sind fast alle an die funktionellen Gruppen gebundenen Ionen durch andere ersetzt, ist der Ionenaustauscher erschöpft, d. h. bei weiterer Zugabe von zu reinigender Lösung passieren immer mehr der zu entfernenden Ionen den Austauscher. Die Aufnahmekapazität eines Ionenaustauschers richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen funktionellen Gruppen. Diese wird in mol/g oder in mol/ml Harz angegeben. Um einen einwandfreien Austausch zu gewährleisten, darf die Durchlaufgeschwindigkeit nicht zu groß sein. Diese ist von der Korngröße des Harzes, der Packungsdichte und noch von einigen anderen Faktoren abhängig [13].

Erschöpfte Ionenaustauscher können regeneriert werden, indem man 2- bis 10prozentige Säuren, Laugen oder andere Salzlösungen durch sie hindurchströmen läßt [44].

#### Entsilberung mit Ionenaustauschern

Ionenaustauscher können nur dann zur Entsilberung eingesetzt werden, wenn die Silberkonzentration in der zu entsilbernden Lösung nicht zu groß ist. Sie eignen sich daher vor allem für die Waschwasserentsilberung. Für die Restentsilberung von z.B. elektrolytisch vorentsilberten Fixierbädern haben sich die Ionentauscher nicht bewährt [4]. Da Ionenaustauscher sehr anfällig für Verunreinigungen sind, können sie auch nicht für Entwickler/Fixierbadgemische eingesetzt werden.

Ionenaustauscher werden zur Entsilberung von Schlußwässerungen eingesetzt, wenn eine Kreislaufführung des Wassers beabsichtigt ist, aber auch, wenn die Schlußwässerungen ins Abwasser eingeleitet werden sollen.

Zur Entsilberung von fotografischen Spülwässern werden üblicherweise starkbasische Anionenaustauscher mit Harzgerüst eingesetzt, die den anionischen Silberdithiosulfatokomplex gegen Chloridionen austauschen. Dies geschieht nach der folgenden Reaktionsgleichung [14]:

$$3 [R]^+Cl + [Ag(S_2O_3)_2]^- \rightarrow [R]^+_3[Ag(S_2O_3)_2]^- + 3 Cl^-$$

Das Prinzip der Entsilberung mittels Ionenaustauscher ist in der Abbildung 5.2-3 schematisch dargestellt.

Der Ionenaustauscher kann durch Spülen mit einer konzentrierten Thiosulfatlösung (z.B. Fixierbad) oder Chloridlösung wieder regeneriert werden (Eluierung). Das Silber ist im Eluat gegenüber dem Waschwasser oder dem vorentsilberten Fixierbad angereichert und kann anschließend durch Elektrolyse zurückgewonnen werden.

Mit dem Ionenaustausch kann das Waschwasser bis auf sehr geringe Restsilbergehalte unter 1 mg/l entsilbert werden [15]. Problematisch ist allerdings, daß in der Praxis die erreichbaren Silberkonzentrationen stark streuen. Abhängig von der Harzmenge, dem Beladezustand und der Wasserdurchflußmenge lassen sich Silberkonzentrationen von 1 bis 2 mg/l erreichen [2]. Ebenso wichtig wie die erreichbaren Grenzwerte ist die Betriebssicherheit der Anlagen. Trotz der großen Preisspannen für einzelne Ausführungen von 10 000–130 000 DM und mehr zeichnen sich die teueren Anlagen nicht immer durch eine höhere Betriebssicherheit aus.

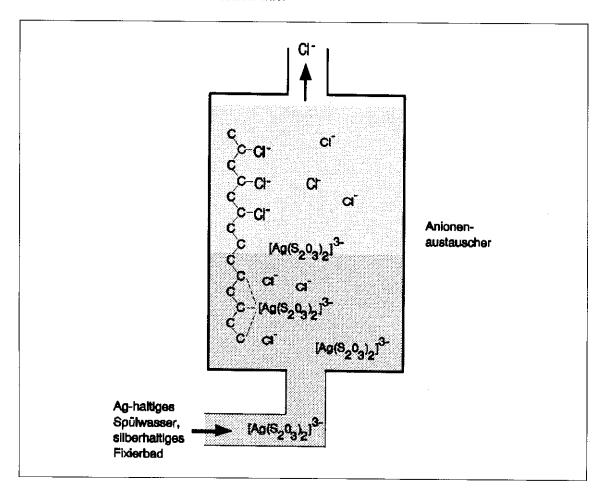


Abb. 5.2-3: Entsilberung durch Ionenaustauscher

Als Grund für die starke Streuung wird im allgemeinen der Zerfall des Thiosulfat-Anions bei gleichzeitiger Bildung von Silbersulfid angenommen. Der Zerfall kann bei zu niedrigem pH-Wert, zu geringer Sulfitkonzentration und bei Algenwachstum auftreten. Wenn sich das Silbersulfid bereits vor dem Ionenaustauscher gebildet hat, kann es vom Harz nicht absorbiert werden, bildet es sich nach der Absorption des Silberthiosulfatkomplexes an das Austauscherharz, kann es nicht mehr eluiert werden [2]. Diesen Effekt nutzt man bei der Methode der In-situ-Präzipitation aus, bei der das adsorbierte Silberthiosulfat gezielt durch Behandlung mit 2 %iger Schwefelsäure auf dem Harz fixiert wird. Dieses wird verbrannt, wenn es erschöpft ist. Mit dieser Methode können geringere Restsilberkonzentrationen im Waschwasser erreicht werden, sie ist aber sehr teuer, da ständig neues Harz gekauft werden muß (Preise siehe nächste Seite). Ein Anwender der In-situ-Präzipitation ist den Autoren nicht bekannt.

Die Entsilberung mittels Ionenaustauscher ist zwar einfach und unkompliziert durchzuführen, wird aber problematisch, wenn andere Substanzen mit großer Affinität zum Ionenaustauscher gegenwärtig sind. Beispiele sind Cyanoferrat- oder Dichromatanionen.

Die Waschwasserentsilberung mit Ionentauschern wird ausschließlich betriebsintern durchgeführt.

#### Kosten

Der Anschaffungspreis für eine Ionenaustauscheranlage zur Waschwasserentsilberung beläuft sich je nach Anlagengröße, also Säulenvolumen und Säulenzahl, zwischen 10 000 und 130 000 DM. Diese vollautomatisch arbeitenden Anlagen sind für Durchsätze von mehreren tausend Litern pro Stunde ausgelegt. Es gibt auch halbautomatische Anlagen für kleinere Kreislaufmengen ab 10 000 DM, die hinsichtlich ihrer Betriebssicherheit aber nicht mit den Großanlagen verglichen werden können.

Die Betriebskosten setzen sich hauptsächlich aus den Harzkosten und den Kosten für das Regeneriermittel zusammen. Stark basische Austauscherharze kosten je nach Art (gelförmig oder makroporös) und Abnahmemenge 13,– bis 20,– DM/l. Dazu kommt noch das sogenannte Inertmaterial, das etwa 9,– DM/l kostet. Für eine Ionenaustauscheranlage zur Waschwasserentsilberung mit einem Durchsatz von 4 000 l Wasser pro Stunde, bestehend aus zwei Säulen mit Batchvolumina von je 350 l, braucht man beispielsweise 700 l Austauscherharz und 75 l Inertmaterial. Die Kosten für eine Harzfüllung betragen dann etwa 10 000 DM. Das Harz muß (je nach Durchsatz) einmal bis zweimal pro Jahr ausgetauscht werden.

Für die Regenerierung des voll beladenen Harzes kann z.B. eine Lösung von Ammoniumthiosulfat (200 g/l) und Natriumchlorid (10 g/l) in Wasser gebraucht werden. Nimmt man für die Regeneriermittelmenge das fünffache Batchvolumen an, so benötigt man 1750 l Lösung. Der Preis für die eingesetzten Chemikalien beträgt zwischen 600 und 700 DM. Die Regenerationslösung muß ständig ergänzt werden. Die gesamte Menge ist nach etwa 1½ bis 2 Jahren ausgetauscht.

Dazu kommen noch Kosten für die Säulenreinigung (Salzsäure, etwa 4 mal pro Jahr), Stromkosten, Elektrolysekosten für die Entsilberung des Regeneriermittels, Entsorgungskosten für Harze und Reinigungslösung, Personalkosten u.a.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Waschwasserentsilberung durch Ionenaustauscher führt unter bestimmten Umständen zu einer Erhöhung des Abfallaufkommens. Zum einen können Abfälle entstehen, wenn das Ionenaustauscherharz ausgewechselt werden muß. Bei allen befragten Betrieben wird allerdings schon seit mehreren Jahren mit derselben Harzfüllung gearbeitet. Die bei der Regenerierung des Ionenaustauschers anfallenden silberhaltigen Chlorid- oder Thiosulfatlösungen müssen, zumindest in kleineren Betrieben, die nicht selbst über eine Elektrolyseanlage verfügen, anschließend entsorgt werden. In Betrieben, die die Lösungen selbst elektrolytisch entsilbern, entstehen keine Abfälle bei der Regenerierung. Wenn Kartuschen verwendet werden, entsteht zusätzlicher Abfall. Die Menge entspricht genau der dem Abwasser entzogenen Schadstoffmenge. Die Kartuschen können wiederverwertet werden.

Abwasser: Bei der Kreislaufführung des Waschwassers mit Hilfe eines Ionenaustauschers kann sowohl die Silberfracht im Abwasser als auch die insgesamt anfallende Abwassermenge und der Frischwasserverbrauch verringert werden. Die Entsilberung mit anschließender Einleitung der entsilberten Schlußwässerung führt nur zu einer Verminderung der Silberfracht im Abwasser.

Abluft: Die Waschwasserentsilberung mittels Ionenaustauscher ist nicht abluftrelevant.

Energie: Die Waschwasserentsilberung mittels Ionenaustauscher bedeutet für den Anwender einen zusätzlichen Energieaufwand. Andererseits wird Energie für die Neusilbergewinnung eingespart.

#### 5.2.1.3 Zementation

#### Grundlagen

Das Verfahren der Zementation beruht auf dem Prinzip, daß ein unedles Metall, wenn es mit einer Lösung eines edleren Metalles in Kontakt kommt, dieses zum Metall reduziert und dabei selbst in äquivalenter Menge in Lösung geht. Darüber, ob ein bestimmtes Metall edler ist als ein anderes, gibt die sogenannte Spannungsreihe der Elemente Auskunft. Ein stark vereinfachter Auszug ist im folgenden dargestellt [16]:

$$Au > Ag > Cu > Pb > Ni > Cd > Fe > Zn > Al > Mg$$

Alle Metalle, die links von Silber stehen, sind edler als dieses und würden daher von Silber zum Metall reduziert, während Silber in Lösung geht. Von den in der obigen Liste aufgeführten ist nur Gold edler. Alle Metalle, die rechts von Silber stehen, sind unedler und lösen sich daher im Kontakt mit einer silberhaltigen Lösung auf, während Silber sich abscheidet.

In der Praxis wählt man Metalle, die möglichst weit rechts in der obigen Skala stehen und deren Preis möglichst gering ist. Aus Gründen des Umweltschutzes dürfen die in Lösung gehenden Metalle selbst keine Umweltgefährdung darstellen oder müssen zumindest gut entfernbar (fällbar) sein. Geeignet sind Aluminium (Al), Zink (Zn) und Eisen (Fe).

Praktisch wird fast ausschließlich Eisen in Form von Stahlwolle oder Eisenspänen eingesetzt. Es geht nach der folgenden Reaktionsgleichung in Lösung:

$$2 \text{ Ag}^+ + \text{Fe } 2 \text{ Ag} + \text{Fe}^{++}$$

Pro kg Silber gehen etwa 216 g Eisen in Lösung [5]. Der optimale pH-Wert für die Zementation mit Stahlwolle liegt zwischen 4,5 und 5,5, also im schwach sauren Bereich [24].

Das Verfahren eignet sich besonders zur Entsilberung von Bleichfixierbädern, da hier die Zufuhr von Eisenionen sogar gewünscht ist. Daneben wird die Zementation auch zur Entsilberung kleinerer Fixierbadmengen aus Röntgenentwicklungsmaschinen, kleineren Fotolabors oder Minilabs eingesetzt, außerdem zur Entsilberung von Waschwässern. Die Anwendung erfolgt direkt bei den Fotofinishern oder am Standort des Minilabs. Entsorgungs- oder Verwertungsbetriebe, die eine Zementation anwenden, sind im Verlauf der Erstellung des Gutachtens nicht bekannt geworden.

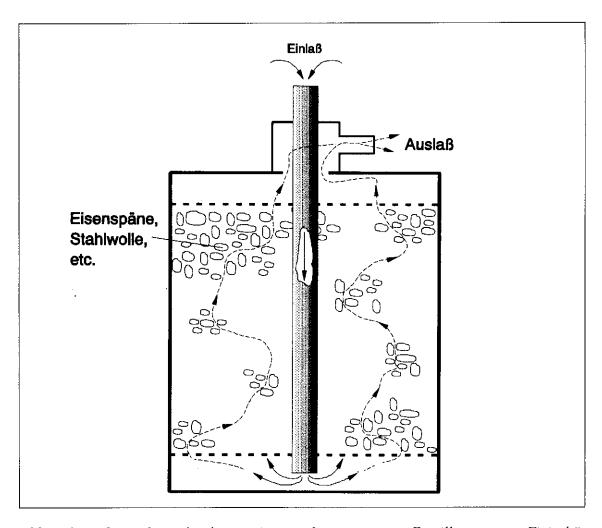


Abb: 5.2-4: Querschnitt durch eine Austauscherpatrone zur Entsilberung von Fixierbädern mittels Zementation

Im Handel sind Austauscherpatronen (Cartridges) erhältlich, die im wesentlichen aus einem mit Stahlwolle gefüllten Behälter mit einem Volumen von etwa 20 1 bestehen. Dieser ist mit einem Zulauf und einem Ablauf versehen und kann direkt an den Fixierbadauslaß der Entwicklungsmaschine oder den Sammelbehälter für gebrauchte Fixierbäder angeschlossen werden. In der Abbildung 5.2-4 ist ein Querschnitt durch eine Austauscherpatrone zu sehen. Neben den Austauscherpatronen sind auch mit Stahlwolle gefüllte Eimer oder Fässer, deren Volumen auch mehr als 20 1 betragen kann, im Einsatz.

Da die Stahlwolle während der Entsilberung in Lösung geht, ist die Abscheidereinheit nach einiger Zeit erschöpft und muß dann ausgetauscht werden. Es empfiehlt sich daher, zwei oder drei Einheiten als Kaskade hintereinander zu schalten. Ist die erste erschöpft, rückt die zweite an ihre Stelle, und eine frische Einheit wird nachgeschaltet [1, 17, 18].

Nur unter optimalen Bedingungen, d. h. bei der Entsilberung von nicht zu konzentrierten Lösungen, wie z. B. Spülwasser oder bei der Restentsilberung von bereits elektrolytisch vorentsilberten Fixierbädern, sind bei Einsatz größerer Austauschfässer mit der Zementation Restsilberkonzentrationen von unter 1 mg/l erreichbar. Für die Entsilberung von Fixierbädern mit zwei hintereinandergeschalteten Entsilberungspatronen kann ein Restsilbergehalt von etwa 10 mg/l erreicht werden. Bei nahezu erschöpften Entsilberungspatronen kann dieser Wert leicht bis auf 40 bis 100 mg/l ansteigen [23, 24]. Da solche Fixierbäder aber sowieso noch entsorgt werden müssen, ist dieser Wert nicht von Bedeutung.

#### Kosten

Über die Höhe der Kosten der Zementation können keine genauen Angaben gemacht werden, da keiner der im Rahmen dieses Gutachtens befragten Betriebe die Zementation anwendet. In einer österreichischen Studie werden für Stahlwolle-Cartridges mit einer Durchflußrate von 200 bis 1000 ml/min Preise von etwa 300,– DM angegeben. Eine Nachfüllung kostet etwa 120,– DM [1].

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Es soll hier nur die Entsilberung von Bleichfixierbädern mit anschließender Kreislaufführung betrachtet werden, da die Entsilberung von Fixierbädern oder Waschwässern mittels Zementation kaum praktische Bedeutung haben.

Abfall: Die Zementation ist einerseits mit einem erhöhten Abfallaufkommen verbunden, da mit Silber belegte Stahlwolle anfällt. Diese kann allerdings wiederverwertet werden. Andererseits führt die Zementation, wenn sie im Zuge einer Kreislaufführung von Bleichfixierbädern eingesetzt wird, zu einem erheblich verringerten Abfallaufkommen.

<u>Abwasser</u>: Die Zementation im Zuge einer Kreislaufführung von Bleichfixierbädern ist nicht abwasserrelevant.

Abluft: Die Zementation ist nicht abluftrelevant.

Energie: Sofern keine Pumpen eingesetzt werden, ist die Zementation nicht energierelevant.

#### 5.2.1.4 Vergleich der betriebsinternen Entsilberungsverfahren

In der Tabelle 5.2-2 sind die betriebsinternen Entsilberungsverfahren noch einmal vergleichend nebeneinander aufgeführt.

	Elektrolyse	Ionenaustauscher	Zementation
Anwendungs- bereich	On-line-Entsilberung von Fixierbädern Waschwasser- entsilberung	Wässerungen	Bleichfixierbäder (Fixierbäder)
Vorteile	metallisches Silber in sehr reiner und kom- pakter Form	Erreichen geringer Restsilbergehalte	sehr einfach
Nachteile	bei kleinen Silberge- halten (Waschwasser) langsam und teuer	schmutzempfindlich (Algen)	Eisen geht in Lösung, in der Praxis unvollständige Silberabscheidung
Restsilber- gehalt	300-700 mg/l bei On-line-Entsilberung bis unter 1 mg/l bei Waschwasser- entsilberung mit Festbettelektrolyse	ca. 1 mg/l, allerdings können Schwankun- gen auftreten	2–5 mg/l unter optimalen Bedingungen (vorentsilberte Bäder), sonst bis zu 50 mg/l
Investitions- kosten			
kleine Fachlabore	8 000–10 000 DM für Geräte zur On-line-Entsilberung	ab 10 000 DM	geringe praktische Bedeutung
mittlere Fachlabore	10 000-30 000 DM für Geräte zur On-line-Entsilberung	30 000-100 000 DM	ca. 300,- DM für Anlage mit 200-1 000 ml/min (= 300-1 500 l/Tag)
Finisher	30 000 bis 70 000 DM je nach Anlage	60 000 bis 130 000 DM je nach Anlagengröße	200–1 000 ml/min (= 300–1 500 l/Tag)
Betriebs- kosten	Stromkosten 13,90 DM/kg Ag für kleine und mittlere Fachlabore	Harzfüllung: 100 l ca. 1500 DM 700 l ca. 10000 DM, 1–2 × pro Jahr Rege- nerierung, Reinigung	ca. 120,– DM pro Füllung

Tab. 5.2-2: Vergleich der betriebsinternen Entsilberungsverfahren

## 5.2.1.5 Beurteilung der vorgestellten Entsilberungsverfahren anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien

Die im Rahmen des Beratungsprogramms versuchsweise angewandten zusätzlichen ökologischen Beurteilungskriterien wurden aus der Studie "Bericht über die Auswirkungen der Abfallabgabe in Baden-Württemberg" (Öko-Institut e.V., Darmstadt, Januar 1994), die 1993 im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg angefertigt wurde, übernommen und für die Zwecke des Beratungsprogramms angepaßt.

Einige der unten aufgeführten Kriterien wurden mit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) am 7.10.1996 rechtsverbindlich. Es sind dies die Anreicherung von Schadstoffen (vgl. § 5 Abs. 3 Satz 3 KrW-/AbfG), die Vermischung unterschiedlicher Abfälle (vgl. § 5 Abs. 2 Satz 4 KrW-/AbfG) und das Prinzip der hochwertigen Verwertung (vgl. § 5 Abs. 2 Satz 43 KrW-/AbfG). Die übrigen Kriterien sind rechtlich nicht verbindlich. Bereits vor Inkrafttreten des KrW-/AbfG bestehen gesetzliche Regelungen über das Vermischungsverbot nach § 2 HKWAbfV, § 4 Altölverordnung und §§ 1a Abs. 2 Satz 3 AbfG i.V.m. Nr. 4.2 und 4.3 TA Abfall, § 4 Abs. 5 AbfG i.V.m. Nr. 4.2 und 4.4 TA Abfall sowie Nr. 3.5.1 Satz 3 der VwV zu § 5 Abs. 1 Nr. 3 BlmSchG vom 4.11.1989.

Im Rahmen des Beratungsprogramms werden die zusätzlichen ökologischen Kriterien nach folgenden Vorgaben geprüft:

#### Anreicherung von Schadstoffen

Bei Kreislaufführung von Stoffen darf keine Anreicherung von Schadstoffen erfolgen. Produkte aus der Verwertung dürfen keine höheren Schadstoffkonzentrationen aufweisen als Produkte aus Neumaterialien.

#### Verdünnung von Schadstoffen

Schadstoffe dürfen durch das Verwertungsverfahren nicht in anderen Medien gestreckt bzw. verdünnt werden,

#### Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Zu verwertende Stoffe dürfen nur dann vermischt werden, wenn dadurch eine Verwertung entsprechend den Anforderungen von §§ 4 und 5 KrW/-AbfG uneingeschränkt möglich bleibt. Eine Vermischung zum Zweck der energetischen Verwertung ist nur zulässig, wenn der Heizwert jedes einzelnen Abfalls einen Heizwert von mindestens 11 000 kJ/kg aufweist (§ 6 Abs. 2 Nr. 1 KrW-/AbfG).

#### Prinzip der hochwertigen Verwertung

Der Abfall soll nach Möglichkeit so aufbereitet werden, daß die gewonnenen Stoffe hohen Anforderungen an die Materialeigenschaften gerecht werden.

#### Prinzip der Transportminimierung

Zur Vermeidung von Verkehrserzeugung soll die Verwertung möglichst in räumlicher Nähe (am besten am Ort des Abfallanfalls) erfolgen.

Im Rahmen des Branchengutachtens befinden sich Informationen zu diesen Kriterien in diesem Kapitel zu allen hier genannten Verwertungsverfahren. Eine konkrete Bewertung erfolgt erst unter den Rahmenbedingungen des Einzelfalls. Zu beachten ist, daß die zusätzlichen ökologischen Kriterien für jedes Verwertungsverfahren einzeln abgeprüft werden, es handelt sich hier also nicht um eine vergleichende Beurteilung wie im Falle der Schadlosigkeit.

#### Elektrolyse

Die Beurteilung der Elektrolyse mit anschließender Kreislaufführung des entsilberten Bades anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien ist dem Kap. 5.3.3 zu entnehmen. An dieser Stelle wird nur die elektrolytische Waschwasserentsilberung besprochen.

#### Verwertungsebene

Wenn das entsilberte Waschwasser im Kreislauf geführt wird, handelt es sich bei der elektrolytischen Waschwasserentsilberung um ein Verwertungsverfahren auf höchster Ebene. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Verluste durch Verdunstung und Verschleppung ergänzt werden müssen.

Wenn das entsilberte Waschwasser ins Abwasser eingeleitet wird, wird immerhin vorher ein Wertstoff (Silber) daraus zurückgewonnen. Dieses wird für den ursprünglichen Einsatzzweck extern aufbereitet und wiederverwendet.

#### Anreicherungsverbot

Es werden in beiden beschriebenen Fällen (Kreislaufführung, Einleitung) keine Schadstoffe angereichert, d. h. das Anreicherungsverbot ist nicht verletzt.

#### Vermischungsverbot

Das Waschwasser wird nicht mit anderen Abfällen/Abwässern vermischt, höchstens mit Waschwässern aus anderen fotografischen Prozessen, deren Zusammensetzung ähnlich ist, so daß das Vermischungsverbot nicht verletzt wird.

#### Verdünnungsverbot

Das Verdünnungsverbot wird im Falle der Kreislaufführung nicht verletzt. Im Falle der Einleitung des entsilberten Abwassers erfolgt zwar eine Verdünnung, allerdings ist eine Einleitung mit vorheriger Entsilberung immer noch besser zu bewerten als eine Einleitung ohne Entsilberung.

#### Transportminimierung

Da es sich um ein betriebsinternes Verfahren handelt, wird das Gebot der Transportminimierung erfüllt.

#### Ionenaustausch

#### Verwertungsebene

Wenn das entsilberte Waschwasser im Kreislauf geführt wird, handelt es sich bei der Waschwasserentsilberung mittels Ionenaustauscher um ein Verwertungsverfahren auf höchster Ebene. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Verluste durch Verdunstung und Verschleppung ergänzt werden müssen.

Wenn das entsilberte Waschwasser ins Abwasser eingeleitet wird, wird immerhin vorher ein Wertstoff (Silber) daraus zurückgewonnen. Dieses wird für den ursprünglichen Einsatzzweck extern aufbereitet und wiederverwendet.

#### Anreicherungsverbot

Es werden in beiden beschriebenen Fällen (Kreislaufführung, Einleitung) keine Schadstoffe angereichert, d. h. das Anreicherungsverbot ist nicht verletzt.

#### Vermischungsverbot

Das Waschwasser wird nicht mit anderen Abfällen/Abwässern vermischt, höchstens mit Waschwässern aus anderen fotografischen Prozessen, deren Zusammensetzung ähnlich ist, so daß das Vermischungsverbot nicht verletzt wird.

#### Verdünnungsverbot

Das Verdünnungsverbot wird im Falle der Kreislaufführung nicht verletzt. Im Falle der Einleitung des entsilberten Abwassers erfolgt zwar eine Verdünnung, allerdings ist eine Einleitung mit vorheriger Entsilberung immer noch besser zu bewerten als eine Einleitung ohne Entsilberung.

#### **Transportminimierung**

Da es sich um ein betriebsinternes Verfahren handelt, wird das Gebot der Transportminimierung erfüllt.

#### Zementation

Es soll hier nur die Entsilberung von Bleichfixierbädern mit anschließender Kreislaufführung betrachtet werden, da die Entsilberung von Fixierbädern oder Waschwässern mittels Zementation kaum praktische Bedeutung hat.

#### Verwertungsebene

Als betriebsinternes Kreislaufverfahren handelt es sich um ein wertstoffliches Verwertungsverfahren auf höchster Verwertungsebene. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß keine 100 %ige Wiederverwertung bei diesem Verfahren möglich ist. Dieses Verfahren bietet aber die Voraussetzung einer um ein Vielfaches besseren Ausnutzung der Badbestandteile.

Das abgeschiedene Silber wird für den ursprünglichen Einsatzzweck extern aufbereitet und wiederverwendet.

Die Verschleppung aus dem Entwicklerbad sowie die zusätzlich zum Silber aus der Fotoschicht gelösten Stoffe (i. w. Gelatine) ist insofern relevant, als das verbrauchte Bleichfixierbad für ein weiteres externes Recycling nicht mehr geeignet ist. Allerdings wird ein externes Recycling nur für ein einziges Handelsprodukt angeboten.

Der Verwerter, der verbrauchtes Bleichfixierbad für einen Wiedereinsatz aufarbeitet, besteht darauf, die Entsilberung selber vorzunehmen.

#### Anreicherungsverbot

Es erfolgt eine bessere Ausnutzung der aktiven chemischen Substanz (Ammonium-Eisen-EDTA, Ammoniumthiosulfat). Das Anreicherungsverbot wird nicht verletzt, da der Betreiber jede Anreicherung von badfremden Stoffen zu verhindern versucht und kein Produkt hergestellt wird, in dem eine Anreicherung auftreten könnte.

#### Vermischungsverbot

Gegen das Vermischungsverbot wird nicht verstoßen, da hier keine Abfälle vermischt werden.

#### Verdünnungsverbot

Über die Verschleppung erfolgt zwar eine gewisse Verdünnung, diese ist aber so gering, daß sie nicht relevant ist.

#### Transportminimierung

Die Forderung nach einer Transportminimierung ist erfüllt, da sowohl weniger Bleichfixierbadkonzentrat (das mit 2–3 Teilen Wasser zum fertigen Regenerat aufgemischt wird) angeliefert werden muß, als auch weniger zu entsorgender Bleichfixierbadabfall anfällt.

#### 5.2.2 Betriebsexterne Entsilberungsverfahren

## 5.2.2.1 Elektrolyse mit anschließender betriebsexterner Wiederaufbereitung des entsilberten Bades

Die Grundlagen zur Elektrolyse sind bereits im Kap. 5.2.1 ausführlich beschrieben worden. Es gibt einige Verwertungsbetriebe, die Fixierbäder oder Bleichfixierbäder, meist im kleinen Maßstab, extern wiederauffrischen. Wenn wiederaufgefrischt werden soll, dürfen auf keinen Fall verschiedenartige Bäder miteinander vermischt werden (z. B. Fixierer und Entwickler). Bei der externen Regenerierung können gleiche Bäder aus gleichen Prozessen von unterschiedlichen Finishern miteinander vermischt werden (z. B. Röntgenfixierbäder oder Bleichfixierbäder aus dem Prozeß RA-4). Ebenfalls werden Fixierbäder von verschiedenen Herstellern miteinander vermischt und dann extern regeneriert [37].

Die Elektrolysebedingungen werden im wesentlichen so eingestellt wie bei der Elektrolyse mit anschließender betriebsinterner Wiederaufbereitung.

Informationen zur weiteren Vorgehensweise (Auffrischung etc.) sind dem Kap. 5.4 zu entnehmen.

#### Kosten

Die Kosten für Elektrolyseanlagen zur betriebsexternen Wiederaufbereitung von Fixierbädern liegen in der gleichen Größenordnung wie die für Anlagen zur betriebsinternen Wiederaufbereitung bei Großfinishern, d.h. je nach Anlage zwischen 30 000 und 70 000 DM.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Die Bewertung der Umweltauswirkungen ist dem Kapitel 5.4 zu entnehmen.

#### Adressen von Verwerterbetrieben

- Van Vlodrop, Vierlinghweg 32, NL-4600 Bergen op Zoom, Tel.: 0031-1640-65550
- Utech Recycling GmbH, Bahnhofstr. 10, 38536 Ohof, Tel.: 05372/9530

#### 5.2.2.2 Elektrolyse mit anschließender Entsorgung des entsilberten Bades

Eine elektrolytische Entsilberung mit anschließender Entsorgung des entsilberten Bades gilt bei Silbergehalten, die die Silbergewinnung gegenüber der Behandlung zur Entsorgung in den Vordergrund rücken (siehe Erlaß des UM vom 12.4.1994, Teil III), als Verwertung und wird daher hier beschrieben.

Wenn das zu entsilbernde Bad nicht mehr wieder verwendet werden soll, kann die Elektrolyse bei höheren Stromstärken erfolgen, um möglichst viel Silber aus der Lösung zu entfernen, wobei man die Bildung von Silbersulfid bewußt in Kauf nimmt. Auch hier scheidet sich zunächst "weißes" Silber, später dunkles Silbersulfid, ab. Silbersulfid kann ebenso wie das Rohsilber an Scheideanstalten verkauft werden. Die Elektrolyse bis zur Entstehung von Silbersulfid wird hauptsächlich von Entsorgern angewendet. Hierbei kann das Auftauchen von Geruchsbelästigungen durch Schwefelwasserstoff eine Absaugung erforderlich machen.

Die Elektrolysebedingungen können so eingestellt werden, daß auch anlagenbedingt anfallende Gemische von Entwicklern und Fixierern entsilbert werden können, allerdings ist durch den Verdünnungseffekt mit einer schlechteren Stromausbeute zu rechnen. Es ist nicht möglich, ein Gemisch aus Fixier- und Entwicklerbädern in einer Elektrolyseapparatur zu entsilbern, die auf reine Fixierbäder eingestellt ist.

Der Silbergehalt, bis zu dem elektrolytisch entsilbert wird, wird einerseits von wirtschaftlichen Faktoren, andererseits von der Art der verwendeten Elektrolyseapparatur bestimmt. Wird die Elektrolyse beispielsweise in Plattenzellen durchgeführt, beträgt der Restsilbergehalt oft noch 100 bis 200 mg/l (Angaben von Entsilberern). Mit besonderen Bauformen der Plattenelektrolyse und mit genau eingestellten Elektrolysebedingungen (pH-Wert) können zwar Werte um 10 mg Ag/l erreicht werden [29], jedoch läuft die Silberabscheidung mit abnehmender Silberkonzentration immer langsamer ab, und die Stromausbeute wird immer schlechter. Bei niedrigen Silberkonzentrationen wird die Silberabscheidung bei immer höherem Energieaufwand immer geringer, und die Zeit, in der sich eine bestimmte Silbermenge abscheidet, wird immer länger. Die Elektrolyse wird dann unwirtschaftlich.

Entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit ist die pro Zeiteinheit abgeschiedene Silbermenge (Silberabscheiderate), die mit kleiner werdendem Silbergehalt abnimmt. Dagegen sind die reinen Stromkosten für die Silberelektrolyse im Vergleich zum Erlös gering.

Mit speziellen mehrstufigen Elektrolyseapparaturen mit geteilten Zellen oder mittels Festbettelektrolyse kann der Restsilbergehalt bis auf unter 1 mg/l reduziert werden [2, 9, 25, 26, 28].

#### Kosten

Für Elektrolysegeräte werden von den Anlagenbetreibern verschiedene Investitionskosten angegeben. Eine Elektrolyseanlage, mit der in 8 Stunden 1 000 1 Fixierbad bei 100 A bis auf 100 bis 200 mg/l Restsilbergehalt entsilbert werden können, d. h. 3 000 1 pro Tag, kostet beispielsweise 30 000 DM. Der Anschaffungspreis für eine Elektrolyseanlage zur Entsilberung von Bleichfixierbädern bei 180 A mit einem Durchsatz von 720 1 pro Tag, Restsilbergehalt 200 bis 300 mg/l, wird mit 70 000 DM angegeben.

Die Kosten zur Herstellung von 1 kg Silber (Elektrolysekosten, Affinagekosten bei Degussa) werden von einem Betrieb mit 20 DM angegeben. Davon entfällt etwa 1 DM auf die Stromkosten.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Bei der Elektrolyse mit anschließender Entsorgung des entsilberten Bades fallen keine zusätzlichen Abfälle an. Dagegen wird die Abfallmenge um den Anteil des abgeschiedenen Silbers vermindert. Das Silber wird extern wiederaufbereitet und kann wie Neumaterial eingesetzt werden.

Abwasser: Die Elektrolyse ist nicht abwasserrelevant.

Abluft: Die Elektrolyse ist bei korrekter Anwendung nicht abluftrelevant.

<u>Energie</u>: Die Elektrolyse ist mit einem erhöhten Energieaufwand (elektrischer Strom) verbunden. Allerdings entfällt der Energieaufwand zur Erzeugung von neuem Silber.

#### **5.2.2.3** Fällung

Die Fällung wird ausschließlich zur Entsilberung von Bädern eingesetzt, die anschließend entsorgt werden sollen. Eine Entsilberung durch Fällung mit anschließender Entsorgung des entsilberten Bades gilt bei Silbergehalten, die die Silbergewinnung gegenüber der Behandlung zur Entsorgung in den Vordergrund rücken (siehe Erlaß des UM vom 12.4. 1994, Teil III), als Verwertung und wird daher hier beschrieben.

Fällungsverfahren werden für die Entsilberung, manchmal auch für die Restentsilberung von bereits vorentsilberten Fixierbädern angewendet, außerdem sind sie für die Entsilberung von mit Silber verunreinigten Entwicklerbädern geeignet. Gemische aus Fixierern und Entwicklern, die verfahrensbedingt anfallen können, können ebenfalls durch Fällung behandelt werden. Entwicklerbäder können als erster Verfahrensschritt bei der Entwicklung von Filmen und Papier keine Silberanteile durch Verschleppung aus vorhergehenden Bädern enthalten. Die Silberanteile in verbrauchten Entwicklerbädern resultieren nach Auskunft der Entsorger daher, daß die dafür verwendeten Sammelgefäße zuvor mit gebrauchten Fixierbädern befüllt waren und nach ihrer Entleerung dementsprechende Restinhalte aufweisen.

Die Fällung wird größtenteils in Entsorgungs- und Verwertungsfirmen eingesetzt. Zur Fällung des Silbers als Sulfid eignen sich Kaliumsulfid oder Natriumsulfid, außerdem auch einige organische Schwefelverbindungen wie z.B. Trimercaptotriazin.

Die Feststoffabscheidung erfolgt durch Sedimentation und durch Filtration. Leider liegt das gebildete Silbersulfid häufig kolloidal vor und setzt sich daher nur sehr schlecht ab. Die Absetzeigenschaften können durch den Zusatz von Flockungshilfsmitteln, z. B. organischen Polymeren, verbessert werden [2].

Das Fällungsverfahren hat den Vorteil, daß die Silberabtrennung nahezu vollständig erfolgt. Bei Verwendung des Fällungsmittels TMT 15 (Trimercapto-s-triazin, Trinatriumsalz in 15 %iger wäßriger Lösung) können beispielsweise Restsilbergehalte zwischen 0,2 und 0,3 mg/l erreicht werden. Die Silberfällung erfolgt zwischen pH 7 und pH 9, d. h. Fixierbädern, die ja bekanntlich schwach sauer sind, muß Natronlauge zugegeben werden. Pro kg ausgefälltes Silber werden zwischen 6 und 6,5 l des Fällungsmittels benötigt [19]. Bei der Fällung mit Natriumsulfid können Restsilbergehalte von unter 0,1 mg/l erreicht werden. Auch hier muß ein pH-Wert zwischen 7 und 9 eingehalten werden, um die Freisetzung von giftigem (und übelriechendem) Schwefelwasserstoff zu vermeiden. Da die meisten anderen Schwermetallsulfide schwer löslich sind, werden auch fast alle anderen im Fixierbad enthaltenen Metalle mit ausgefällt [30].

#### Kosten

Die Investitionskosten für Fällungsanlagen setzen sich aus den Kosten für Behälter, Pumpen, Meß- und Regeltechnik zusammen und liegen in der Größenordnung von etwa 25 000 DM/m³ Anlagenvolumen [42].

Wird mit Natriumsulfid gefällt, sind die Kosten für die Fällchemikalien sehr niedrig. Bei stöchiometrischem Einsatz des Natriumsulfids nach der Gleichung

$$2 Ag^+ + Na_2S \rightarrow Ag_2S + 2 Na^+$$

benötigt man zur Fällung von 1 kg Silber 361 g Natriumsulfid. Bei einem Preis von 1,30 DM pro kg Natriumsulfid (tech.) würden die Kosten für das Fällungsmittel etwa –,46 DM pro kg Silber betragen. Bei Einsatz des Natriumsulfids im Überschuß (z. B. doppelte Menge) erhöhen sich die Kosten entsprechend. Bei einem durchschnittlichen Silbergehalt von 5 g/l Fixierbad ergeben sich dann Kosten für das Fällungsmittel von weniger als 0,01 DM/l Fixierbad.

Bei einer Fällung mit Trimercaptotriazin (TMT 15) benötigt man pro kg Silber zwischen 400 und 430 ml der 15 %igen Lösung. Bei einem Preis von 6,35 DM/kg entspricht dies etwa 2,60 DM pro kg Silber [19]. Für die Fällung von 1 l Fixierbad mit 5 g Ag/l kostet das TMT 15 0,013 DM/l. Verglichen mit den übrigen Betriebskosten und Wartungskosten sind die Kosten für die Fällungsmittel vernachlässigbar.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Fällung ist mit der Zugabe eines Fällungsmittels zum Abfall (Fixierbad) verbunden. Andererseits wird dem Abfall Silbersulfid entzogen, d. h die Fällung ist nicht abfallrelevant. Wenn allerdings zusätzlich zum Fällungsmittel auch noch ein Flockungsmittel oder ein Mittel zur pH-Wert-Einstellung zugegeben werden muß, wird die Abfallmenge insgesamt erhöht. Das gefällte Silbersulfid wird extern wiederaufbereitet. Das daraus gewonnene Silber kann wie Neumaterial eingesetzt werden.

Abwasser: Solange das entsilberte Fixierbad ordnungsgemäß entsorgt und nicht eingeleitet wird, ist die Fällung nicht abwasserrelevant.

Abluft: Solange ein pH-Wert zwischen 7 und 9 eingehalten wird, so daß es zu keiner Bildung von Schwefelwasserstoff kommt, ist die Fällung nicht abluftrelevant.

<u>Energie</u>: Die Fällung ist mit einem erhöhten Energieaufwand verbunden (z. B. durch Kammerfilterpresse, Pumpen).

## 5.2.2.4 Vergleich der betriebsexternen Entsilberungsverfahren

	Elektrolyse mit anschließender Wiederaufbereitung*	Elektrolyse mit anschließender Entsorgung	Fällung
Anwendungs- bereich	Fixierbäder Bleichfixierbäder (bislang nur für RA-4 und SW)	Fixierbäder Bleichfixierbäder	Fixierbäder (auch Restentsilberung), mit Silber verun- reinigte Entwickler
Vorteile	metallisches Silber in sehr reiner und kompakter Form	metallisches Silber in sehr reiner und kompakter Form	vollständige Silber- abtrennung
Nachteile	Überwachungs- aufwand		Aufwand für Filtration
Restsilber- gehalt	300-700 mg/l	100–200 mg/l (üblich, Plattenelektrolyse)  10 mg/l (spezielle Arten der Plattenelektrolyse)  bis unter 1 mg/l (Festbettelektrolyse, geteilte Zellen)	0,7 mg/l; in Kombination als Elektrolyse/Fällung/ Ultrafiltration < 0,7 mg/l
Investitions- kosten			
externe Verwerter/ Entsorger	30 000 bis 70 000 DM je nach Anlage	ca. 30 000 DM	25 000 DM pro m <sup>3</sup> Anlagengröße
Betriebs- kosten	ca. 20 DM/kg Ag davon Stromkosten ca. 1 DM/kg Ag	ca. 20 DM/kg Ag davon Stromkosten ca. 1 DM/kg Ag	Fällungsmittel –,46–2,60 DM/kg Ag relativ hoher, nicht quantifizierbarer Betriebsaufwand

<sup>\*</sup> bislang nur für RA-4- und SW-Fixierbäder

Tab. 5.2-3: Vergleich der Entsilberungsverfahren

## 5.2.2.5 Beurteilung der externen Entsilberungsverfahren anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien

## Elektrolyse mit anschließender Wiederaufbereitung

Die Beurteilung der Elektrolyse mit anschließender Wiederaufbereitung des entsilberten Bades anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien ist dem Kap. 5.4 zu entnehmen.

## Elektrolyse mit anschließender Entsorgung

#### Verwertungsebene

Es wird vor der Entsorgung ein Wertstoff (Silber) aus dem Fixier- bzw. Bleichfixierbad zurückgewonnen. Dieser wird extern wiederaufbereitet und kann anschließend wie Neumaterial eingesetzt werden.

#### Anreicherungsverbot

Es werden keine Schadstoffe im entsilberten Bad angereichert, d. h. das Anreicherungsverbot ist nicht verletzt.

## Vermischungsverbot

Sofern nur Fixierbäder mit anderen Fixier- bzw. Bleichfixierbädern (gleiche Abfallschlüsselnummer) vermischt werden, wird das Vermischungsverbot nicht verletzt. Durch die Vermischung der Fixier- und Bleichfixierbäder mit Entwicklerbädern, die in seltenen Fällen durchgeführt wird, wird das Vermischungsverbot verletzt, da die Silberausbeute nachteilig beeinflußt wird.

#### Verdünnungsverbot

Das Verdünnungsverbot wird nicht verletzt, solange nur Fixierbäder mit anderen Fixierbädern bzw. Bleichfixierbädern vermischt werden. Durch eine Vermischung von Fixierbädern mit Entwicklerbädern vor der Elektrolyse, die in seltenen Fällen durchgeführt wird, ist das Vermischungsverbot verletzt, da die Silberausbeute dadurch nachteilig beeinflußt wird.

#### Transportminimierung

Da die Bäder vor der Entsilberung oft über weite Strecken, z.T. auch in andere Bundesländer, transportiert werden, ist das Gebot der Transportminimierung nicht erfüllt.

#### Fällung mit anschließender Entsorgung

Die Bewertung der Fällung mit anschließender Entsorgung anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien entspricht der der Elektrolyse mit anschließender Entsorgung.

## 5.3 Betriebsinterne Badaufbereitung

Technische Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit betriebsinterner Badaufbereitungen sind wesentlich vom Durchsatz der eingesetzten Regenerate abhängig. Außerdem sind die Möglichkeiten einer Kreislaufführung von Prozeß zu Prozeß verschieden. So ist die interne Aufbereitung eines E-6-Farbentwicklers wesentlich aufwendiger als die eines RA-4-Farbentwicklers. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß in den Prozessen E-6 und C-41 Unikate verarbeitet werden. Betriebsstörungen bedeuten daher immer die Gefahr irreparabler Schäden an den Bildoriginalen.

Eine betriebsinterne Badaufbereitung findet daher größtenteils direkt bei den Fotofinishern statt.

Dabei werden die Badüberläufe, wenn notwendig, zuerst von Reaktions- und Spaltprodukten sowie von eingeschlepten Verunreinigungen gereinigt. Anschließend werden ihnen die Inhaltsstoffe, die ihnen durch Reaktion oder Verschleppung entzogen worden

sind, mittels einer Auffrischlösung wieder zugeführt. Es ist heute möglich, die folgenden Bäder zu regenerieren:

- Farbentwicklerbäder
- Bleichbäder
- Fixierbäder
- Bleichfixierbäder
- Stoppbäder

Die Wiederaufbereitung von z. Zt. noch hydrochinonhaltigen Erstentwicklern (SW, E-6 und die farbabbauenden Prozesse), also SW-Entwicklern, wird erprobt. Die bisherigen Erfolge reichen aber z. Zt. für einen breiten Praxiseinsatz noch nicht aus.

Die Wiederaufbereitung von Umkehrbädern und Konditionierbädern (ebenfalls E-6-Prozeß) wird zur Zeit nicht durchgeführt. Diese Bäder werden in der Regel entsorgt, manchmal auch als Abwasser eingeleitet, wenn sie verbraucht sind. Die Abwassereinleitung der Umkehr- und Konditionierbäder wird vielfach von den Behörden toleriert, obwohl sie eigentlich (unter ASN 527 25) entsorgt werden müßten. Diskutiert wird ein Ersatz des Umkehrbades durch eine Zweitbelichtung, wie sie z.B. im R-3-Prozeß bereits erfolgt.

Generell ist die Voraussetzung für eine Regenerierung der Bäder eine möglichst geringe Einschleppungsrate und eine Getrennthaltung der verbrauchten Bäder. Wirtschaftlich lohnend ist eine Regenerierung von Fotobädern nur in größeren Betrieben, d. h. wenn monatlich 1 000 bis 1 200 l oder mehr von jedem zu regenerierenden Bad anfällt [2]. Dabei stehen die eingesparten Kosten für die einzelnen Bäder (wie Farbentwickler, Fixierer und Bleichfixierer) und die eingesparten Entsorgungskosten den Kosten für die innerbetriebliche Aufarbeitung gegenüber. Zu diesen gehören beispielsweise die Investitionskosten für die Regenerieranlage (z. B. Elektrolyse, Ionentauscher, diverse Filter, Analyseeinrichtungen, Dosiersysteme), die laufenden Betriebskosten (Energiekosten, Ersatzteile, Chemikalien) und erhöhte Personalkosten.

Eine Kreislaufführung mit Regenerierautomaten lohnt sich nur für einzelne Prozeßbäder und ab einem bestimmten Minimaldurchsatz. Solche Automaten gibt es für Fixierbäder und für Farbentwicklerbäder. Im Gegensatz zu den Großanlagen gibt es bei den Kleingeräten keine Analyseeinrichtung und keine Dosierautomatisierung für die Auffrischchemie.

Es gibt inzwischen auch Firmen, die die Bäder von mehreren kleinen oder mittleren Fotofinishern sammeln und zusammen regenerieren. Dabei ist darauf zu achten, daß die Standzeiten der zu regenerierenden Bäder nicht länger als drei Monate werden, da diese sich sonst zersetzen [33].

Eine solche außerbetriebliche Regenerierung wird für die folgenden Bäder angeboten:

- SW-Fixierbäder
- RA-4-Bleichfixierbäder
- RA-4-Farbentwicklerbäder
- C-41-Farbentwicklerbäder
- C-41-Fixierbäder

Die Regenerierung der Farbentwickler kann insofern zu Problemen führen, als Entwickler-Gebrauchslösungen anfällig für Oxidation sind und sich zersetzen können, d. h.

die Lagerfähigkeit solcher Bäder ist begrenzt. Neben dem entscheidenden wirtschaftlichen Kriterium eines Mindestjahresverbrauchs an Entwickler ist auch dessen Durchlaufzeit im Entwicklergerät und die Zeit, die nach dem Badüberlauf bis zum Wiedereinsatz verstreicht, von entscheidender Bedeutung für die Durchführbarkeit einer Wiederaufbereitung. Als Faustregeln gelten für die mittleren Durchlaufzeiten (Quotient aus Tankvolumen und Durchsatz) zwei Wochen und weitere zwei Wochen für den Wiederaufbereitungsprozeß. Da kleine Anlagen i. a. chargenweise arbeiten und für eine Charge von 200 lausgelegt sind, ist die untere technische Grenze für die Durchführbarkeit einer Aufbereitung von Farbentwickler ein Mindestdurchsatz von 100 l (RA-4: 50 l) in der Woche oder mindestens 5 000 1 jährlich. Wird an dieser unteren Grenze ein Entwicklerrecycling durchgeführt, sollte eine Auffrischung von mindestens 50 % (bezogen auf 100% als Summe aus Kreislaufstrom und Frischchemie) erfolgen, um ein ausreichendes Ausschleusen nicht regenerierbarer Bestandteile zu gewährleisten. Diese Reduzierung der Recyclingquote verschlechtert natürlich die Wirtschaftlichkeit des Badrecyclings. Diese Grenzen sind insbesondere für die Negativprozesse E-6 und C-41 von Bedeutung, da hierbei Unikate verarbeitet werden, deren fehlerhafte Entwicklung einen irreparablen Schaden bedeuten. Die Wirtschaftlichkeitsgrenze von 1000 1 Farbentwicklerverbrauch im Monat kann deshalb für die Prozesse E-6 und R-3 auch als technische Grenze betrachtet werden.

Recycelte SW-Fixierbäder werden bereits bei einigen Röntgenärzten, Zahnärzten und in Krankenhäusern eingesetzt. Die RA-4-Recyclingbäder werden an kleine und mittlere Fotolabors, für die sich eine betriebsinterne Regenerierung noch nicht lohnt, verkauft.

Bei der Vermarktung der Recyclingbäder kommt es oft zu Problemen, da die Hersteller von Entwicklungsmaschinen, Filmen und Fotopapieren oft auch selbst Fotochemikalien verkaufen und nur dann eine Garantie auf die Maschinen, Filme oder Papiere übernehmen, wenn auch die Fotochemikalien desselben Herstellers gekauft werden.

Im folgenden werden die Abläufe bei der Regenerierung der einzelnen Bäder beschrieben.

## 5.3.1 Aufbereitung von Farbentwicklern

Die Regenerierung von Entwicklerbädern gestaltet sich unterschiedlich, je nachdem, aus welchem Verarbeitungsprozeß das Entwicklerbad stammt. Es werden zur Zeit nur Farbentwickler regeneriert. An der Regenerierung von Schwarzweißentwicklern bzw. Erstentwicklern wird noch intensiv geforscht.

Bei den Verarbeitungprozessen C-41, EP-2, R-3 und E-6 enthält das fotografische Material als aktive Substanz Silberbromid. Das Bromid wandert aus der fotografischen Schicht in den Farbentwickler. Eine bestimmte Konzentration an Bromidionen ist zwar für den Entwicklungsprozeß erforderlich, mit zunehmender Konzentration wirkt dies allerdings hemmend auf den Entwicklungsprozeß, d.h. Bromid muß bei der Regenerierung aus dem Entwickler entfernt werden. Zur Entfernung von nichtionischen, organischen Bestandteilen wie z.B. Oxidations- und Spaltprodukten kann der Entwickler mit einem Adsorberharz behandelt werden. Anschließend wird das Bromid durch einen Anionentauscher aus dem Entwickler entfernt. Dabei werden die Bromidionen durch Carbonat- oder Hydrogencarbonationen ausgetauscht. Da beim C-41-Prozeß eine relativ hohe, aber auch stabile Konzentration an Bromid notwendig ist, wird nur ein Teilstrom des C-41-Entwicklers über den Ionenaustauscher geleitet (s. Abb. 5.5). Die erforderliche Konzentration von 1,5 g/l Bromidionen, die mit jedem m² verarbeiteten Filmmaterials um 1 g (absolut) erhöht würde, wird durch eine 60/40-Teilung (60 % über den Adsorber, 40 % über den Ionenaustauscher) des gesamten Rücklaufs konstant gehalten. Dies ermöglicht eine Rücklaufquote von 90 %. Bei einer Rücklaufquote von weniger als 60 % reicht die Reinigung mit Adsorberharz. Die Bromidionen werden dann in ausreichendem Maße mit dem zu entsorgenden Überlauf ausgeschleust. Nach der Zugabe von Frischchemie sind chemische Analysen bezüglich des Gehaltes an fotochemischen Wirksubstanzen erforderlich. Der analytische Aufwand ist vom Prozeß und von der Rücklaufquote abhängig. Die Haltbarkeit eines aufgefrischten Farbentwicklers liegt aber oft nur bei zwei bis drei Wochen, so daß vor allem bei den Prozessen C-41, R-3 und E-6 ein Mindestdurchsatz von 1000 bis 1200 l pro Monat erforderlich ist [2]. In der Abbildung 5.3-1 ist die Regenerierung von Farbentwicklern schematisch dargestellt.

Bei einem Anionentauscher kann das Verfahren nur chargenweise betrieben werden, da dieser nach Bearbeitung von 20 l Entwickler pro l Ionenaustauscherharz regeneriert werden muß. Dies geschieht durch eine dreistufige Reinigung mit einer Natriumchloridlösung (2,5 l einer 7,5%igen Lösung pro l Harz), einer Natriumbicarbonatlösung (2,5 l einer 7,5%igen Lösung pro l Harz) und einer abschließenden Wässerung. Ein kompletter Zyklus dauert 7–9 Stunden.

Der Ionenaustauscher läßt sich ca. 100mal regenerieren, bevor er entsorgt werden muß. Besteht die Füllung aus 20 1 Ionenaustauscher, können also insgesamt 20 000 1 Entwickler damit aufbereitet werden. Bei einem jährlichen Durchsatz von 12 000 1 an Entwickler müßte ein Austausch ca. alle 1,5 Jahre erfolgen. Die Anlage arbeitet vollautomatisch und vermeidet so einen sehr hohen Bedienungsaufwand. Die in der Fotobranche verwendeten Adsorberharze können dagegen nicht regeneriert werden, d. h. wenn sie beladen sind, müssen sie entsorgt werden. [31].

Die Anlagen für kleine Durchsätze (bis 2000 l/Monat) werden gewöhnlich ohne Analytik und ohne Dosiereinrichtungen betrieben. Der chargenweise Betrieb der Anlage erlaubt allerdings eine problemlose manuelle Prüfung sowie die Zudosierung der notwendigen Auffrischehmie (die für 100 l Chargen fertig konfektioniert ist) aufgrund der eindeutigen Chargenmengen.

Für die Analytik ist ein Spektralphotometer zur Bestimmung der Konzentration an Entwicklersubstanzen erforderlich. Die Bromidionenkonzentration wird mittels Titration ermittelt. Die Kosten für Gerät und Material fallen dabei weniger ins Gewicht, als die Personalkosten, da die Forderung eines stabilen Prozesses eine entsprechende Qualifikation des Personals notwendig macht. Als Alternative bieten die Chemikalienhersteller an, die Analytik betriebsextern durchzuführen. Dies kann einerseits die Betriebskosten entscheidend senken, andererseits ist damit aber auch eine zeitliche Verzögerung von einigen Tagen verbunden, die gerade beim Entwicklerrecycling vermieden werden sollte.

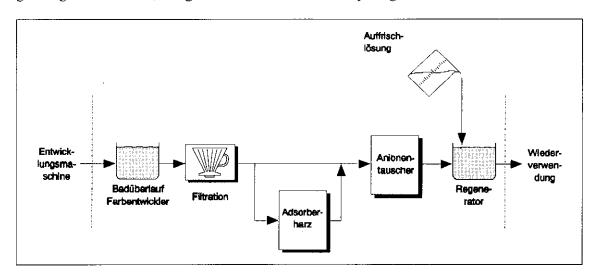


Abb. 5.3-1: Regenerierung von Farbentwicklern aus den Prozessen C-41, EP-2, R-3 und E-6

Farbentwicklerbäder aus dem Color-Papier-Prozeß RA-4 sind relativ einfach aufzuarbeiten, da das Fotopapier hier kein Silberbromid, sondern Silberchlorid enthält. Eine Wiederverwendung des aufbereiteten Entwicklers ist sogar ohne eine zusätzliche Reinigung möglich, wenn die zurückgeführte Menge nicht mehr als 50% beträgt. Mit dem zu entsorgenden Badüberlauf werden die verbrauchten Badbestandteile in einem ausreichenden Maße ausgeschleppt. Bei zusätzlicher Verwendung eines Adsorberharzes kann die Recyclingquote auf 90% erhöht werden. Ein Anionenaustauscher ist nicht nötig. Der analytische Aufwand beschränkt sich auf eine pH-Bestimmung. Eine halbautomatische Anlage zur Farbentwickleraufbereitung ist in der Abb. 5.3-2 zu sehen.

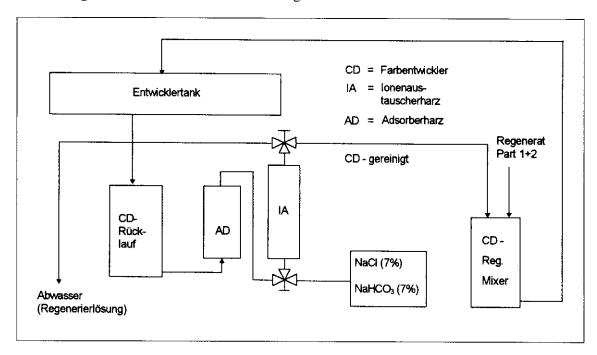


Abb. 5.3-2: Anlagenaufbau einer halbautomatischen Farbentwickleraufbereitung mit Ionenaustauscherreinigung

	C-	41	E-6, R3	3, EP-2	RA	<b>\-4</b>
Kosten für Neuchemie (DM/I)	2,00		2,00		3,50	
wirtschaftlicher Mindest- durchsatz (l/Woche)	100		200		50	
Rücklaufquote bei Mindestdurchsatz	in l/Jahr	in %	in l/Jahr	in %	in l/Jahr	in %
ohne zus. Reinigung mit Adsorberharz mit Ionenaustauscher	3500 4500	- 70 80	- 8000	- - 70	1250 2250 —	50 80 -
Analytischer Aufwand:  pH-Bestimmung Spektralphotometrie Titration	> >	<	× × ×	(	( x ( x	)*

\* nur bei 80% Rücklauf

Tab. 5.3-1: Zusammenfassende Darstellung des Farbentwicklerrecyclings

In Tabelle 5.3-1 ist die jährliche Abfallreduzierung bei dem wirtschaftlichen Mindestdurchsatz aufgeführt. Bei der Variante mit Adsorberharz sind pro 1 000 1 eingesparten Entwicklerabfalls noch 0,5 l Adsorberharz zu entsorgen.

#### Kosten

Die Kosten für eine Anlage zur Kreislaufführung des Farbentwicklers hängen entscheidend von der apparativen Ausstattung ab.

Die einfachste Ausführung für den RA-4-Prozeß ohne Adsorberharz ist bereits für ca. 5 000 DM zu realisieren, da lediglich der aufgefangene verbrauchte Entwickler mit Auffrischlösung versetzt werden muß. Es sollten aber maximal 50 % Altchemie mit Neuchemie vermischt werden.

Eine Anlage mit Adsorberharz kostet bereits 8 000–10 000 DM, erlaubt allerdings auch eine größere Rücklaufquote.

Kann die interne Kreislaufführung nur bei Installation eines Ionenaustauschers realisiert werden, fallen Kosten in Höhe von 25 000 bis 30 000 DM an. Die erheblichen Mchrkosten resultieren neben den Anschaffungskosten für den Ionenaustauscher auch aus der Notwendigkeit, diesen in jedem Zyklus zu regenerieren. Dabei fallen die Kosten für Natriumchlorid und Natriumhydrogencarbonat mit weniger als 2 DM pro 1 000 1 aufbereiteten Entwickler kaum ins Gewicht. Ein sicherer Betrieb erfordert, die Anlage halbautomatisch zu betreiben. Kosten fallen daher auch durch die zusätzlichen Anlagenteile für die Harzregenerierung und die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) an.

Insgesamt ist bei einem chargenweisen Betrieb der Anlagen ein größerer Personalaufwand zu betreiben als bei vollautomatischen Anlagen. Der Personalaufwand ist mit mindestens einer Facharbeiterstunde zu 60 DM wöchentlich zu veranschlagen. Eine nennenswerte Reduzierung des Personalaufwands wäre nur durch eine weitere Automatisierung, die eine kontinuierliche Fahrweise ermöglicht, zu realisieren. Dabei belaufen sich die Kosten für eine automatische Dosieranlage auf 10 000 bis 45 000 DM. Die sich in der Preisspanne spiegelnden Qualitätsunterschiede betreffen in erster Linie die Dosiergenauigkeit des Automaten. An diese müssen bei einer Entwickleraufbereitung sehr hohe Anforderungen gestellt werden, weswegen empfehlenswerte Ausführungen eher an der oberen Preisgrenze zu suchen sind.

Den Kosten für die Investition und den Betrieb der Anlagen stehen die Gewinne durch den reduzierten Entwicklerverbrauch und die eingesparten Entsorgungskosten gegenüber.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die betriebsinterne Wiederaufbereitung von Entwicklerbädern führt zu einer Reduzierung der Entwicklerabfälle um 70 bis 80 % bzw. 50 bis 80 % (RA-4). Genaue Zahlen sind der Tabelle 5.3-1 zu entnehmen. Dagegen stehen evtl. geringe Mengen an Adsorberharz, die entsorgt werden müssen. Insgesamt wirkt sich die betriebsinterne Entwickleraufbereitung aber positiv auf das Abfallaufkommen aus.

<u>Abwasser</u>: Das Abwasser wird pro 1000 l Entwickler zusätzlich mit ca. 10 kg Natriumchlorid, 10 kg Natriumhydrogencarbonat sowie l kg Halogenidionen aus der Regenerierlösung des Ionenaustauschers belastet. Toxikologische Bedeutung hätte allenfalls die Salzfracht, die bei einer Kreislaufführung von 100 000 l Entwickler immerhin 2,1 Tonnen beträgt.

<u>Abluft</u>: Der reduzierte Transportaufwand vom Hersteller und zum Entsorger führt zu reduzierten Emissionen. Daneben fallen auch beim Entsorger geringere Emissionen an, da geringere Abfallmengen zu behandeln sind.

<u>Energie</u>: Einerseits ist für den Betrieb eines zusätzlichen Gerätes Energie erforderlich, andererseits führt der geringere Bedarf an Neuchemie zu einem insgesamt geringeren Energieverbrauch. Der geringere Transportaufwand und das geringere Abfallaufkommen beim Entsorger führen ebenfalls zu einem geringeren Energieverbrauch.

#### 5.3.2 Aufbereitung von Bleichbädern

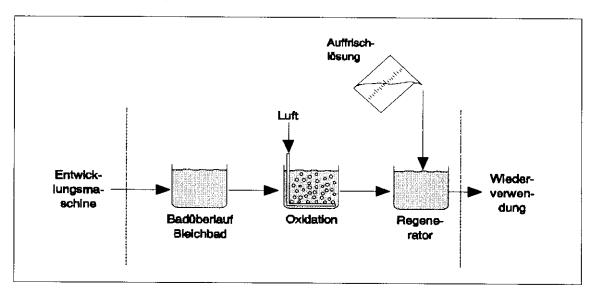


Abb. 5.3-3: Regenerierung von Bleichbädern aus den Prozessen C-41, EP-2, R-3, E-6 und RA-4

Die aktiven Substanzen in Bleichbädern sind Oxidationsmittel. Diese sollen das in der Emulsionsschicht verbliebene metallische Silber zu Silberionen oxidieren, wobei sie selbst reduziert werden. Heute wird überwiegend dreiwertiges Eisen verwendet (Ammonium-Eisen-EDTA oder -PDTA). In verbrauchten Bleichbädern liegt zweiwertiges Eisen vor, das zu dreiwertigem Eisen reoxidiert werden muß. Die Oxidation erfolgt durch Luftsauerstoff. Die Regenerierung von Bleichbädern wird bisher nur betriebsintern durchgeführt. Auf Grund der hohen Kosten von Bleichbädern (teilweise mehr als 5,00 DM/l) und den relativ geringen Anlagekosten für eine Oxidationsbelüftung gehört diese Art der Wiederverwertung zur Standardausstattung eines Fotolabors. Neben der On-line-Aufbereitung ist auch die In-line-Oxidation während des Prozesses verbreitet. Der zugeführte Luftstrom dient dann nicht nur zur Reoxidation der Bleichbestandteile, sondern auch gleichzeitig zur Agitation des Bades. Der durch die Badbewegung verbesserte Stoffaustausch zwischen der Flüssigphase und dem Fotomaterial erhöht die Bleichwirkung.

Neben der Belüftung ist eine weitere Reduzierung des Bleichbadabfalls möglich durch Wiederauffrischung des Überlaufs. Der aufgefangene Überlauf wird in einem Mischbehälter mit der Auffrischlösung versetzt. Ohne eine Analyse der Badzusammensetzung ist die aufgefrischte Lösung für eine weitere Verwendung im Bleichbad zu verwenden (siehe Abbildung 5.3-3) [2, 31]. Besteht zwischen Entwicklerbad und zwischen Bleichbad eine Wässerung, kann ein Bleichbadabfall gänzlich vermieden werden. Andernfalls sollten wenigstens 10 % ausgeschleust werden. Verfahrensbedingt (vorgeschaltetes Konditionierbad) sollte allerdings beim E-6-Prozeß die Rücklaufquote nicht größer als 50 % sein.

#### Kosten

Kosten für einen Belüfter inkl. Zuleitungen und Verteiler betragen nicht mehr als 1 000 DM. Bei einer vom Prozeß entkoppelten Belüftung kommen noch Kosten für weitere Zuleitungen und ein entsprechendes Behältnis hinzu.

Die Gesamtkosten für eine Bleichbadkreislaufführung sind in Abhängigkeit von der Größe, den verwendeten Materialien und Pumpen 3 000 bis 8 000 DM.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

<u>Abfall</u>: Die betriebsinterne Wiederaufbereitung von Bleichbädern führt zu einer erheblichen Reduzierung der Bleichbadabfälle (ca. 90%). Unter Umständen (Wässerung zwischen Entwickler und Bleichbad) kann ein Bleichbadabfall gänzlich vermieden werden

Abwasser: Die Bleichbadaufbereitung ist nicht abwasserrelevant.

<u>Abluft</u>: Der reduzierte Transportaufwand vom Hersteller und zum Entsorger führt zu reduzierten Emissionen. Daneben fallen auch beim Entsorger geringere Emissionen an, da geringere Abfallmengen zu behandeln sind.

<u>Energie</u>: Einerseits ist für den Betrieb eines zusätzlichen Gerätes Energie erforderlich, andererseits führt der geringere Bedarf an Neuchemie zu einem insgesamt geringeren Energieverbrauch. Der geringere Transportaufwand und das geringere Abfallaufkommen beim Entsorger führen ebenfalls zu einem geringeren Energieverbrauch.

#### 5.3.3 Aufbereitung von Fixierbädern

Bei einer On-line-Fixierbadentsilberungs- bzw. -recyclinganlage handelt es sich nicht nur um eine Reinigung bereits gebrauchter Fixierlösung. Mit der Abscheidung elementaren Silbers aus dem Silberthiosulfatkomplex [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> an der Elektrode wird das Thiosulfatkomplexion wieder für eine erneute Bindung eines Silberions aktiviert. Auf diese Weise kann die wichtigste Wirksubstanz des Fixierbades immer wieder neu dem Prozeß zugeführt werden. Dies gilt für die Fixierbäder aller Prozesse. Der Fixierbadabfall kann dadurch bei hohen Durchsätzen um 70 % reduziert werden. Hierzu ist in einem ersten Schritt erforderlich, den Silbergehalt auf einem niedrigen Niveau zu halten. Da sich im Fixierbad naturgemäß Silber anreichert, wird die Konzentration durch eine Elektrolyse auf 0,3 bis 1 g Ag pro Liter gesenkt. Bei modernen Geräten wird die dabei verwendete Stromstärke über silbersensitive Meßelektroden oder einfach über eine Flächenabtastung gesteuert. Bei der unmittelbaren Messung mittels Meßelektroden besteht die Gefahr von Ablagerungen an der Elektrodenoberfläche. Um feste Verunreinigungen aus dem Fixierbad zu entfernen, werden Filter eingesetzt, deren Funktionstüchtigkeit über Druckdifferenzsensoren überwacht werden.

Nach der Filtrierung und Entsilberung erfolgt die Zudosierung der Auffrischlösung entsprechend der Analyse der Dichte, des pH-Wertes und des Silbergehaltes. Diese Analysen erfordern keine zusätzlichen Geräte.

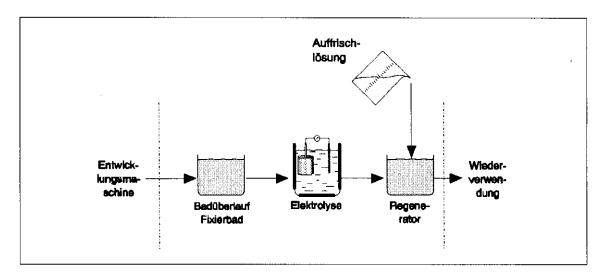


Abb. 5.3-4: Regenerierung von Fixierbädern aus den Prozessen C-41, EP-2, E-6, R-3 und RA-4

Kompaktanlagen werden von zahlreichen Herstellern vertrieben und z.B. über Wartungsverträge betreut. Einige Hersteller bieten die Möglichkeit der regelmäßigen Überwachung der Silberemissionen aus der Gesamtanlage, was gleichzeitig eine Effizienzprüfung der Arbeitsweise ihres Gerätes darstellt.

Betrachtet man ein Gerät für kleinere Durchsätze, das mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 5 oder 7 A arbeitet, ist bei Dauerbetrieb die Rückgewinnung von ca. 400 g Ag in 24 Stunden möglich.

Bei einem Silbergehalt von 3 bis 4 g/l ist damit die Behandlung von 100 l Fixierbad pro Tag möglich.

Laut den Angaben verschiedener Hersteller sind bei mittleren Durchsätzen (ab 2 000 l/a) Einsparungen bis zu 70 % des Fixierbadverbrauchs möglich.

#### Kosten

Der Preis eines entsprechenden Standgerätes für Entwicklungsmaschinen im Fach- oder Röntgenlabor liegt bei etwa 10 000,— DM (inkl. Kathode). Die Geräte sind sehr klein (H/B/T: ca. 40 cm × 75 cm × 65 cm) und dürften in jedem Labor einsetzbar sein, so daß keinerlei bauliche Maßnahmen erforderlich werden.

Ein wirtschaftlicher Betrieb der Anlagen ist ab 1 200 Litern Fixierbad pro Jahr möglich. Die Wirtschaftlichkeit würde sich gravierend verbessern, wenn mit einer Entsilberungsanlage alle anfallenden Fixierbäder aufbereitet werden könnten. Fixierbäder für verschiedene Farbprozesse sind in ihrem Aufbau zwar nahezu identisch. Eine gemeinsame Entsilberung der einzelnen Fixierbäder ist allerdings aufgrund der Verschleppungen aus vorgeschalteten Bädern kaum möglich. Dies gilt auch für den chargenweisen Betrieb. Für die Prozesse C-41, R-3, RA-4 und E-6 mit getrennten Bleich- und Fixierbädern und einer zusätzlichen Wässerung zwischen Bleich- und Fixierbad kann ein spezieller Fixierer für alle Prozesse eingesetzt werden, der dann auch gemeinsam aufbereitet werden kann. Die genannten Bedingungen sind allerdings nur in den seltensten Fällen anzutreffen (im allgemeinen nur bei Großfinishern), und meist auch nachträglich nicht zu realisieren.

Anders als bei interner Entwickleraufbereitung sind die Bedingungen für eine Fixierbadaufbereitung für alle farbaufbauenden Prozesse gleich. Anhand einer Gegenüberstellung aller Kosten und möglichen Gewinne wird die Wirtschaftlichkeitsgrenze für eine Anlage zur Rückführung von SW-Fixierer aufgezeigt. Da die Preise für Farbfixierer (0,40 bis 1,00 DM) beträchtlich unter der des SW-Fixierers (ca. 2,25 DM) liegen, verschlechtert sich die Wirtschaftlichkeit für Farbprozesse entsprechend. Mit einem SW-Prozeß geht man also vom günstigsten Fall aus.

In Kapitel 7.2 (Tab. 7.2-25) wird eine Wirtschaftlichkeitsrechnung auf der Basis eines Labors mit einem Fixierbadverbrauch von 1 200 1 pro Jahr (ohne Recycling) für eine automatische Anlage durchgeführt.

Die Wirtschaftlichkeit der Geräte auf elektrolytischer Basis zur On-line-Fixierbadentsilberung/-recycling für Fixiererverbräuche von weniger als 1 200 l/Jahr ist meist nicht gegeben. Außerdem bieten die kleinen Geräte hinsichtlich der Gefahr der Sulfidbildung keine ausreichende Sicherheit. Kostengünstige Geräte für geringe Durchsätze mit ausreichender Betriebssicherheit sind kaum zu erhalten, da diese von den Anlagenherstellern bisher noch nicht in Serie hergestellt werden. Mit dem Inkrafttreten des Kreislaufwirtschaftsgesetzes wird die Nachfrage allerdings steigen und mittelfristig auch die Angebotsseite verbessern.

Neben der Reduzierung des Fixierabfalls um bis zu 90 % kann die Abwasserbelastung mit Silber erheblich reduziert werden. Mit der Silberreduzierung von 2 bis 5 g/l (je nach Prozeß) auf weniger als 1 g/l wird auch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser in gleicher Relation verringert. Die Fixierbadentsilberung ist damit auch eine Maßnahme zur Reduzierung der Abwasserbelastung und des Frischwasserverbrauchs. Das Einsparpotential kann nur von wenigen anderen Maßnahmen zur Waschwasserreduzierung bzw. -aufbereitung überboten werden.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

<u>Abfall</u>: Die On-line-Entsilberung führt zu einer Abfallreduzierung von 75 % bis 90 %, für Krankenhäuser/Röntgenpraxen werden aufgrund von Erfahrungswerten 50 % angenommen

Bei einer chargenweisen Wiederaufbereitung (Großfinisher) beträgt die Abfallreduzierung über 90 %.

Abwasser: Eine On-line-Entsilberung führt zu einer geringfügig höheren Belastung mit Gelatine und Entwicklerlösung. Relevanter ist allerdings die geringere Silberfracht im Abwasser, da durch die niedrigere Silberkonzentration im Fixierer auch die Verschleppung des Silbers ins Wasserbad geringer ist.

Eine chargenweise Wiederaufbereitung des Fixierbades ist nicht abwasserrelevant.

<u>Abluft</u>: Der reduzierte Transportaufwand vom Hersteller und zum Entsorger führt auch zu reduzierten Emissionen. Beim Entsorger fallen geringere Emissionen an, da geringere Abfallmengen zu behandeln sind. Des weiteren entfällt die Abluftbelastung für die Herstellung von Neuchemie.

Energie: Für den Betrieb eines zusätzlichen Gerätes ist Energie erforderlich. Andererseits führt der geringere Bedarf an Neuchemie aber zu einem insgesamt geringeren Energieverbrauch. Mit dem reduzierten Transportaufwand ist eine weitere Reduzierung des Energieverbrauchs verbunden. Möglicherweise verringert sich durch das geringere Abfallaufkommen auch der Energiebedarf beim Entsorger.

#### 5.3.4 Aufbereitung von Bleichfixierbädern

Bleichfixierbäder fassen die Funktionen von Bleichbad und Fixierbad in einem Schritt zusammen. Verbrauchte Bleichfixierbäder enthalten Silber in Form des Silberthiosulfatkomplexes und Bleichsubstanzen in ihrer reduzierten Form. Zur Regenerierung müssen sie entsilbert werden, was elektrolytisch bei hohen Stromdichten, manchmal auch durch Zementation geschieht. Anschließend werden die reduzierten Bestandteile durch Belüftung reoxidiert und Auffrischlösung wird zugegeben (siehe Abbildung 5.3-5) [2, 31]. Die Einsparpotentiale sowie die Kosten entsprechen denen des Fixierbadrecyclings. Die Prozeßführung der Elektrolyse ist bei der Entsilberung des Bleichfixierbades wesentlich aufwendiger als bei der des Fixierbades. Die Neigung zur Sulfidausscheidung an der Elektrode ist ungleich höher. Mit der Sulfidausscheidung wird das Bleichfixierbad unbrauchbar. In der Praxis ist deshalb die betriebsinterne Entsilberung weniger verbreitet. Dieser erschwerten internen Aufbereitung ist allerdings zu verdanken, daß es für den verbreiteten Farbprozeß mit Bleichfixierbad, den RA-4 Prozeß, mittlerweile eine praxisbewährte extern aufbereitete Bleichfixierlösung gibt.

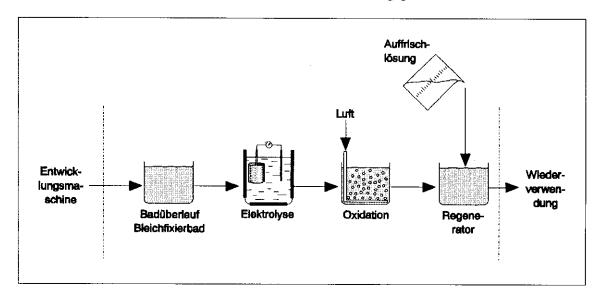


Abb. 5.3-5: Regenerierung von Bleichfixierbädern aus den Prozessen EP-2, RA-4 und R-3

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Die Bewertung der Umweltauswirkungen entspricht derjenigen für die betriebsinterne Aufbereitung von Fixierbädern.

## 5.3.5 Aufbereitung von Stoppbädern

Hauptbestandteil von Stoppbädern ist im wesentlichen Essigsäure (10–15%). Durch die pH-Wert-Senkung wird der Entwicklungsvorgang gestoppt. Aus ökonomischen Gründen macht ein Recycling keinen Sinn, da das Stoppbad im Vergleich zu anderen Fotobädern preiswert ist. Es werden auch keine Entsorgungskosten eingespart, da Stoppbäder meistens nach einer Neutralisation mit Natronlauge ins Abwasser eingeleitet werden. Laut Anhang 53 der Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift ist auch bei einem Flächendurchsatz von 30 000 m² eine Rückführung des Stoppbades nicht explizit gefordert.

Aus dem vorgeschalteten Bad sind Stoppbäder mit verschleppten Entwicklersubstanzen verunreinigt, bei Farbprozessen mit p-Phenylendiaminderivate CD-3 oder CD-4. Diese liegen im Stoppbad in anionischer Form vor und können mit einem Anionenaustau-

scher entfernt werden (siehe Abbildung 5.3-6). Außerdem kann die CSB-Belastung des Abwassers durch die Rückführung der Essigsäure erheblich reduziert werden.

Wässerungen nach dem Entwicklerbad verschleppen die gleiche Menge an Entwicklersubstanz wie Stoppbäder. Eine Pflicht zur Rückführung des Stoppbades besteht daher nur dann, wenn von seiten der Behörden verschärfte Anforderungen an die Abwasserqualität gestellt werden.

Der Anionentauscher kann mit frischem Entwickler regeneriert werden, wobei die im Ionentauscher enthaltenen CD-3- bzw. CD-4-Anionen in den Entwickler übergehen [31]. Eine betriebsexterne Regenerierung von Stoppbädern ist nicht bekannt.

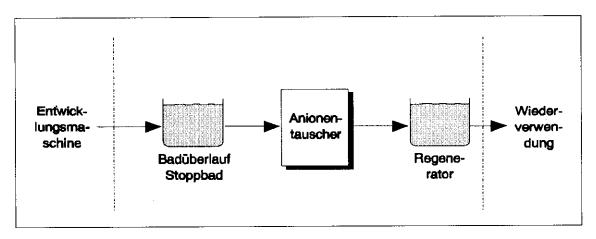


Abb. 5.3-6: Regenerierung von Stoppbädern

#### Kosten

Bei Vorhandensein einer Entwickleraufbereitungsanlage mit Anionenaustauscher, die chargenweise betrieben wird, kann das Stoppbad vor dem Entwicklerreinigungszyklus aufbereitet werden. Diese Möglichkeit ist allerdings von dem verwendeten Ionenaustauscherharz abhängig, und sollte daher mit den Herstellern vorab abgesprochen werden. Ist diese Variante möglich, fallen durch ein Stoppbadrecycling lediglich die Kosten für zusätzliche Leitungen und einen Auffangbehälter an. Aufgrund der - verglichen mit einem Entwicklerbad – äußerst geringen Konzentration an zu entfernenden Entwickleranionen sind die anfallenden Anionenaustauscherharzabfälle vernachlässigbar gering.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

<u>Abfall</u>: Die Wiederaufbereitung von Stoppbädern ist insofern geringfügig abfallrelevant, als im Abstand von einigen Jahren geringe Mengen an Ionenaustauscherharz entsorgt werden müssen.

Abwasser: Mit einer Stoppbadaufbereitung können ca. 90 % des Stoppbadabwassers vermieden werden. Wenn das Stoppbad vor dem Entwicklerreinigungszyklus aufbereitet wird, ist die Wiederaufbereitung bezüglich der Abwasserbelastung mit Entwickleranionen im Vergleich zur Einleitung nicht relevant.

Abluft: Der reduzierte Transportaufwand für die Anlieferung der Frischchemie führt auch zu reduzierten Emissionen. Des weiteren entfällt die Abluftbelastung für die Herstellung von Neuchemie.

Energie: Für den Betrieb eines zusätzlichen Gerätes ist Energie erforderlich. Andererseits führt der geringere Bedarf an Neuchemie aber zu einem insgesamt geringeren Energieverbrauch. Mit dem reduzierten Transportaufwand ist eine weitere Reduzierung des Energieverbrauchs verbunden.

## 5.3.6 Beurteilung der vorgestellten internen Verwertungsverfahren anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien

Im folgenden erfolgt eine ökologische Bewertung der internen Verwertungsverfahren (siehe Kap. 5.3.1 bis 5.3.5) für

- Entwicklerbad
- Bleichbad
- Fixierbad
- Bleichfixierbad
- Stoppbad

Da diese Bewertung rein qualitativ erfolgt, gilt sie unabhängig vom jeweiligen Vermeidungspotential.

#### Verwertungsebene

Als betriebsinterne Kreislaufverfahren handelt es sich um einen Wertstoffkreislauf auf höchster Verwertungsebene. Es wird keine Unterscheidung getroffen, ob durch das jeweilige Verfahren ein Wertstoff durch eine Aufarbeitung als Arbeitssubstanz seinem ursprünglichen Zweck wieder zugeführt werden kann, wie bei der On-line-Fixierbadentsilberung, oder ob die erneute Verwendung bereits durch eine Reinigung der Lösung, wie bei der Entwickleraufbereitung, erfolgt. Das Resultat, Abfallverminderung durch interne Kreislaufführung, ist in beiden Fällen gleich.

#### Anreicherungsverbot

Es erfolgt eine bessere Ausnutzung der aktiven chemischen Substanzen. Eine damit einhergehende Anreicherung durch die Verschleppung aus den vorgeschalteten Bädern sowie der zusätzlich aus der Fotoschicht gelösten Stoffe läßt sich aber nicht vermeiden. Da aber der anfallende Abfall nicht weiter als Grundstoff für neue Produkte verwendet werden kann, werden diese Anreicherungen auch nicht in neue Produktkreisläufe eingeschleust.

#### Vermischungsverbot

Die Verwertung erfolgt ohne Vermischung mit anderen Abfällen. Eine Vermischung mit anderen Abfällen würde eine Verwertung unmöglich machen.

#### Verdünnungsverbot

Die Verwertung erfolgt ohne Verdünnung. Eine Verdünnung würde eine Verwertung unmöglich machen.

#### Transportminimierung

Die Forderung nach einer Transportminimierung ist erfüllt. Bei der sonst verwendeten Frischchemie handelt es sich um Konzentrate, die noch mit 2 bis 4 Teilen Wasser zu einem fertigen Regenerat verdünnt werden. Bei einer Rücklaufquote von 50% wird nur die Hälfte der ursprünglich notwendigen Regeneratmenge benötigt und ebenso auch nur 50% der ursprünglich benötigten unverdünnten Frischchemie. Dem Fotolabor wird entsprechend weniger angeliefert. Auf den Entsorgungswegen wird außerdem die dem vermiedenen Abfall entsprechende Menge weniger transportiert.

#### 5.3.7 Vergleich betriebsinterner Badaufbereitungsverfahren

In Tabelle 5.3-2 sind die verschiedenen betriebsinternen Verfahren zur Badaufbereitung noch einmal vergleichend aufgeführt.

	Farbentwickler	Bleichbäder	Fixierbäder	Bleichfixierbäder	Stoppbäder
Verfahren •	Filtration  Entfernung von Bromidionen durch: Ionenaustausch Adsorberharz	Oxidation (Zugabe von Luft)  Zugabe von Auffrisch- lösung	Entsilberung durch Elektrolyse Zugabe von Auffrisch- lösung	Entsilberung durch Elektro- lyse bei hohen Stromdichten oder Zementa- tion Oxidation (Belüftung) Zugabe von Auffrisch- lösung	Entfernung von verschleppten Entwicklersub- stanzen durch Anionenaustau- scher Zugabe von Auffrisch- lösung
Mindest- durchsatz	12 000 bis 14 000 1/a		1 200 l/a		
Rücklauf- quoten (Einspar- potential)	Ionentauscher bis 60 % Ionentauscher und Adsorption bis 90 %	mindestens 50 %	bis 75%	bis 70 %	bis 90 %
Kosten	10 000 bis 45 000 DM (automatische Dosieranlagen)	3 000 bis 8 000 DM	7 000 bis 10 000 DM		

Tab. 5.3-2: Vergleich betriebsinterner Badaufbereitungsverfahren

## 5.4 Externe Aufbereitung verbrauchter Fotobäder

Hierbei handelt es sich um ein Kreislaufsystem über einen externen Verwerter. Die verbrauchten Bäder werden vom Verwerter abgeholt. Gleichzeitig wird frisch aufbereitete Recyclingchemie angeliefert.

Dabei ist darauf zu achten, daß die Standzeiten der aufzubereitenden Bäder nicht länger als drei Monate werden, da diese sich sonst zersetzen [33].

Eine solche außerbetriebliche Regenerierung wird für die folgenden Bäder angeboten:

- SW-Fixierbäder
- RA-4-Bleichfixierbäder
- RA-4-Farbentwicklerbäder
- C-41-Farbentwicklerbäder
- C-41-Fixierbäder

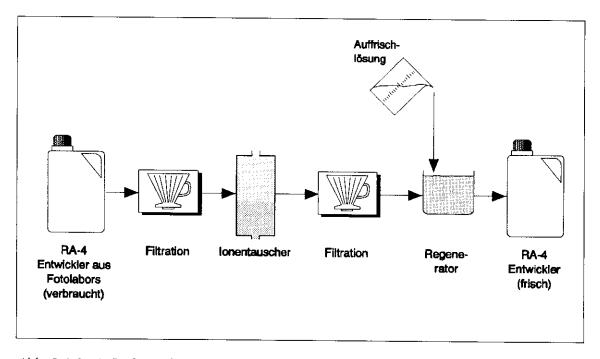
Es sind einige Betriebe bekannt (siehe Kapitel 5 und 7), die Fixierbäder aus Röntgenprozessen bei Ärzten und Krankenhäusern einsammeln und im kleinen Maßstab extern regenerieren. Anschließend werden die Recyclingfixierbäder etwa zum halben Neupreis an Röntgenärzte etc. wieder verkauft. Die Erfahrungen beispielsweise der Universitätsklinik Oldenburg mit extern aufbereiteten Fixierbädern sind ausnahmslos positiv. Dort wird im gesamten medizinischen Bereich ausschließlich Recyclingfixierbad eingesetzt. Das Recycling von RA-4 Chemie wird seit einigen Jahren erfolgreich durchgeführt. Trotz anhaltender Zurückhaltung bei der Mehrzahl der Fotolabore ist die Resonanz bei den Unternehmen, die die Recyclingchemie einsetzen, eindeutig positiv. Es konnten bisher keine qualitativen Unterschiede weder im Handling noch im Produkt gegenüber der Frischchemie festgestellt werden. Die Regenerierraten sind für Neu- und Recyclingchemie gleich.

Wie die Qualität der Recyclingprodukte für den C-41 Prozeß ist, kann noch nicht beurteilt werden, da noch keine Praxiserfahrungen in größerem Maßstab vorliegen. Es erfolgt z. Z. erst die Markteinführung. Jedoch kann man davon ausgehen, daß die Zurückhaltung bei der Verwendung von Recyclingchemie auch diese Alternative zur Entsorgung treffen wird. Es wird hierbei zu beachten sein, daß mit diesem Prozeß Filme entwickelt werden. Dieser Entwicklungsschritt kann – im Gegensatz zur Papierentwicklung – nicht wiederholt werden. Die Anwender sollten also darauf achten, daß der Hersteller der Recyclingchemie eine eindeutige Qualitätsgarantie abgibt.

Der Kostenvorteil bei Verwendung von extern aufbereiteter Chemie gegenüber der Neuchemie und den zusätzlichen Entsorgungskosten liegt bei mindestens 50 %.

In Abbildung 5.4-1 ist beispielhaft die externe Aufarbeitung von Farbentwicklern aus dem RA-4 Prozeß (wie sie auch für den Entwickler des C-41 Prozesses gültig ist) aufgeführt. Der Entwickler durchläuft hierbei nacheinander einen Filter, einen Anionenaustauscher und nochmal einen Filter. Anschließend werden nach einer Analyse die verbrauchten Chemikalien ergänzt [32].

Bei der Fixierbadaufbereitung wird statt des Ionenaustauschers eine Elektrolyse eingesetzt. Bei der Bleichfixieraufbereitung wird diese noch um eine Belüftungsanlage ergänzt.



Abh. 5.4-1: Außerbetriebliche Regenerierung des Farbentwicklers aus dem Prozeß RA-4

Durch den Einsatz der Recyclingchemie kann betriebsintern der Abfall aus den Badüberläufen vermieden werden. Die Recyclingprodukte werden i. a. in 250 1 Behältern angeliefert, denen direkt das fertige Regenerat entnommen wird. Der Badüberlauf wird in die Behältnisse der letzten Lieferung aufgefangen. Auf diese Weise fallen auch keine Verpackungsabfälle an.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

<u>Abfall</u>: Die betriebsexterne Badaufbereitung führt zu einer Abfallreduzierung, die in einer Spanne von 74 bis 90 % je nach Bad liegt. Nach Angabe eines Verwerters werden etwa 80 % der eingesammelten Bäder wiederaufbereitet, während 20 % verworfen werden. Daneben werden durch die Mehrfachverwendung der Transportbehälter beträchtliche Mengen an Verpackungsabfällen eingespart.

<u>Abwasser</u>: Die betriebsexterne Badaufbereitung ist beim Betreiber nicht abwasserrelevant. Möglicherweise entstehen beim Verwerter zusätzliche Abwasserbelastungen durch die Regenerierlösung für den Ionenaustauscher. Wegen fehlender Daten ist eine Quantifizierung nicht möglich.

Abluft: Der erhöhte Transportaufwand führt zu erhöhten Schadstoffemissionen. Andererseits wird die Belastung durch die Herstellung von Neuchemie und durch evtl. bei der Entsorgung auftretende Emissionen vermindert. Insgesamt ist die externe Badaufbereitung also nicht abluftrelevant.

Energie: Einerseits führt der erhöhte Transportaufwand zu einem erhöhten Energieverbrauch. Andererseits wird der Energieverbrauch für die Herstellung von Neuchemie und der Energieverbrauch für die Entsorgung vermindert. Wegen fehlender Daten ist eine Quantifizierung nicht möglich.

## 5.4.1 Beurteilung der externen Verwertung anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien

#### Verwertungsebene

Es handelt sich um einen Wertstoffkreislauf, da es sich um die Rücknahme von Recyclaten eigener Herkunft handelt, die für den gleichen Prozeß und für den gleichen Zweck eingesetzt werden wie die ursprünglichen Produkte, was der Verwertungsebene entspricht.

#### Anreicherungsverbot

Es werden keine umweltschädlichen Stoffe im Regenerat angereichert.

Beim Verwerter ist geplant, Fotobäder unterschiedlicher Herkunft, aber aus gleichen Prozessen gemeinsam aufzubereiten. Durch entsprechende Qualitätskontrollen gewährleistet der Verwerter eine der Neuchemie gleichwertige Qualität der Recyclingchemie. Dadurch ist auch eine Anreicherung mit Schadstoffen durch Verwendung unsachgemäß behandelter Bäder beim Anwender ausgeschlossen.

#### Vermischungsverbot

Bei der Aufbereitung werden den Recyclaten keine anderen Reststoffe (oder Abfälle) zugemischt. Die gemeinsame Aufarbeitung von Bädern unterschiedlicher Herkunft zählt nicht als Vermischung, da sie aus einheitlichen Prozessen stammen. Vor ihrem Verbrauch wären die einzelnen Bäder untereinander austauschbar gewesen, da ihre Bestandteile und deren Konzentrationen nur unwesentlich voneinander abweichen.

#### Verdünnungsverbot

Bei der Aufbereitung werden die Recyclate nicht verdünnt. Die gemeinsame Aufarbeitung von Bädern unterschiedlicher Herkunft zählt nicht als Verdünnung, da sie aus einheitlichen Prozessen stammen.

#### **Transportminimierung**

Die Forderung nach einer Transportminimierung ist nicht erfüllt. Gegenüber der internen Aufbereitung ist natürlich ein erheblicher Transportaufwand zu betreiben. Da nur relativ wenige Verwerter auf diese Dienstleistung eingerichtet sind (in Baden-Württemberg existiert kein Fixierbadrecycler) und die erforderliche Anlagentechnik (ca. 100 000 DM Investitionskosten für eine 20 000-Liter/Jahr-Anlage) sich nur bei entsprechend zahlreichem Kundenkreis und entsprechend großem Einzugsgebiet rentieren wird, kann dies Problem auch bei einer verbesserten baden-württembergischen Verwertungsstruktur nur teilweise entschärft werden.

Die Frischchemie wird in der Regel in Form von flüssigen Konzentraten angeliefert, die für die Anwendung noch mit zwei bis vier Teilen Wasser aufgemischt werden. Gegenüber den Neuprodukten besteht also hinsichtlich des Transportaufwands ebenfalls ein Nachteil.

## 5.5 Einsatz von Low-Rate-(LR-)Chemie

Regenerate sind Lösungen, mit denen den Fotobädern als Ersatz für die verbrauchten neue Einsatzstoffe zugeführt werden. Hauptbestandteil dieser Lösungen ist Wasser. In Low-Rate-Regeneraten ist der Wasseranteil niedriger. Die Zusammensetzung der herkömmlichen, konfektionierten Auffrischlösungen zur Herstellung der Regenerate erlaubt ihre Verwendung sowohl in Geräten mit geringen Durchsätzen an Fotomaterial und Fotochemie als auch mit sehr großen Durchsätzen. Low-Rate-Chemie ist auf die Bedingungen bei höheren Durchsätzen konzipiert. Da die Konzentration an Wirkstoffen optimiert ist, wird weniger Regenerat zugeführt. In Einzelfällen ist so eine Reduzierung des Volumens des zu entsorgenden Badüberlaufs um bis zu 50 % möglich. Die Variation des Wasseranteils im Regenerat kann je nach Prozeßbedingungen nur in engen Grenzen erfolgen. Im folgenden erfolgt eine kurze Darstellung des Hintergrunds. Wesentliches Kriterium für eine stabile Prozeßführung ist eine gleichbleibende Konstanz der Konzentrationen der chemischen Bestandteile der Einzelbäder. Konzentrationsänderungen resultieren aus:

- a) Überführung der Einsatzstoffe durch die gewünschten Reaktionen.
- b) Verdunstung des Wasserbestandteils,
- c) Zersetzung der Einsatzstoffe (z.B. durch Oxidation) bzw. Reaktion mit Folge- und Zwischenprodukten der übrigen Badbestandteile.

Die Konzentrationsänderungen durch 2. und 3. sind eine Funktion der Turnover-Zeiten der Bäder. Je länger die mittlere Turnover-Zeit des Regenerates im Bad ist, desto mehr unerwünschte Nebenreaktionen laufen im Bad ab (bezogen auf den Durchsatz). Das Verhältnis von Regeneratzulauf zu Badvolumen muß also ausreichend groß sein, um die Verweilzeit klein zu halten.

Die in den letzten Jahren erfolgte Optimierung der Einsatzstoffe auf die Prozeßbedingungen hat diesen Aspekt derart berücksichtigt, daß bei hohen Durchsätzen (bezogen auf die Anlagenkapazität) an zu bearbeitenden, Fotomaterial und damit hohen Regene-

ratmengen die Standardregenerate durch Low-Rate-Regenerate ersetzt werden kann, die sich durch geringere Regeneratzuflußmengen bei veränderter Zusammensetzung zwischen z.B. Oxidationsschutzmitteln und Arbeitssubstanzen (z.B. Entwickler- oder Fixierwirkstoffe) auszeichnen.

Zu empfehlen sind diese LR-Regenerate bei mittleren bis hohen Durchsätzen. Als Richtwerte können folgende Faustregeln herangezogen werden.

- geringer Durchsatz: Regeneratzulauf pro Woche geringer als 25 % des Tankvolumens
- mittlerer Durchsatz: Regeneratzulauf pro Woche geringer als 0,5-1faches des Tankvolumens
- hoher Durchsatz: Regeneratzulauf pro Woche größer als das 2fache des Tankvolumens

Low-Rate (LR) gibt es für Entwickler, Fixierer und Bleichbäder für alle gängigen Prozesse (C-41, RA-4 [auch Bleichfix], E-6, SW).

LR Konzentrate werden von den meisten Herstellern bereits angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von den herkömmlichen flüssigen Konzentraten. Auch hinsichtlich der Verarbeitung bedeuten sie keinen Mehraufwand. Ihr Einsatz setzt allerdings immer einen ausreichenden Durchsatz sowie eine präzise Dosierung voraus.

Berücksichtigt werden sollte auch, daß mit der Reduzierung der jeweils zuzuführenden Regeneratmenge auch die Dosierung präziser sein muß. Inwieweit ein für herkömmliche Regenerate bereits verwendetes Dosiersystem auch für eine genauere Dosierung von LR-Chemie geeignet ist, muß im Einzelfall geprüft werden.

Ein externes Recycling des anfallenden Abfalls ist durch die Höherkonzentrierung erheblich schwieriger. Für die Anwendungsfälle von Low-Rate-Chemie wird kein externes Recycling angeboten.

#### Kosten

Die Kosten für LR-Chemie sind mengenbezogen geringfügig größer als die der herkömmlichen Fixier- und Entwicklerprodukte, so daß sich für die Einkaufskosten geringe Nachteile ergeben. Bei einem durchschnittlichen Entsorgungspreis pro Liter Fotochemie von 1 DM lassen sich aber bei einer Abfallreduzierung von 10 bis 50 % die entsprechenden Entsorgungskosten jährlich einsparen.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Es kommt zwar zu einer Volumenverkleinerung der fotografischen Abfälle, da das eingesetzte Regenerat konzentrierter ist. Damit ist auch die Beladung des Abfalls mit den chemischen Wirkstoffen, die im Abfall als Schadstoffe gewertet werden, größer. Dies ist für nachfolgende Abfallbehandlungsverfahren u. U. von Bedeutung. Wenn die Fotoabfälle beim Entsorger in einer Destillationsanlage behandelt werden, wird die gleiche Restmenge Konzentrat und eine kleinere Menge Destillat erhalten. Insgesamt ist die Abfallmenge gleich.

<u>Abwasser</u>: Die Verwendung von Low-Rate-Chemie ist insofern abwasserrelevant, als die durch Verschleppung ins Waschwasser transportierten Entwickler- und Fixierlösungsreste, bei etwa gleichen Mengen, konzentrierter sind und damit die Schadstoff-Fracht im Abwasser bis zu 20 % höher ist, als dies beim Einsatz normalkonzentrierter Chemie der Fall wäre.

Abluft: Der reduzierte Transportaufwand führt zu geringeren Emissionen.

Energie: Es ergeben sich keine energierelevanten Konsequenzen für den Anwender. Beim Hersteller sind die im Rahmen der Transportminimierung eingesparten Energien zu berücksichtigen.

## 5.6 Vermeidung von Verpackungsabfällen – Einsatz von Pulvern oder Granulaten für das Entwicklerregenerat

Die Chemikalien für den Neuansatz der Regenerate liegen üblicherweise in Form konzentrierter Flüssigkeit vor. Vom Hersteller werden sie i. a. in 1–5-l-Kunststoffbehältnissen (je nach Komponente) angeliefert. Für einen Entwickleransatz müssen teilweise drei Komponenten verwendet werden. Da sie nach dem Öffnen der Flaschen nur begrenzte Zeit haltbar sind, sind sie jeweils für einen Ansatz dimensioniert. Mit drei Teilen Wasser gemischt, ergeben fünf Liter Konzentrat 20 Liter Regenerat.

Pulver oder Granulate werden in gebrauchsfertigen (z. B. 20 l) Gebinden angeboten. Sie sind in der Originalverpackung (i. a. Kunststoffsack) bei sachgerechter Lagerung relativ lange haltbar. Sie bieten bezüglich Gewicht, Volumen und Abfallbeseitigung erhebliche Vorteile. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von denen aus flüssigen Konzentraten.

Von den meisten Herstellern werden solche Produkte für den SW-Prozeß angeboten. Für Farbprozesse bieten dagegen nur wenige Hersteller Pulverchemie an. Gegenüber früheren Trockenprodukten sind diese Pulver und Granulate rieselfähig und leicht auflösbar. Zur Regeneratzubereitung benötigt man allerdings noch einen Mixer. Bei Verwendung von Pulvern sollte das Anmischen im geschlossenen Rührwerksbehälter erfolgen. Allerdings ist beim Einrühren des Pulvers in die Wasservorlage eine Staubentwicklung zu vermeiden. Bei Verwendung von Granulaten ist die Staubentwicklung weitaus geringer. Da die meisten Labore über geschlossene Mixer verfügen, ist diese Gefahr i. a. ausgeschlossen. Von einem Hersteller werden diese Mixer mit einem Volumen von 20 oder 40 Liter bereits zu einem Preis von ca. 2 000 DM angeboten. Auch sollte ein Hautkontakt mit Pulvern und Granulaten vermieden werden. Die in den Fotochemikalien enthaltenen Stoffe sind teilweise sehr gesundheitsgefährdend (CD4 ist toxisch, Hydrochinon ist krebsverdächtig). Auf die entsprechenden Hinweise zur Toxizität sowie einer sicheren Verarbeitung ist genauestens zu achten. Grundsätzlich sollte nur ausgebildetes Fachpersonal mit diesen Trockenchemikalien umgehen.

Für Minilabs wird bereits Chemie in Tablettenform verwendet. Bei Bedarf wird die Tablette automatisch in die Wasservorlage geworfen. Gegenüber den Pulvern und Granulaten bieten diese die Vorteile weiterer Volumenreduzierung und besserer Auflösbarkeit in der Wasservorlage. Diese Technik wird z. Z. auch für Fachlaborprozesse weiterentwickelt.

#### Kosten

Für die Regenerate bestehen zwischen Pulvern und Konzentraten keine Preisunterschiede. Da die Kunststoffflaschen i.a. über DSD kostenlos entsorgt werden, entstehen für den Anwender von Trockenchemie nur durch interne Platzersparnis wirtschaftliche Anreize. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der längeren Haltbarkeit. Außerdem sind bei der Lagerung von Trockenchemie nicht so strenge Sicherheitsvorkehrungen zu treffen wie bei der Lagerung von Flüssigchemie.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Reduzierung von Kunststoffabfällen ist beträchtlich. Die flüssigen Konzentrate bestehen zu mehr als 85 % aus Wasser, das verpackt, transportiert und gelagert

werden muß. Mit einem vollständigen Einsatz von Pulver- oder Granulatchemie kann eine 80%ige Reduzierung des Kunststoffabfalls erzielt werden. Bezüglich des Abfallaufkommens der Fotobäder ist er nicht relevant.

Abwasser: Der Einsatz von Pulver- oder Granulatchemie ist nicht abwasserrelevant.

Abluft: Der Einsatz von Pulver- oder Granulatchemie ist bei sachgemäßer Handhabung (Vermeidung von Staubentwicklung) nicht abluftrelevant. Beim Einsatz von Granulat ist die Staubentwicklung von vornherein geringer.

<u>Energie</u>: Für den Anwender ergeben sich keine energierelevanten Konsequenzen. Beim Hersteller sind aber die Eindampfenergien sowie die im Rahmen der Transportminimierung eingesparten Energien zu berücksichtigen, die beide quantitativ nicht abgeschätzt werden können.

## 5.7 Altfilmaufarbeitung

In der Bundesrepublik werden jährlich

- 15 Millionen m² Röntgenfilm zu medizinischen oder Materialprüfungszwecken
- 9 Millionen m<sup>2</sup> Mikro- und Kinefilm etc.
- 9 Millionen m<sup>2</sup> Colorfilm

sowie nicht genau bezifferbare Quadratmeter Reprofilm und sonstige Filmarten verbraucht.

Für Baden-Württemberg würde dies einen abgeschätzten Altfilmanfall von 4 bis 5 Millionen m² oder ca 1000 t pro Jahr bedeuten. Diese Menge wird üblicherweise verbrannt. Einige Recyclingunternehmen gewinnen das Silber aus der Asche wieder zurück, was insbesondere bei Röntgenfilmen sehr attraktiv sein kann.

Ein neues Verfahren erlaubt die Entschichtung von Röntgenfilmen mit Hilfe von Enzymen. Das Polyethylenterephthalat (PET) als Trägermaterial der fotosensitiven Schicht wird zurückgewonnen und kann für andere Zwecke, z. B. Kopierfolien wiederverwendet werden. Der Materialwert dieser Folien übersteigt nach Angaben des Recyclingunternehmens den des Silbers in der fotosensitiven Schicht deutlich. Es gibt bereits einige Unternehmen, die diese Recyclingmöglichkeit nutzen. Da jedoch bisher wichtige Fragen insbesondere in ökonomischer Hinsicht ungeklärt sind, kann Interessenten zur Zeit nur empfohlen werden, sich ein Vergleichsangebot einzuholen. So bleibt bisher offen, ob das hier beschriebene Verfahren ökonomisch konkurrenzfähig ist.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Eine Bewertung der Umweltauswirkungen kann nur für Veraschung (Verbrennung) der Altfilme getroffen werden. Über die Entschichtung mit Enzymen ist noch zu wenig bekannt.

Abfall: Bei der Verbrennung von Altfilmen entsteht Asche, die entsorgt werden muß. Das in der Asche enthaltene Silber kann extern wiederaufbereitet werden und wird wie Neumaterial eingesetzt.

Abwasser: Die Verbrennung von Altfilmen ist nicht abwasserrelevant.

Abluft: Bei der Verbrennung bilden sich die üblicherweise bei der Verbrennung von Kunststoffen entstehenden gasförmigen Emissionen, die z. T. in der Rauchgaswäsche der Verbrennungsanlage wieder aus der Abluft entfernt werden, z. T. aber auch in die

Atmosphäre entweichen. Bei energetischer Nutzung ist aber die Einsparung von Emissionen an anderer Stelle zu berücksichtigen.

<u>Energie</u>: Da die Altfilme einen schr hohen Brennwert aufweisen, wird bei der Verbrennung Energie erzeugt, die genutzt werden kann.

## Beurteilung anhand zusätzlicher ökologischer Kriterien

#### Verwertungsebene

Es wird ein Wertstoff (Silber) aus der Asche zurückgewonnen. Dieser wird extern wiederaufbereitet und kann wie Neumaterial eingesetzt werden. Das Trägermaterial wird im Falle der Veraschung jedoch nur energetisch und damit auf unterster Verwertungsebene genutzt.

#### Anreicherungsverbot

Es werden keine Schadstoffe im zurückgewonnenen Material angereichert.

#### Vermischungsverbot

Es werden keine verschiedenartigen Abfälle miteinander vermischt.

#### Verdünnungsverbot

Das Entweichen von Schadstoffen in die Luft ist als Verdünnung zu werten, erfolgt aber im rechtlich zulässigen Rahmen.

## <u>Transportminimierung</u>

Es entsteht ein zusätzlicher Transportaufwand durch den Transport der Filme zum Verwertungsunternehmen.

## 5.8 Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung

In diesem Kapitel werden Maßnahmen vorgestellt, die zur Verbesserung der Abwassersituation in Foto- und Röntgenlaboren führen.

Die wichtigsten Abwasserquellen in Fotolaboren und Röntgenlaboren sind die Schlußwässerungen. 10 bis 100 l Frischwasser werden pro Quadratmeter Fotomaterial für diesen Arbeitsschritt benötigt. Der Frischwasserbedarf für Zwischenwässerungen ist bedeutend geringer. Zudem enthalten Zwischenwässerungen kein Silber als Schadstoff. Zwischenwässerungen hinter Bleichbädern enthalten EDTA.

Mit Maßnahmen zur Abwasserminimierung wird einerseits eine Reduzierung des Frischwasserbezugs und damit der Abwassermenge verfolgt und andererseits eine geringere Schadstofffracht im Abwasser angestrebt. Vielfach lassen sich mit einer Maßnahme beide Ziele erreichen. Nach einer Entsilberung der Schlußwässerungen können diese z.B. wieder den Wässerungen zugeführt werden. Abwasserfracht und -menge sind also gleichzeitig reduziert.

Hinsichtlich der Silberfracht sind insbesondere die Grenzwerte des Anhang 53 der Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift zu berücksichtigen (siehe Kap. 2.2.1.2).

Die Auflagen für die Silberfrachten gelten nur für das Einleiten der Spülwässer. Sie sind gestaffelt nach Betriebsgrößen:

- Betriebe mit einem Verbrauch an Fotomaterial von weniger als 200 m² werden nicht berücksichtigt
- Für Betriebe von 200 bis 3 000 m² pro Jahr gibt es keine Auflagen, d. h. das Spülwasser darf ohne weitere Vorbehandlung eingeleitet werden.
- Für Betriebe zwischen 3 000 m² und 30 000 m² pro Jahr beträgt die zulässige Silberfracht 50 mg/m² für Schwarzweiß- und Röntgenprozesse und 70 mg/m² für Farbprozesse
- Für Betriebe mit mehr als 30 000 m² darf die Silberfracht höchstens 30 mg/m² betragen.

Im folgenden Kapitel wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem sich in Abhängigkeit von den jeweiligen Prozeßbedingungen die Silberfrachten für die einzelnen Prozesse abschätzen lassen.

## 5.8.1 Abschätzung der Silberfrachten in die Schlußwässerung

Mit den Fixier- bzw. Bleichfixiereranhaftungen am Fotomaterial wird Silber als Silberthiosulfatkomplex ins Spülwasser verschleppt. Die Silberfracht ist vom Prozeß und der Prozeßführung abhängig. In Tabelle 5.8-1 sind die Silberfrachten für die Standardprozesse unter üblichen Prozeßbedingungen aus den Prozeßparametern berechnet. Berechnungsgrundlagen sind die Silbergehalte der verwendeten Filmmaterialien und die Regenerierraten bei mittlerer Maschinenauslastung für den Fixierer (bezogen auf m² Filmmaterial) sowie die Verschleppungsraten. Folgende realistische Rahmenbedingungen sind getroffen worden:

- a) Bei den Prozessen SW-Negativ, SW-Positiv und SW-Röntgen verbleibt 50 % des ursprünglichen Silbers als Bildschwärzung im fertigen Bild; die restlichen 50 % werden im Fixierbad gelöst.
- b) Bei den Farbprozessen einschließlich der Umkehrprozesse wird das gesamte Silber im Fixierbad gelöst.
- c) Bei den Prozessen RA-4 und P3-X sind für die Silbergehalte und die Regenerierraten Mittelwerte der Verfahren für transparentes Displaymaterial und Fotopapier verwendet worden.
- d) Für die Verschleppungsraten sind für die Prozesse E-6, C-41 und SW-Film Werte für Hängermaschinen und Rollentransportmaschinen zugrundegelegt.
- e) Für die Prozesse RA-4 und P3-X sind Rollentransportmaschinen mit einer Breite größer als 1 m und für den Prozeß S/W-Papier eine Rollentransportmaschine kleiner als 1 m vorausgesetzt. Die Verschleppung wird bei ersteren durch größere Unwuchtigkeiten der Transportrollen um 50 % höher angesetzt.
- f) Beim SW-Röntgenprozeß ist eine beidseitige Beschichtung mit Silber berücksichtigt.

	Silbergehalt im Fotomaterial $g_{Ag}/m^2$	Standard- regenerierrate ml/m²	Silbergehalt im Fixierbad g <sub>Ag</sub> /l	Flüssi verschl ml/		Silberfr die Wäs mg	sserung
E-6	6	1 100	5,5	2501	402	1 3701	2202
C-41	6	900	6,7	2501	402	1 6701	270 <sup>2</sup>
SW-Film	6	1 200	2,5	2501	402	6201	1002
RA-4	1,5	300	5	6	0	30	00
P3-X	3	380	7,9	6	0	47	70
SW-Papier	4	400	3,8	4	0	15	50
SW-Röntgen	7	800	4,4	6	0	. 27	70

1 = Hängermaschinen, 2 = Rollentransportmaschinen

Tab. 5.8-1: Prozeßabhängige Silberfrachten

In der Praxis können die tatsächlichen Silberfrachten von den theoretisch ermittelten abweichen. Eine Erhöhung der Regenerierrate führt z.B. unmittelbar zu einem geringeren Silbergehalt im Fixierbad und damit zu einer reduzierten Silberverschleppung. Werden in einem Fotolabor mehrere Prozesse betrieben, können die Silberfrachten der Tabelle 5.8-1 benutzt werden, um eine mittlere quadratmeterbezogene Silberfracht zu errechnen. Liegen die Werte über den Grenzwerten des Anhang 53, sollten Maßnahmen zur Reduzierung der Silberfracht, wie sie in diesem Kapitel beschrieben sind, umgesetzt werden.

## 5.8.2 On-line-Entsilberung des Fixier- bzw. des Bleichfixierbades

Eine Reduzierung des Silbergehaltes im Fixier- bzw. Bleichfixierbad durch eine Online-Entsilberung führt zu einer unmittelbaren Reduzierung der Silberverschleppung ins Spülwasser. Für eine quantitative Abschätzung dieses Effektes wird eine Absenkung des Silbergehaltes durch die Entsilberung auf 1 g/l im Fixierbad angenommen. Mit den üblichen Entsilberungsverfahren werden i. a. geringere Silbergehalte und damit geringere verschleppte Silbermengen erreicht. In Tabelle 5.8-2 sind die Silberfrachten mit und ohne On-line-Entsilberung für die gleiche Flüssigkeitsverschleppung in die Wässerung wiedergegeben.

			ohne En	Entsilberung		mit Entsilberung			
	Flüssigkeits- verschleppung ml/m²		Silbergehalt im Fixierbad g <sub>Ag</sub> /l	m Fixierbad die Wässerung		im Fixierbad   die V		erfracht in Wässerung mg/m²	
E-6	2501	40 <sup>2</sup>	5,5	1 3701	2202	1	2501	402	
C-41	2501	402	6,7	1 6701	270²	1	2501	402	
SW-Film	2501	402	2,5	6201	1002	1	250 <sup>1</sup>	402	
RA-4	6	0	5	3(	00	1	6	0	
P3-X	6	0	7,9	470		1	6	0	
SW-Papier	4	0	3,8	150		1	4	0	
SW-Röntgen	6	0	4,4	270		1	6	0	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> – Hängermaschinen, <sup>2</sup> = Rollentransportmaschinen

Tab. 5.8-2: Reduzierung der Silberfrachten durch eine On-line-Fixierbadentsilberung

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Eine Bewertung der Umweltauswirkungen der On-line-Fixierbadentsilberung ist dem Kap. 5.3.3 zu entnehmen.

#### 5.8.3 Einbau von Fixierbadkaskaden

Wenn eine On-line-Entsilberung nicht möglich sein sollte, kann die Verschleppung des Silbers ins Abwasser auch durch den Einbau von Fixierbad- bzw. Bleichfixierbadkaskaden gesenkt werden. Üblich sind zweistufige und dreistufige Kaskaden. In Tabelle 5.8-3 sind Beispiele für die Silberkonzentrationen und Verschleppungen ins Abwasser angegeben.

		einfaches Fixierbad		zweistufig	zweistufige Kaskade		e Kaskade
	Flüssig- keitsver- schleppung ml/m²	Silber- gehalt im Fixierbad g <sub>Ag</sub> /l	Silberfracht in die Wässerung mg/m²	Silber- gehalt im letzten Fixierbad g <sub>Ag</sub> /l	Silberfracht in die Wässerung mg/m <sup>2</sup>	Silber- gehalt im letzten Fixierbad g <sub>Ag</sub> /l	Silberfracht in die Wässerung mg/m²
E-6	250	7	1750	1 .	250	k. A.	k. A.
C-41.	250	7	1750	2	500	0,3	75
SW- Film	250	8	2000	2	500	k. A.	k. A.
RA-4	80	3	240	0,3	24	k. A.	k. A.
SW- Papier	40	5	200	1	40	k. A.	k. A.

Tab. 5.8-3: Reduzierung der Silberfrachten durch den Einsatz von Fixierbadkaskaden

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Der Einsatz von Fixierbadkaskaden ist nicht abfallrelevant.

<u>Abwasser</u>: Durch den Einsatz von Fixierbadkaskaden kann die Verschleppung von Silber in die Schlußwässerung erheblich abgesenkt werden. Zahlenwerte sind der Tabelle 5.8-3 zu entnehmen.

Abluft: Der Einsatz von Fixierbadkaskaden ist nicht abluftrelevant.

Energie: Der Einsatz von Fixierbadkaskaden ist nicht energierelevant.

#### 5.8.4 Entsilberung der Schlußwässerung

Als Entsilberungsverfahren für Schlußwässer eignet sich besonders das Ionenaustauscherverfahren, das bereits ausführlich in Kap. 5.2.1.2 behandelt wurde. Nicht so verbreitet ist die elektrolytische Waschwasserentsilberung, die in Kap. 5.2.1.1 erläutert wird.

Die Spülwasserrückführung setzt eine Behandlung der Spülwasserüberläufe voraus, da sonst mit einer Aufkonzentration von unerwünschten Substanzen (insbesondere Silber)

zu rechnen ist. Hierzu wird das Spülwasser zunächst gefiltert und dann über einen Ionenaustauscher gepumpt. Zur Entsilberung werden meist stark basische Ionentauscher mit Harzgerüst eingesetzt, die den anionischen Silberdithiosulfokomplex gegen Chloridionen austauschen. Der Ionentauscher kann durch Spülen mit einer konzentrierten Thiosulfatlösung oder Chloridlösung wieder regeneriert werden.

Probleme können Mikroorganismen im Spülwasser verursachen, die sich bei Verunreinigungen des temperierten Wassers leicht vermehren können.

Nach dem Ionentauscher wird das gefilterte und entsilberte Waschwasser mit soviel Frischwasser versetzt, bis eine einwandfreie Wässerung wieder gewährleistet ist.

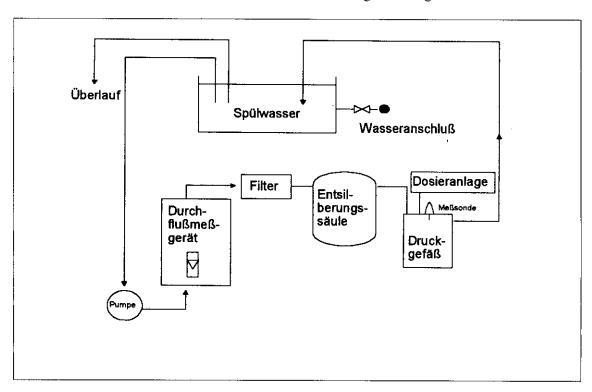


Abb. 5.8-1: Spülwasserrückführungsanlage

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Eine Bewertung der Umweltauswirkungen der Spülwasserrückführung mittels Ionentauscher ist dem Kap. 5.2.1.2 zu entnehmen. Die Bewertung der Umweltauswirkungen der Spülwasserrückführung mit Hilfe einer elektrolytischen Waschwasserentsilberung befindet sich in Kap. 5.2.1.1.

#### 5.8.5 Wassersparschaltung

Unter einer Wassersparschaltung versteht man die bedarfsgerechte Steuerung des Frischwasserzulaufs. Zwei Verfahrensvarianten haben sich in der Praxis bewährt.

- Steuerung der Wässerung über eine Kontaktschaltung
- Steuerung der Wässerung über die Silberkonzentration

Mittels einer Kontaktschaltung setzt die Wässerung erst ein, wenn sich Fotomaterial in der Entwicklermaschine befindet. Obwohl dies bereits seit längerem Standard ist, sind

immer noch ältere Maschinen in Betrieb, die nicht über eine derartige Steuerung verfügen.

Verbreitet ist auch die Steuerung mittels einer silbersensitiven Elektrode in der Schlußwässerung. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß der Frischwasserbedarf direkt über die Silberkonzentration ermittelt wird. Mitunter treten an der Elektrode allerdings Verunreinigungen auf, wodurch die Meßgenauigkeit reduziert wird.

Eine Sparschaltung kann durch eine einfache Nachrüstung realisiert werden. Die Kosten für Montage, Stellventile und Steuerung belaufen sich auf weniger als 500 DM. Bei Einbau einer Sparschaltung mit Silbermeßelektrode sind die Kosten nur geringfügig höher.

Das Einsparpotential an Frischwasser ist insbesondere bei geringen oder schwankenden Maschinenauslastungen beträchtlich. Die Silberfracht wird durch eine Sparschaltung nicht reduziert.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Eine Wassersparschaltung ist nicht abfallrelevant.

<u>Abwasser</u>: Mit einer Wassersparschaltung können sowohl Frischwasserverbrauch als auch Abwasseraufkommen erheblich reduziert werden.

Abluft: Eine Wassersparschaltung ist nicht abluftrelevant.

Energie: In Prozessen, in denen die Wässerungen erwärmt werden müssen, führt eine Wassersparschaltung zu einer Verminderung des Energieverbrauchs.

#### 5.8.6 Kaskadenwässerung

Bei einer Kaskadenwässerung sind mehrere Wässerungen hintereinander geschaltet (siehe Abb. 5.8-2). Das Fotomaterial und das Frischwasser werden dabei im Gegenstrom geführt. Mit jedem zusätzlichen Tank reduziert sich der Wasserbedarf um ca. 40 %. Mit drei Tanks wird also nur noch 36%  $(0.6\times0.6)$  der ursprünglichen Wassermenge verbraucht.

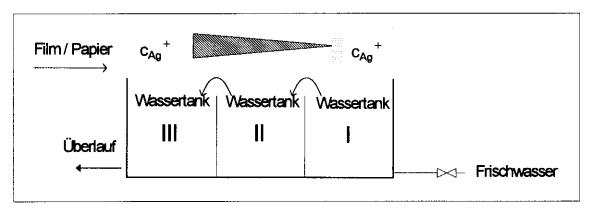


Abb. 5.8-2: Kaskadenwässerung

Größere Rollentransportmaschinen sind bereits ab Werk mit Kaskadenwässerungen ausgestattet. Kleine Rollentransportmaschinen und Hängermaschinen werden oft nur mit einem Tank für die Schlußwässerung ausgestattet. Ein nachträglicher Einbau zusätzlicher Tanks gestaltet sich schwierig, da vorhandene Bäder geteilt und die Trans-

portvorrichtungen entsprechend modifiziert werden müßten. Bei Hängermaschinen ist eine Nachrüstung wegen des speziellen Filmtransportaufbaus gänzlich ausgeschlossen. Möglich ist aber in einigen Fällen die Zusammenfassung von Schlußwässerung und Zwischenwässerung (zwischen Bleich- und Fixierbad) zu einer Kaskade.

Die Silberkonzentration ist in dem Tank, in dem das Fotomaterial als erstes gewässert wird, am höchsten. Der Überlauf dieser Wässerung eignet sich für eine Nachbehandlung. Vier Aufbereitungsmöglichkeiten bieten sich an:

- a) Der silberreiche Überlauf wird in einer Ionenaustauscher- oder Elektrolyseanlage entsilbert. Das entsilberte Wasser kann dann dem Wassertank I wieder zugeführt werden.
- b) Der silberreiche Überlauf wird als Verdunstungsausgleich dem vorgeschalteten Fixierbad zugesetzt. Voraussetzung ist, daß die jeweiligen Mengen aufeinander abgestimmt sind.
- c) Ist keine betriebsinterne Badaufbereitung möglich, sollte der Überlauf mit dem verbrauchten Fixierbad entsorgt werden.
- d) Wird der Überlauf ohne Aufbereitung ins Abwasser geleitet, wird durch die Kaskadenwässerung keine Reduzierung der Silberfracht im Abwasser erreicht.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Eine Kaskadenwässerung ist nicht abfallrelevant.

Abwasser: Mit einer Kaskadenwässerung können sowohl Frischwasserverbrauch als auch Abwasseraufkommen erheblich reduziert werden.

Abluft: Eine Kaskadenwässerung ist nicht abluftrelevant.

Energie: In Prozessen, in denen die Wässerungen erwärmt werden müssen, führt eine Kaskadenwässerung zu einer Verminderung des Energieverbrauchs.

## 5.8.7 Vergleich der Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung und -menge

In Tabelle 5.8-4 sind die verschiedenen Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung und -menge noch einmal vergleichend dargestellt.

	Maßnahmen zu der Abwass		Maßnahmen zur Reduzierun der Abwassermenge		
	On-line- Entsilberung	Waschwasser- entsilberung	Wasser- sparschaltung	Kaskaden- wässerung	
Verfahren	Elektrolyse '	Ionenaustau- scher	Regelung der Wasserzugabe	Gegenstrom- Wässerung in mehreren Tanks	
Silbergehalt	1 g/l im Fixierbad	1–2 mg/l im Abwasser			
Verschleppung	40–250 ml/m <sup>2</sup>				
Fracht in die Wässerung	40–250 mg/m <sup>2</sup>				
Einspar- potential	90–1400 mg/m <sup>2</sup>	beträchtlich	beträchtlich	ca. 40 % pro Tank	

Tab. 5.8-4: Vergleich der Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung und -menge

# 6 Verfahren zur Entsorgung gebrauchter Fotobäder

Die im folgenden beschriebenen Verfahren werden hauptsächlich bei den Entsorgern fotochemischer Bäder durchgeführt. Wenn sie auch in Fotolabors angewendet werden können, wird gesondert darauf hingewiesen. Verfahren zur Behandlung anderer, in Fotolabors anfallender Abfälle (Verpackungen, Lösemittel, Volumenfilter etc.) werden nicht gesondert beschrieben. Die jeweiligen Entsorgungswege sind aber einer Tabelle am Ende dieses Kapitels zu entnehmen.

Die beiden wichtigsten Verfahren zur Entsorgung fotochemischer Bäder sind:

- Verdampfung
- Oxidation

Ein weiteres Verfahren zur Entsorgung von Fotobädern oder von eingedampften Fotobädern ist die Behandlung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage. In Baden-Württemberg selbst gibt es keine Sonderabfallverbrennungsanlage, es werden aber Bäder und Konzentrate aus Baden-Württemberg in anderen Bundesländern behandelt.

Verfahren, die keine eigenständigen Entsorgungsverfahren darstellen, aber den oben genannten, insbesondere der Destillatreinigung und der Verdampfung, nachgeschaltet werden können, sind:

- Ultrafiltration/Umkehrosmose
- Hochdrucknaßoxidation

Bezüglich der in der TA Abfall aufgeführten Entsorgungswege sind die oben genannten Verfahren gemäß Tabelle 6-1 einzuordnen:

Verfahren	Entsorgungsweg	Abkürzung
Verdampfung	Chemisch-Physikalische Behandlung	СРВ
Oxidation	Chemisch-Physikalische Behandlung	СРВ
Behandlung in Sonderabfall- verbrennungsanlage	Sonderabfallverbrennung	SAV
Ultrafiltration/Umkehrosmose	Chemisch-Physikalische Behandlung	СРВ
Hochdrucknaßoxidation	Chemisch-Physikalische Behandlung	СРВ

Tab. 6-1: Verfahren und Entsorgungswege

## 6.1 Verdampfung

#### Einsatz bei Entsorgern

Vor der Verdampfung werden bei den Entsorgern die silberhaltigen Bäder (Fixierbäder, Bleichfixierbäder) in der Regel zuerst elektrolytisch entsilbert. Anschließend werden alle zu entsorgenden Fotobäder (Fixierbäder, Entwicklerbäder, Bleichfixierbäder, Bleichbäder, sonstige Fotobäder) miteinander vermischt. Mit Hilfe von Natronlauge oder Schwefelsäure wird das Gemisch neutralisiert, d. h. ein pH-Wert von etwa 7 wird eingestellt.

Nach der Neutralisation werden die Bäder eingedampft. Dabei ist zu beachten, daß einige Inhaltsstoffe sich bei der Siedetemperatur von Wasser bei Normaldruck (100 °C) zu flüchtigen Substanzen zersetzen können. Man muß daher bei tieferen Temperaturen arbeiten, meist zwischen 30 und 40 °C. Um eine ausreichend hohe Verdampfungsrate zu erzielen, wird daher im Vakuum verdampft. Bei einer Verdampfungstemperatur von 30 °C liegt der Druck beispielsweise zwischen 12 und 30 mbar. Der Energieverbrauch für die Verdampfung beträgt zwischen 0,13 kWh/l und 0,2 kWh/l.

Die meisten Verdampfer arbeiten vollautomatisch. Es handelt sich dabei um geschlossene Edelstahlbehälter, die mit einer Umwälzung und einer Wärmepumpe ausgestattet sind. Das Vakuum wird mittels Wasserstrahlpumpe erzeugt. Das Wasser wird im Kreislauf gefahren. Der Wasserdampf wird in einem Kondensator verflüssigt, und das Kondensat wird nach der Vakuumstufe in einem Tank gesammelt. Die bei der Kondensation freiwerdende Energie wird mit Hilfe der Wärmepumpe für die Verdampfung genutzt.

Die Bäder werden meistens bis auf ca. 10 bis 25 % des Ursprungsvolumens eingedampft. Bei einer Einengung auf 15 % hat das Konzentrat eine Dichte von 1,5 bis 1,6 g/cm³ und einen Restwasseranteil von etwa 25 %. Der Schwefelgehalt, der sich aus Sulfat, Sulfit und Thiosulfat zusammensetzt, beträgt 15 bis 20 %. Der CSB des Konzentrats liegt bei 1 000 000 mg/kg. Für die weitere Entsorgung des Konzentrats gibt es die Möglichkeiten der Deponierung in der Untertagedeponie (siehe Kap. 6.6), das Eindüsen in eine Sonderabfallverbrennungsanlage (siehe Kap. 6.3) und die Hochdrucknaßoxidation (siehe Kap. 6.5).

Das Destillat, das zum größten Teil aus abgedampftem Wasser besteht, ist noch mit einigen Inhaltsstoffen aus den Fotobädern, im wesentlichen Ammonium, Sulfit und Sulfat, verunreinigt. Diese Verunreinigungen können vermieden werden, wenn Fixierer und Entwickler nicht vermischt werden, sondern der Fixierer im sauren und der Entwickler im basischen pH-Bereich getrennt verdampft werden. Aus praktischen Gründen ist dieses Verfahren bei den Entsorgern nicht üblich. EDTA geht bei der Verdampfung nicht ins Destillat über. Bedingt durch die Sulfatbelastung (Sulfat ist unter bestimmten Bedingungen betonkorrosiv), darf das Destillat in der Regel nicht in die Kanalisation geleitet werden. Es muß entweder in weiteren Verfahrensschritten, z.B. mittels Umkehrosmose (siehe Kap. 6.4), gereinigt werden oder per Tankwagen zur Kläranlage gebracht und dort mit Zustimmung der Behörde eingeleitet werden.

Das Strahlwasser aus der Wasserstrahlpumpe wird üblicherweise im Kreislauf geführt. Nach einigen Tagen hat es die gleiche Zusammensetzung wie das Destillat und wird zusammen mit diesem weiterbehandelt oder eingeleitet.

In der Abbildung 6.1-1 ist ein Verfahrensschema für eine Entsorgung von Fotobädern mittels Verdampfung zu sehen. Hersteller kleiner Verdampfungsanlagen sind z.B. AR-CUM oder auch VAN VLODROP.

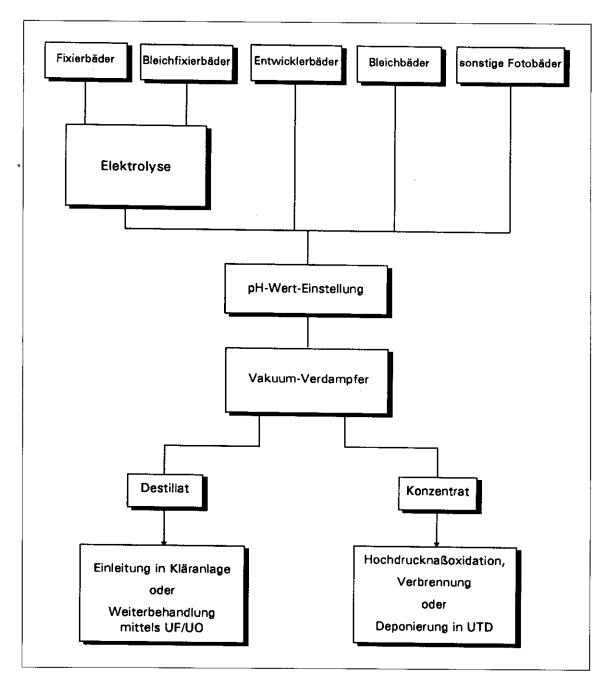


Abb. 6.1-1: Entsorgung von Fotobädern durch Eindampfung

Bei der sogenannten "Thermischen Emulsionstrennung", die bei einigen Großentsorgern (nicht in Baden-Württemberg) zur Entsorgung fotochemischer Bäder durchgeführt wird, handelt es sich vom Prinzip her ebenfalls um ein Eindampfungsverfahren, wobei als Verdampfer ein Wirbelschichtwärmeaustauscher eingesetzt wird. Solche Anlagen sind primär zur Spaltung von Emulsionen gedacht, fotochemische Bäder werden aber zum Teil mitbehandelt.

#### Kosten

Die Investitionskosten für eine im Bereich der Entsorgung von Fotochemikalien in Anwendung befindliche zweistufige Verdampfungsanlage mit einem Durchsatz von 6 m³ pro Tag betragen 350 000 DM. Für eine Anlage mit einem Durchsatz von 700 l pro Tag betragen die Investitionskosten etwa 110 000 DM.

Die Betriebskosten werden je nach Entsorger mit 130 bis 300 DM pro Tonne angegeben, wobei die 300 DM eine anschließende Destillatreinigung per Umkehrosmose umfassen. Unberücksichtigt sind hierbei noch Kosten für die Untertagedeponierung oder Sonderabfallverbrennung des Konzentrats.

#### Einsatz von Verdampfern in Fotolabors

Für Fotolabors werden kleine Verdampferanlagen angeboten. Hier erfolgt die Verdampfung zum Zweck der Volumenreduzierung, um Entsorgungskosten, die nach Menge berechnet werden, zu sparen. Die Verdampfung erfolgt bei leichtem Unterdruck und bei Temperaturen von etwa 38 bis 40 °C, d. h. es handelt sich weniger um eine Verdampfung als um eine Verdunstung. Der Wasserdampf, der mit Ammoniak und Schwefelverbindungen belastet sein kann, wird dabei in der Regel ins Freie geleitet, die zurückbleibenden Konzentrate oder Halbkonzentrate müssen an Entsorger abgegeben werden.

Der Einsatz solcher Verdampfungsgeräte ist nicht empfehlenswert, da einerseits Geruchsbelästigungen durch Ammoniak oder Schwefelwasserstoff auftreten können, und andererseits viele Entsorger die entstehenden Konzentrate zu erhöhten Preisen übernehmen. Bei einer sortenreinen Verdampfung getrennt nach Fixierer und Entwickler kann die Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, wie schon erwähnt, vermieden werden.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Durch eine Verdampfung wird die Abfallmenge reduziert. Aus 1 m³ Fotobädern entstehen zwischen 100 und 250 l Konzentrat.

<u>Abwasser</u>: Die Verdampfung führt durch die Einleitung des Destillats zu einer Abwasserbelastung. Pro m³ Fotobädern entstehen zwischen 750 und 900 l Destillat. Auch bei einer Weiterbehandlung des Destillats mittels Umkehrosmose entsteht Abwasser (zu den Inhaltsstoffen des Destillats siehe Anfang dieses Kapitels).

Abluft: Wenn die Verdampfung in einer geschlossenen Verdampfer/Kondensator-Anlage durchgeführt wird ist die Abluftbelastung am Einsatzort gering oder nicht relevant. Bei der Verdampfung in einer offenen Anlage (wird bei Entsorgern nicht durchgeführt, aber in Fotolaboren) können bei nicht sortenreiner Verdampfung erhebliche Abluftbelastungen auftreten. Weitere Schadstoffemissionen resultieren aus der Erzeugung der benötigten Energie an anderer Stelle.

Energie: Die Verdampfung führt zu einem erhöhten Energiebedarf. Ein im Handel erhältlicher Verdampfer benötigt beispielsweise pro m³ Fotobad 150 kWh.

#### 6.2 Oxidation

Von der Firma Kodak wird ein Verfahren angeboten, mit dem Entwicklerbäder, Fixierbäder und Bleichfixierbäder (auch EDTA-haltige) so vorbehandelt werden, daß sie unter Einhaltung der Einleitebedingungen in eine öffentliche Kläranlage eingeleitet werden können. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um eine mehrstufige Oxidation. Die Verfahrensschritte sind:

- Oxidation mit Luft bzw. Reinsauerstoff
- anodische Oxidation
- Oxidation mit Ozon

Voraussetzung für das Verfahren ist, daß die thiosulfathaltigen Bäder, also Fixierbäder und Bleichfixierbäder, von solchen ohne Thiosulfat, d.h. Entwicklerbädern, getrennt

gesammelt werden. Das Verfahren beinhaltet keine Silberrückgewinnung, d. h. die zu behandelnden Fixierbäder und Bleichfixierbäder müssen schon vorentsilbert sein.

Die Pilotanlage ist für täglich 3 Chargen von je 1 300 l ausgelegt. Es wird ein Ozongenerator benutzt, der pro Stunde 4 kg Ozon produziert.

#### Oxidation mit Luft

Zuerst werden Fixierbad/Bleichfixierbad- und Entwicklerbadteilstrom getrennt behandelt. Im ersten Verfahrensschritt wird das Sulfit in beiden Teilströmen durch Raumlufteintrag mit Hilfe des Saugstrahlprinzips oxidiert. Dabei wird das Sulfit vollständig zu Sulfat oxidiert, und der CSB wird geringfügig verringert.

#### Anodische Oxidation

Der Fixierbad/Bleichfixierbadteilstrom wird anschließend einer anodischen Oxidation in speziellen Elektrolysezellen unterzogen. Gleichzeitig wird Reinsauerstoff aus dem Abgasstrom der Ozonisierungsanlage mit Saugstrahlern eingetragen, wodurch die Oxidation bei niedriger Stromstärke (10 A) durchgeführt werden kann. Dabei wird Thiosulfat weitgehend in Sulfat umgewandelt.

#### Oxidation mit Ozon

Die beiden voroxidierten Teilströme werden zusammengeführt und durchlaufen anschließend eine zweistufige Oxidation.

In der ersten Stufe erfolgt eine Oxidation mit Sauerstoff, der noch Restozon enthält, wobei gleichzeitig das Restozon vernichtet wird. In der zweiten Stufe wird mit Ozon und Wasserstoffperoxid oxidiert. Das Ozon (O<sub>3</sub>) wird aus Sauerstoff (O<sub>2</sub>) durch stille elektrische Entladung hergestellt. Wegen der Toxizität des Ozons ist eine Raumüberwachung notwendig.

Nach dieser Reinigungsstufe ist sämtliches in den Bädern enthaltene Thiosulfat zu Sulfat oxidiert. Der CSB ist weitgehend verringert, Ammonium ist teilweise in elementaren Stickstoff umgewandelt. Die Komplexbildner aus dem Bleichfixierbad und die Entwicklersubstanzen sind in kleine, biologisch abbaubare Einheiten umgewandelt.

#### Neutralisation, Eisenhydroxid-Fällung und Filtration

In der letzten Behandlungsstufe wird ein bestimmter pH-Wert eingestellt und aus Bleichfixierbädern stammendes Eisen unter Zugabe von Hilfsstoffen (Natronwasserglas, Kalkmilch, organ. Polyelektrolyt als Flockungshilfsmittel) als Hydroxid ausgefällt. Nach dem Abtrennen der Feststoffe wird das behandelte Abwasser der kommunalen Kläranlage zugeführt [20, 21, 43].

Die einzelnen Verfahrensschritte sind in der Abbildung 6.2-1 noch einmal schematisch dargestellt.

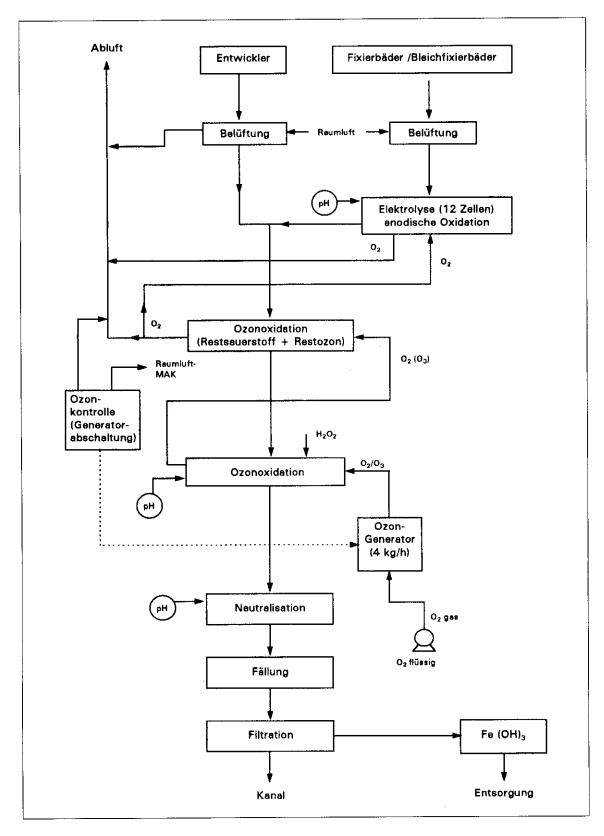


Abb. 6.2-1: Oxidationsverfahren der Firma Kodak AG

#### Kosten

Die Investitionskosten für eine Anlage wie oben beschrieben betragen 1,5 Mio. DM. Die Betriebskosten setzen sich wie in Tab. 6.2-1 aufgeführt zusammen [43]:

Sauerstoff	-,18 DM/1		
Strom (Pumpen, Generator, Elektrolyse)	-,14 DM/l		
Kühlwasser	-,04 DM/1		
Personalkosten	-,30 DM/l		
Instandhaltung	-,10 DM/l		
Abschreibung	-,30 DM/l		
Summe	1,06 DM/l		

Tab. 6.2-1: Betriebskosten Ozonoxidation

## Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Ozonoxidation führt zu einem erheblich verminderten Abfallaufkommen. Zur Entsorgung fällt nur eine vergleichsweise geringe Menge an Eisenhydroxid aus der Eisenhydroxid-Fällung der letzten Behandlungsstufe an.

Abwasser: Mit der Ozonoxidation werden die Fotobäder (Sonderabfälle) zu einem einleitfähigen Abwasser aufgearbeitet. Durch die Oxidation werden die organischen Schadstoffe abgebaut, auch das EDTA wird zerstört. Die anorganischen Inhaltsstoffe werden vollständig oxidiert, d.h. der CSB-Wert wird gesenkt.

<u>Abluft</u>: Die Ozonoxidation führt im Regelfall zu keiner erhöhten Abluftbelastung, allerdings ist ein Austreten von Ozon zu vermeiden. Wegen der Toxizität des Ozons ist eine Raumluftüberwachung notwendig. Weitere Schadstoffemissionen resultieren aus der Erzeugung der benötigten Energie an anderer Stelle.

<u>Energie</u>: Die Ozonoxidation erfordert einen erhöhten Energieaufwand, insbesondere durch die Herstellung des Ozons mittels stiller elektrischer Entladung.

## 6.3 Behandlung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage

Die Behandlung von Fotochemikalien in Sonderabfallverbrennungsanlagen (SAV) stellt eine Möglichkeit für die Entsorgung von Konzentraten aus Eindampfanlagen dar. Da Fotochemikalien zum größten Teil aus anorganischen Verbindungen bestehen, und nur relativ wenige organische, brennbare Stoffe enthalten, kann man eigentlich nicht von einer "Verbrennung" sprechen. So gelangen die Fotochemikalien auch nicht direkt in den Verbrennungsofen, sondern werden in die Nachbrennkammer eingedüst, wo die organischen Bestandteile verbrennen. In der Rauchgaswäsche werden die anorganischen Bestandteile in Form von Filterstäuben und Kesselasche abgetrennt. Diese werden üblicherweise in der Untertagedeponie deponiert. Der Wasseranteil verdampft und wird als Abgas nach Durchlaufen der Rauchgaswäsche emittiert.

Da es in Baden-Württemberg keine Sonderabfallverbrennungsanlage gibt, wird das Verfahren hier nicht durchgeführt, es werden aber Fotochemikalien aus Baden-Württemberg zur Verbrennung in andere Bundesländer verbracht. Es besteht ein Entsorgungsvertrag zwischen Baden-Württemberg und Hamburg.

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Bei der Sonderabfallverbrennung entstehen im allgemeinen Schlacken, Filterstäube und Rückstände aus der Abscheidung gasförmiger Emissionen (Abwasser, verbrauchte Adsorbentien). Bei einer Tonne Abfall ergeben sich 300 bis 400 kg trockene Rückstände. Sie setzen sich hauptsächlich aus Kesselaschen, Schlacken und Flugstaub aus der Abscheidung staubförmiger Emissionen zusammen. Die Deponierung von Schlacken gilt als unproblematisch, da sie einen niedrigen Anteil an auslaugbaren Substanzen enthalten. Anders verhalten sich Aschen und Flugstaub. Sie besitzen einen erheblichen Anteil an wasserlöslichen Schadstoffen, wie z. B. Schwermetallsalze. Für sie ist eine Untertagedeponierung notwendig.

Abwasser: Im wesentlichen fällt Abwasser bei Abfallverbrennungsanlagen bei der Rauchgasreinigung an, falls für die Behandlung der Abluft keine abwasserfreien Naßverfahren eingesetzt werden. Die nachfolgende Abwasserbehandlung liefert Schlamm, der die abgetrennten Schadstoffe enthält und als Abfall entsorgt werden muß.

Abluft: Im Rohgas von Sonderabfallverbrennungsanlagen können sich gasförmige Schadstoffe wie SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, krebserregende sowie sehr giftige Stoffe (polychlorierte Dibenzodioxine und -furane) wiederfinden. Ihr Auftreten und ihre Verteilung hängen i. w. von der Art der verbrannten Abfälle ab. Hohe Verbrennungstemperaturen bei ausreichender Verweilzeit können zwar eine nahezu vollständige Zerstörung organischer Schadstoffe bewirken, aber nicht ihre Rückbildung während der Abkühlphase verhindern. Maßgebend für die Rückbildung besonders kritischer organischer Schadstoffe ist der Chlorwasserstoff im Rauchgas.

Alle Abfallverbrennungsanlagen stellen immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftige Anlagen dar. Um die nach der 17. BlmSchV geltenden Emissionsgrenzwerte einzuhalten, sind aufwendige Abgasreinigungsverfahren notwendig, die wiederum zu belasteten Abfällen und ggf. Abwässern führen. Mit diesen Verfahren wird ein hoher Reinheitsgrad der Abgase erreicht.

<u>Energie</u>: Verbrennt man heizwertarme Abfälle (unterer Heizwert < 7 MJ/kg), zu denen Fotobäder und Konzentrate aus Fotobädern zählen, erreicht man keine selbstgängige Verbrennung. Dies führt zum Einsatz von Primärenergieträgern wie Erdöl oder Gas bei der Abfallverbrennung.

# 6.4 Ultrafiltration und Umkehrosmose

# Grundlagen

Ultrafiltration und Umkehrosmose gehören beide zu den Druckfiltrationen. Die Verfahren funktionieren wie ganz normale Filtrationen, allerdings sind die Teilchen, die vom Filter zurückgehalten werden, sehr viel kleiner. Bei beiden Verfahren werden als Filtermedien Membranen mit verschiedenen Porengrößen benutzt. Der Hauptunterschied zwischen beiden Verfahren liegt in der Größe der Teilchen. Mit der Ultrafiltration können Makromoleküle und Kolloide, mit der Umkehrosmose Moleküle und Ionen abgetrennt werden. Eine scharfe Grenze zwischen den beiden Verfahren gibt es nicht; der Übergang ist fließend [22].

Der Volumenstrom, d. h. die Menge der durch die Membran durchtretenden Flüssigkeit, ist im Idealfall dem angewandten Druck proportional: Je höher der aufgewendete Druck ist, desto größer ist auch die Durchtrittsmenge. Allerdings kann der Druck nicht beliebig erhöht werden, da bei zu hohen Drücken Verformungen der Membranporen auftreten und damit das Rückhaltevermögen, also die Trennwirkung der Membran, verschlechtert wird. Es gilt ebenfalls: je höher die Konzentration des abzutrennenden Stof-

fes ist, desto höher muß der Druck sein. Daraus folgt, daß das Rückhaltevermögen der Membran mit zunehmender Konzentration des abzutrennenden Stoffes schlechter wird.

Der Druck muß mit steigender Konzentration der abzutrennenden Stoffe höher werden, weil mit steigendem Konzentrationsgefälle (stark konzentrierte Lösung auf einer Seite der Membran, schwach konzentriertes oder sauberes Permeat auf der anderen Seite) der osmotische Druck, der der Ultrafiltration oder der Umkehrosmose entgegenwirkt, zunimmt. Der aufzuwendende Druck muß den osmotischen Druck überwinden, wenn das Lösungsmittel (in unserem Fall Wasser) von der Seite mit der hohen Konzentration an abzutrennenden Teilchen auf die Permeatseite durchtreten soll. In der Abbildung 6.4-1 ist das Prinzip skizziert [22].

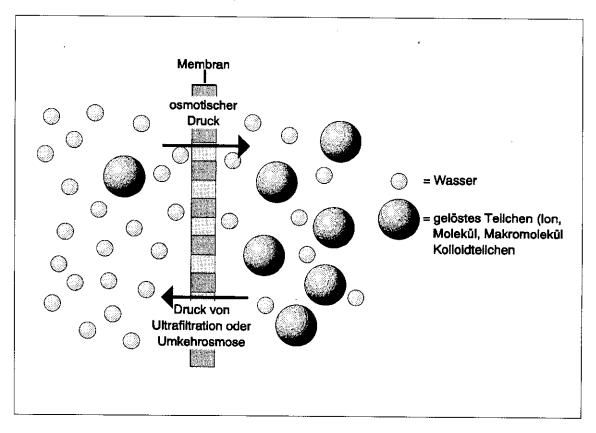


Abb. 6.4-1: Prinzip von Ultrafiltration und Umkehrosmose

Da Lösungen von Stoffen mit kleinen Molekülmassen viel konzentrierter sein können als Lösungen von hochmolekularen Stoffen (Molekülmasse über 1000), können sie auch erheblich höhere osmotische Drücke bilden. Die Konzentration eines Stoffes mit einer Molekülmasse von 10000 ist in einer Lösung, in der er mit 10 Gew.-% enthalten ist, nur 0,01 mol/l. Der osmotische Druck einer solchen Lösung beträgt etwa 0,25 bar. Eine Lösung mit 10 Gew.-% Kochsalz hat dagegen eine Konzentration von 1,71 mol/l. Bei vollständiger Dissoziation (3,42 mol Ionen/l) beträgt der osmotische Druck 83,5 bar. Demgemäß kommt man bei der Ultrafiltration, bei der Stoffe mit hohen Molekulargewichten abgetrennt werden, mit sehr viel kleineren Drücken aus als bei der Umkehrosmose, wo kleine Moleküle und Ionen abgetrennt werden [22].

Bei der Ultrafiltration werden Membranen mit möglichst hoher Porosität benutzt. Die Porengröße liegt unter den molekularen Abmessungen. Es lassen sich Rohr-, Rohrbündel-, Kapillar- und Flachmembranmodule einsetzen. Membranmaterialien sind Cellulose und Cellulosederivate, Polyamide, Polyimide, Polysulfone und anorganische Werkstoffe wie Grafit und Glas [22]. Für die Umkehrosmose werden Rohrbündel-, Hohlfaser- und Flachmembranmodule bevorzugt [22].

# Anwendung bei Entsorgern von Fotobädern

Ultrafiltration und Umkehrosmose werden bei Entsorgern für die Reinigung des abgedampften Wassers aus Verdampfungsprozessen eingesetzt. Um möglichst sauberes Wasser zu erhalten, werden meistens zwei oder drei Module hintereinandergeschaltet.

Die Ultrafiltration kann auch in Kombination mit einer Silbersulfidfällung mit Natriumsulfid, die zur Restentsilberung nach einer Elektrolyse angewandt wird, eingesetzt werden. In diesem Fall dient sie zur Abfiltration der meist kolloidal vorliegenden Silbersulfidteilchen.

# Anwendung bei Großfinishern

Ultrafiltration und Umkehrosmose können auch für das Recycling von Waschwässern bei großen Fotofinishern eingesetzt werden. Dies kann zu einer Wassereinsparung von 60% führen. Höhere Werte werden wegen des hohen Salzgehaltes in der Praxis kaum erzielt. Das Verfahren wird von Firmen angewandt, deren Einleitebedingungen die Einleitung des Konzentrates erlaubt. Da die eingeleitete Fracht gleichbleibt, liegen die Vorteile lediglich in der erzielten Wassereinsparung.

# Kosten

Die Investitionskosten für Ultrafiltrations- und Umkehrosmoseanlagen liegen relativ hoch. So kostet z.B. eine vierstufige Umkehrosmoseanlage für einen Tagesdurchsatz von 3,6 m³ etwa 150 000 DM. Die Austauschmodule kosten pro Stück 2 000 DM. Eine im Bereich der Entsorgung von Fotochemikalien in Niedersachsen in Anwendung befindliche Anlage hat z.B. pro Stufe 6 Module. Vom Betreiber dieser Anlage werden Betriebskosten von 170 DM pro t bei einer Aufkonzentrierung auf 30 % des Ursprungsvolumens angegeben.

Für eine Ultrafiltrationsanlage mit einem Durchsatz von 1 m³/h betragen allein die Membrankosten 150000 DM. Für die Peripherietechnik wie Filter, Meß- und Regeltechnik, Pumpen und Leitungen sind noch einmal ca. 150000 DM aufzuwenden [42].

Die Betriebskosten für eine Ultrafiltrationsanlage setzen sich zusammen aus Stromkosten (30 bis 50 %), Personalkosten (ca. 10 %), Ersatzteilkosten (u. a. Membranen, 10 bis 15 %), Reparatur- und Wartungskosten (10 bis 15 %) und Chemikalienkosten (10 bis 25 %). Die Behandlungskosten je m³ Abwasser sind abhängig von der Anlagengröße. Bei großen Anlagen betragen die Kosten 8 DM/m³, bei kleinen Anlagen 20 DM/m³, bei Kleinstanlagen sogar bis 35 DM/m³ [42].

#### Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Verfahren Ultrafiltration und Umkehrosmose führen, wenn das Retentat nicht eingeleitet werden darf, sondern entsorgt werden muß, zu einem erhöhten Abfallaufkommen.

<u>Abwasser</u>: Ultrafiltration und Umkehrosmose führen, wenn sie zur Abwasserreinigung eingesetzt werden, zu einer Verminderung der Abwassermenge und zu einer Verminderung der Schadstofffracht im Abwasser. Wenn sie zur Kreislaufführung von Waschwässern eingesetzt bzw. die Retentate eingeleitet werden, ergibt sich nur eine Verminderung der Abwassermenge.

<u>Abluft</u>: Ultrafiltration und Umkehrosmose sind am Einsatzort nicht abluftrelevant. Schadstoffemissionen resultieren aus der Erzeugung der benötigten Energie an anderer Stelle.

Energie: Ultrafiltration und Umkehrosmose sind sehr energieaufwendige Verfahren.

# 6.5 Hochdrucknaßoxidation

Eine Möglichkeit zur Entsorgung von Konzentraten aus der Verdampfung fotochemischer Bäder stellt die Hochdrucknaßoxidation dar. Mit diesem Verfahren können auch so stabile Verbindungen wie der Komplexbildner EDTA zerstört werden. Bei dem Verfahren wird ein Luftstrom bei 150 bar und Temperaturen oberhalb 380 °C durch das zu oxidierende Medium geblasen. Da die Oxidation exotherm ist, wird für den laufenden Prozeß keine zusätzliche Heizenergie benötigt. Problematisch sind bisher die im Fotoabwasser enthaltenen Chlorid- und Bromidionen, die bei den herrschenden Betriebsbedingungen sehr aggressiv reagieren.

Bisher hat noch kein Entsorger von Fotochemikalien eine eigene Hochdrucknaßoxidationsanlage. Die Investitionskosten für eine Anlage liegen bei 1 Mio. DM oder mehr. Ein in Baden-Württemberg ansässiger Entsorger von Fotochemikalien gibt die bei ihm anfallenden Verdampferkonzentrate gegen Gebühr an eine große Chemiefirma ab, die über eine Hochdrucknaßoxidation verfügt und die Konzentrate dort mitbehandelt [40, 41].

# Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Die Hochdrucknaßoxidation führt zu einem erheblich verminderten Abfallaufkommen. Die anfallenden Reststoffe (Metalloxide) werden in der UTD eingelagert.

Abwasser: Mit der Hochdrucknaßoxidation werden die Fotobäder (Sonderabfälle) zu einem Abwasser aufgearbeitet, das nach der Abtrennung der Schadstoffe (z. B. Metalloxide) eingeleitet werden kann, d. h. bei dem Verfahren wird Abwasser nicht vermieden.

Abluft: Die Hochdrucknaßoxidation selbst ist bei bestimmungsgemäßem Betrieb nicht abluftrelevant. Schadstoffemissionen resultieren aus der Erzeugung der benötigten Energie an anderer Stelle.

Energie: Die Hochdrucknaßoxidation benötigt, wenn der Prozeß erst einmal läuft, keine zusätzliche thermische Energie mehr, da der Prozeß exotherm ist. Allerdings ist Energie zur Erzeugung der hohen Drücke notwendig.

# 6.6 Deponierung in der Untertagedeponie

Stichfeste Konzentrate aus der Verdampfung von Fotobädern können untertage deponiert werden. Untertagedeponien befinden sich z.B. in mehrere 100 m mächtigen, standfesten Salzformationen, beispielsweise in abgebauten, offenstehenden Grubenfeldern von Kaliwerken.

Vor der Einlagerung müssen aufwendige Genehmigungsverfahren durchlaufen werden. Wenn die Abfälle dann schließlich eingelagert werden sollen, wird eine Annahmekontrolle durchgeführt. Flüssige und ausgasende Abfälle nimmt die Deponie nicht an, so daß die Konzentrate gegebenenfalls mit anorganischen Zuschlagstoffen (z. B. Zement) verfestigt bzw. stabilisiert werden müssen. Die Konzentrate müssen üblicherweise in dicht verschlossenen Behältnissen angeliefert werden.

Die Einlagerung erfolgt in sogenannten Einlagerungsräumen, wobei die Stahlblechfässer jeweils zu 4 Stück auf Paletten stehen. Wenn die Einlagerungsräume gefüllt sind, werden sie zugemauert. Nach der Füllung mehrerer Einlagerungsräume, die ein Einlagerungsfeld bilden, wird das Einlagerungfeld durch mehrere Meter dicke Dämme hermetisch abgeschlossen.

#### Kosten

Die Kosten für die Einlagerung betragen zur Zeit 470,– DM pro Tonne. Dazu kommen 8,40 DM pro Tonne für die Abmauerung, sowie 160,– DM pro Tonne für Fässer und Transport. Für jede Lieferung müssen außerdem 126,– DM für die Annahmekontrolle gezahlt werden.

# Bewertung der Umweltauswirkungen

Abfall: Durch die Einlagerung in Untertagedeponien erfolgt keine Minderung der Abfallmengen. Diese können sich durch Zugabe von Zuschlagstoffen bzw. Stabilisatoren ggf. noch erhöhen.

Abwasser: In Untertagedeponien werden die Abfälle eingelagert, aus denen sich Emissionen ergeben können, die in Übertagedeponien nicht zurückgehalten werden können (Sickerwasser und Abluftproblematik). Im allgemeinen verhindern natürliche und künstliche Barrieren bei UTDn einen Schadstoffeintrag in die Biosphäre. Jedoch kann die Einwirkung von Tiefenwasser die Wirkung dieser Barrieren stark beeinträchtigen. Dies kann dazu führen, daß Auswirkungen in die Biosphäre nicht ausgeschlossen werden können.

<u>Abluft:</u> siehe Abwasser. Weitere Schadstoffemissionen resultieren aus der Erzeugung der benötigten Energie an anderer Stelle.

<u>Energie</u>: Die Untertagedeponie benötigt Energie für das Einbringen der Abfälle. Ggf. ist auch Energie zur Herstellung der Zuschlagstoffe notwendig.

# 6.7 Kosten der verschiedenen Behandlungsverfahren

In der Tabelle 6.7-1 sind die Investitionskosten und die Betriebskosten der gängigsten Behandlungsverfahren noch einmal aufgelistet.

	Verdampfung	Oxidation	Ultrafiltration	Umkehrosmose
Anwendungs- bereich	alle Fotobäder	alle Fotobäder	Reinigung von Destillaten aus Verdampfern Abtrennung von Silbersulfid aus Fällung	Reinigung von Destillaten aus Verdampfern
Investitions- kosten	350 000 DM für Anlage mit 6 m³/Tag 110 000 DM für Anlage mit 700 l/Tag	1 500 000 DM für Anlage mit 3 bis 4 m <sup>3</sup> /Tag	300 000 DM für Anlage mit 1 m <sup>3</sup> /h	150 000 DM für Anlage mit 3,6 m <sup>3</sup> /Tag
Betriebs- kosten	130–300 DM/t (300 DM inkl. Destillat- reinigung)	1 060 DM/m <sup>3</sup>	8–35 DM/m <sup>3</sup>	170 DM/t bei Aufkonzentrie- rung auf 30 % Austauschmo- dule 2 000 DM/ Stück

Tab. 6.7-1: Investitionskosten und Betriebskosten der Entsorgungsverfahren

# 6.8 Entsorgungsmöglichkeiten in Baden-Württemberg

Laut TA Abfall sind für die in Fotolabors entstehenden Abfälle die in der Tabelle 6.8-1 aufgeführten Entsorgungswege vorgeschrieben.

Abfall	ASN	EAK/ OECD	Entsor- gung*	Verwertung	Wertstoffe	Anmer- kungen
Entwicklerlösung (SW- u. Farbentwickler)	527 23	0901 01/ gelb AD 090	CPB <sub>1)</sub> , SAV			Mitanfall von Gips
Fixierlösung	527 07	0901 04/ gelb AD 090	CPB <sub>1)</sub> , SAV	Elektrolyse	Silber	
Bleichfixierlösung**	527 07	0901 05/ gelb AD 090	CPB <sub>1)</sub> , SAV	Elektrolyse	Silber	
Bleichlösung** (Farbentwickler.) (EDTA-/haltig)	527 25	0901 05/ gelb AD 090	CPB <sub>1)</sub>			Interne Regenerierung: Oxidation durch Luft-O <sub>2</sub>
Umkehrlösung, Klärlösung (SW) Korrekturlösung (weder CN- noch CrVI-haltig)	527 25	0901 99/ gelb AD 090	CPB <sub>1)</sub>			
Bleichlösung (SW-Umkehr) (CrVI-haltig) Korrekturlösung (CrVI-haltig) Chromschwefelsäure	527 12	0604 05/ gelb AA 070	CPB <sub>2)</sub>	ggf. Reduktion/ Fällung und CrIII- Abtren- nung	CrIII-Verbindungen (Behälterglasind.) Störstoff: Cu u. Ni	Chrom- schwefel- säure: alternatives Oxidations- mittel → Persulfat
Bleichlösung (SW-Umkehr) (KMnO <sub>4</sub> und andere Oxidationsmittel) Korrekturlösung, Toner- lösung	527 16	0604 05/ gelb AA 070	CPB <sub>2</sub> ,			
Korrekturlösung (CN-haltig) Tonerlösung (SW) (CN-haltig)	527 13	0603 11/ gelb AD 040	CPB <sub>2)</sub>			
Volumenfilter (a. d. Ent- wicklermaschinen)	314 35	1502 99 D1	SAD			·
Filtertücher, vorwiegend organ. Verunreinigungen (vor Regeneration Farbentw.)	582 01	1502 99 DI gelb AD 090	SAD			vorwiegend organische Verunreini- gungen

<sup>\*</sup> CPB<sub>1)</sub>/CPB<sub>2)</sub> siehe Tab. 6.8-2

Tab. 6.8-1: Entsorgungswege für Abfälle aus Fotolabors [45, 46]

<sup>\*\*</sup> EAK-Bezeichnung: Bleichlösungen und Bleichfixierlösungen

Abfall	ASN	EAK/ OECD	Entsor- gung	Verwertung	Wertstoffe	Anmer- kungen
Adsorberharze (Regeneration Farbentw.) als Ionenaustauscher- Harze (IAT-Harze)	314 35 oder 571 25	0707 10/ oder 1908 06/ gelb AD 120	SAV, SAD SAV, SAD	Falls Ag- haltig: Ver- brennung/ Verhüttung	Silber	Mögl. Ver- wendung regenerier- barer IAT- Harze
Lösemittel (Aceton,), (zu Reinigungszwecken)	553 70	1401 03/ gelb AC 210	SAV	Destillation	Extraktion	Lösemittel
Verpackungsmaterial aus Papier/Pappe (mit Resten von organ. Fotochemikalien)	187 14	1501 99 DI gelb AD 090	SAV, HMV			
Verpackungsmaterial aus Papier/Pappe (mit Resten von anorganischen Foto- chemikalien)	187 15	1501 99 D1 gelb AD 090	SAD, HMD	Abtrennung des nicht kontami- nierten Pa- pier- und Pappe- anteils	Papier/ Pappe	
Kunststoffbehälter (mit Resten von Fotochemikalien)	571 27	0901 99/ gelb AD 090	SAV, SAD	Ausspülen der Behäl- ter und Verwen- dung der Spüllösung	Kunststoff- behälter	Ausgespül- te Behälter sind kein Sondermüll

Tab. 6.8-1: Entsorgungswege für Abfälle aus Fotolabors [45, 46] (Fortsetzung)

In Baden-Württemberg bestehen die in der Tabelle 6.8-2 dargestellten Entsorgungsbetriebe:

Entsor- gungsweg	Firma/Institution	Bundesland	weiterführende Information
CPB <sub>1)</sub>	Argentex* Recycling GmbH Schillerstr. 31, 73262 Reichenbach	Baden- Württemberg	Tel.: 07153/51734
	DODUCO GmbH & Co. Im Altgefäll 12, 75181 Pforzheim		Tel.: 07231/602486
	Herter GmbH Ernst-Abbe-Str. 7, 72770 Reutlingen		Tel.: 07121/95680
	Schmalzried Recycling Im Burkhardtstal 18–20, 74889 Sinsheim		Tel.: 07265/8367
CPB <sub>2)</sub>	MVG-Mittelbadische Sonderabfall-Entsorgungs- und Verwertungs-GmbH Im Steingerüst 55, 76409 Rastatt	Baden- Württemberg	Tel.: 07222/95260
	SBW-Betriebsstätte Hafen Am Mittelkai 34, 70329 Stuttgart		SBW-Zentrale, Fellbach Tel.: 0711/51839-69
	Weber Umwelttechnik GmbH Im Dugendorf 21–30, 73084 Salach		Tel.: 07162/950140
HMD	zuständige Landkreise	Baden- Württemberg	zuständiges Landratsamt
HMV	zuständige Landkreise	Baden- Württemberg	zuständiges Landratsamt
SAD	SBW-Sonderabfalldeponie Billigheim	Baden- Württemberg	SBW-Zentrale, Fellbach Tel.: 0711/51839-69
SAV	AVG-Abfallverwertungs- Gesellschaft mbH Borsigstraße 2, 22113 Hamburg	Hamburg	SBW-Zentrale, Fellbach Tel.: 0711/51839-69

<sup>\*</sup> nur Entsilberung und Weitergabe an Entsorger

Tab. 6.8-2: Entsorgungsbetriebe in Baden-Württemberg

Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und stellt keine Empfehlung dar. Zu  $CPB_{1)}$  und  $CPB_{2)}$  siehe auch Tab. 6.8-1.

# 7 Fallbeispiele

#### Auswahl der untersuchten Betriebe

Die im folgenden dargestellte "Typenstruktur" wurde der Auswahl der exemplarischen Betriebe zugrundegelegt. Sie lehnt sich im wesentlichen an die Einteilung der Fotolabortypen in Anhang 53 der "Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)" an (vgl. Kap. 2.2.1.2), zusätzlich wurde ein Entsorgungsbetrieb mit aufgenommen.

Labortyp/Betriebstyp		Film- und Papierdurchsatz in m <sup>2</sup> pro Jahr		
A	Radiologische Praxis	SW	200–3 000 m <sup>2</sup>	
В	Klinik	SW	>30 000 m <sup>2</sup>	
С	Fachlabor	SW und Farbe	3 000-30 000 m <sup>2</sup>	
D	Großfinisher	SW und Farbe	>30 000 m <sup>2</sup>	
Е	Entsorger			

Insgesamt erfolgte die Untersuchung von 14 Betrieben, aus denen die o.g. exemplarischen Betriebe ausgewählt wurden. Die Untersuchungsergebnisse aller 14 Betriebe sind in einem getrennten Bericht in statistischer Form dargestellt.

In den Fallbeispielen werden die innerhalb der Systemgrenzen anfallenden produktionsspezifischen und sonstigen in relevanter Menge anfallenden Abfallarten einschließlich Abwasser behandelt und Maßnahmen zu deren Vermeidung, Verminderung und Verwertung empfohlen. Eine umfassende Untersuchung der Fallbeispiele auf Einhaltung aller wasserrechtlicher Anforderungen ist nicht Auftragsgegenstand. Die empfohlenen Maßnahmen stehen wasserrechtlichen Anforderungen jedoch nicht entgegen. D. h., soweit innerhalb der Systemgrenzen wasserrechtliche Anforderungen noch nicht eingehalten werden, sind die empfohlenen Maßnahmen derart, daß sie entweder unabhängig von der Umsetzung wasserrechtlicher Anforderungen sind oder deren Umsetzung umfassen.

# 7.1 Betrieb A (Radiologische Praxis)

# 7.1.1 Allgemeines

Bei Betrieb A handelt es sich um eine Radiologische Praxis, in der neben mammografischen Brustuntersuchungen auch Lungen- und Durchleuchtungsaufnahmen nach herkömmlichen Röntgenverfahren durchgeführt werden. Nuklearchemische Verfahren werden für Schilddrüsen- sowie Knochenszintigramme angewandt. Außerdem existiert eine Röntgenanlage zur Knochendichtebestimmung sowie ein Ultraschalluntersuchungsgerät. Pro Jahr werden in der Praxis etwa 3 000 Patienten behandelt, von etwa 1 200 Patientinnen werden Mammografien angefertigt.

Verfahren	Aufnahmen pro Jahr	
Mammografien	5 000	
Lungenaufnahmen	2 000	
Szintigramme, Knochendichte- u.a. Verfahren	2 000	

Tab. 7.1-1: Wirtschaftliche Kenngrößen

Den größten Teil der radiologischen Behandlungen machen die im Rahmen von Vorsorgeuntersuchungen durchgeführten Mammografien aus. Ca. 5000 Aufnahmen werden im Jahr gemacht. Weiterhin bedeutend sind mit ca. 2000 Stück pro Jahr die Lungenaufnahmen. In den übrigen Verfahren werden weitere 2000 Aufnahmen gefertigt.

Die vorhandenen bilddarstellenden diagnostischen Geräte können Tabelle 7.1-2 entnommen werden.

Geräteart	Bildentwicklung
Durchleuchtung mit Monitor	ja
Mammografie	ja
Lungenröntgengerät	ja
Ultraschall	nein
Schilddrüsenszintigramme	nein
Knochenszintigramme	nein
Knochendichtemessung	nein

Tab. 7.1-2: Angewandte Diagnosetechnik

Die Systemgrenzen umfassen den Betriebsteil, der sich mit der Entwicklung von Bildern auf der Basis der Silberhalogenid-Fotografie befaßt. Der mit elektronischer Bildverarbeitung befaßte Betriebsteil und die sonstigen Praxisräume werden nicht berücksichtigt.

- Für die nuklearchemischen Untersuchungen wird Technetium verwendet. Mit einer Kathodenstrahlröhre wird das von den aktiven Körperteilen aufgenommene radioaktive Material erfaßt und digital weiterverarbeitet. Die Szintigramme werden über einen Tintenstrahldrucker ausgegeben; ebenso die Ergebnisse der Knochendichtemessungen. Bei dem Gerät handelt es sich um einen Mitsubishi K70 Thermoprinter, für den spezielles Papier verwendet wird.
- Das Durchleuchtungsgerät erlaubt während der Untersuchung, das aktuelle Bild auf einem Monitor zu betrachten. Nur von den für die Diagnose wichtigen Bildern werden Filmaufnahmen entwickelt. Bei der Untersuchung macht man sich die Subtraktionsanalyse zunutze. Hierbei wird eine Aufnahme mit Kontrastmittel einer Aufnahme ohne Kontrastmittel gegenübergestellt.
- In der radiologischen Praxis sind bereits einige Verfahren auf digitaler Basis in Gebrauch. Dies ist eine wichtige Vorraussetzung für eine Umstellung naßchemisch arbeitender Bildentwicklungsverfahren auf digitale Bildentwicklung. Die digitalen Daten könnten zentral von einem Laser-Imaging-System verarbeitet werden, mit dem trockenentwickelte transparente Röntgenbilder produziert würden.
- Für die Mehrzahl der naßehemisch entwickelten Bilder die Mammografien sind allerdings noch keine digitalen Verfahren als Alternative anzuwenden. Da diese Verfahren den hohen Anforderungen an die Bildauflösung nicht gerecht werden, wird die naßehemische Bildentwicklung auch weiterhin das wichtigste Verfahren zur Bildentwicklung bleiben. In der Röntgendiagnostik wird die Bildauflösung in Linienpaaren pro mm angegeben. Diese wird von der Kassenärztlichen Vereinigung mit 10 LP/mm vorgegeben, die mit digitalen Verfahren bisher noch nicht zu erreichen sind. In der Praxis bereits eingesetzte Verfahren erreichen eine Auflösung von ca. 3 LP/mm, wie sie für die meisten Knochenuntersuchungen ausreichend sind.
- Zusätzlich wäre ein direkter Anschluß des Durchleuchtungsmonitors mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers möglich. Der Arzt bräuchte dann nicht die Entscheidung über eine Filmaufnahme während der Bestrahlung zu fällen, sondern könnte die digital gespeicherten Bilder nachträglich begutachten. Die Strahlenbelastung könnte damit für den Patienten erheblich reduziert werden. Allerdings gehen bei der Analog-Digital-Umwandlung durch zu geringe Bildauflösung Bildinformationen verloren.

#### 7.1.1.1 Installierte und genutzte Kapazität

Die Kapazität des Entwicklergerätes beträgt 25 000 m² Film/Jahr. Insgesamt wurden im Jahr 1994 8 900 Röntgenbilder hergestellt, die entwickelte Fläche betrug 633 m². Damit liegt die Auslastung des Entwicklergerätes bei weniger als 2,5 %. Diese Größenordnung ist für den Foto- und Röntgenbereich zwar sehr gering, jedoch eine häufig anzutreffende Größenordnung. Lediglich Finisher erreichen Geräteauslastungen, die größer als 10 % sind.

Entsprechend der oben aufgeführten Laborsystematik nach Anhang 53 gehört der hier betrachtete Betrieb zur Kategorie 2, in der 200 bis 3 000 m² Film bzw. Papier pro Jahr verarbeitet werden.

#### 7.1.1.2 Betriebsgröße

Der Betrieb beschäftigt einen Arzt und eine Physikalisch-Technische-Assistentin (PTA).

#### 7.1.1.3 Räumliche Situation

Der Betrieb befindet sich in einer Kleinstadt am Bodensee.

#### 7.1.2 Verfahren

Bei dem Entwicklergerät handelt es sich um ein Kodak X-OMAT M 20. Dies ist ein älteres Modell für mittlere Durchsätze. Die Wartung wird von der Assistentin durchgeführt und erfolgt ohne zusätzlichen Einsatz von Chemie einmal im Monat. Hierbei werden die Spülwasserleitungen sowie die Rollen manuell mit Bürsten und Wasser gereinigt. Die Bäder werden bei der Wartung nicht neu angesetzt. Der Badwechsel erfolgt ausschließlich durch den Regeneratdurchlauf.

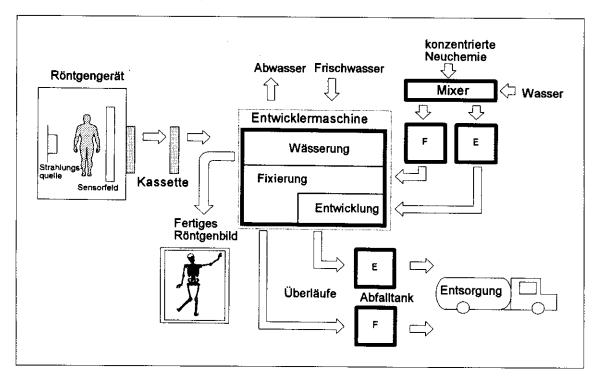


Abb. 7.1-1: Röntgenprozeßfließbild

Ein Versuch zur Reinigung der Maschine mittels Zudosieren von chemischen Reinigungsmitteln hat zu einem Umkippen des Prozesses geführt. Um eine Wiederholung zu verhindern, wird ausschließlich manuell gereinigt und gewartet. Die densitometrische Qualitätskontrolle der entwickelten Filme erfolgt täglich.

Die Wässerungsrate ist nicht variabel, sie liegt bei 1 l/min und wird nicht weiter automatisch geregelt. Weitere Daten zum Betrieb der Entwicklermaschine sind in Tabelle 7.1-3 aufgeführt.

Als Regenerierraten werden vom Hersteller 1 180 ml/m² für den Entwickler und 925 ml/m² für den Fixierer empfohlen. Dies entspricht auch in etwa den tatsächlich verbrauchten Einsatzmengen.

	Entwicklerbad	Fixierbad	
Menge pro Ansatz (l)	20	20	
Badvolumen (l)	9,5	8,3	
Standzeit (Wochen)	unbestimmt <sup>1</sup>	unbestimmt1	
Regenerierrate <sup>2</sup> ml/Blatt <sup>3</sup>	51 ml	40 ml	
automatische Regeneratdosierung	ja, Flächenabtastung	ja, Flächenabtastung	
Badtemperatur (°C)	30	knapp unter 30	
Energieverbrauch	max. 3,3 kW für die ganze Maschine		

Tab. 7.1-3: Betriebsdaten der Entwicklermaschine

#### 7.1.3 Einsatzstoffe

Der Stoffeinsatz für den fotografischen Prozeß geht aus Tabelle 7.1-4 hervor. Einige Regeneratlösungen setzen sich aus mehreren Komponenten zusammen, in diesem Fall sind diese in der Tabelle unter A, B, C ... aufgeführt.

Produkt	Menge (Liter/Jahr) 1994	Verpackung Gebindegröße	Aggregatzustand	Einsatzzweck
Entwickler	760	PP-Kanister A:51 B:0,51 C:0,51	flüssiges Konzentrat	Entwicklung
Fixierer	520	PP-Kanister A:51 B:1,251	flüssiges Konzentrat (Low-Rate-Chemie)	Fixierung

Tab. 7.1-4: Produkteinsatz für den fotografischen Prozeß

Bei dem Fixierer handelt es sich um ein sogenanntes Low-Rate-Fixierbad (vgl. Kap. 5.5), das eine verminderte Regeneratquote und damit einen verminderten Anfall an Fixierbadabfall erlaubt.

Die jeweils drei Komponenten des Entwickler- und Fixierregenerates werden mit einem Handmischer alle 2–3 Wochen für den Entwickler und alle 4–5 Wochen für den Fixierer gebrauchsfertig angesetzt.

Die verbrauchten Lösungen werden in 30-Liter-Behältnissen aufgefangen und gelagert. 3-4 Kanister mit Entwickler und 4-5 Kanister mit Fixierer werden alle 3-4 Monate vom Entsorger im Rahmen einer Sammelentsorgung abgeholt.

<sup>1</sup> Es erfolgt kein kompletter Austausch der Bäder, kontinuierliche Regenerierung

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Regenerierrate ist die Menge an Regenerat, die notwendig ist, um verbrauchte Chemikalien zu ersetzen und den Badüberlauf zu kompensieren.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Blatt = 18 × 24 cm (Standardgröße)

#### 7.1.4 Abfallaufkommen

Neben den in den folgenden Kapiteln detailliert beschriebenen anlagenspezifischen Abfall- und Abwasseraspekten gibt es einige allgemeingültige Maßnahmen, die der Betreiber fotografischer Entwicklungsgeräte beachten sollte. Diese Maßnahmen basieren auf den Empfehlungen des Anhangs 53 der "Allgemeinen Rahmen- und Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid – Fotografie)", und beziehen sich auf Vermeidungsmaßnahmen (vgl. Kap. 2.2.1.2 und 5.1).

#### Hierzu zählen:

- die Verwendung von Anlagen, die den Anforderungen nach dem Stand der Technik entsprechen
- die Nutzung von Wassersparschaltungen
- die regelmäßige Pflege der Abstreifer im Entwicklungsgerät
- die regelmäßige Kontrolle des Wasserverbrauchs
- die regelmäßige Reinigung und Wartung der Maschinen zur Verminderung von Badverschmutzungen

(Regelmäßig bedeutet in diesem Zusammenhang in Abständen von 3 bis 9 Monaten je nach Verarbeitungsmenge.)

#### 7.1.4.1 Verbrauchte Fotobäder

Das Abfallaufkommen an Entwickler und Fixierer geht aus Tabelle 7.1-5 hervor.

Abfallart	Abfall- schlüssel	Abfallmenge pro Jahr <sup>4</sup>	Lagerbehälter- spezifizierung	Kosten DM/Jahr	Kosten <sup>5</sup> DM/l
Entwickler	527 23	725 1	30-l-Kanister	834,-	1,15
Fixierer	527 07	450 1	30-l-Kanister	517,-	1,15

Tab. 7.1-5: Abfallaufkommen (verbrauchte Fotobäder)

Als verbrauchsabhängige Kennwerte errechnen sich 1145 ml Entwicklerabfall bzw. 711 ml Fixiererabfall pro m² entwickeltem Film.

 $<sup>^4\,</sup>$ gegenüber den Einsatzstoffen fallen durch Verluste 10 % weniger Abfälle an.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> inklusive Sonderabfallabgabe.

#### 7.1.4.1.1 Entwicklerbad

Die Zusammensetzung verschiedener fotografischer Bäder ist in Kapitel 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Entwicklerbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es im wesentlichen durch den hohen Gehalt an aromatischen Verbindungen (12 000 mg/l) und durch den relativ hohen CSB-Wert von ca. 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

# Entsorgung des Entwicklers

Aus den Überläufen der Entwicklermaschine gelangen die verbrauchten Entwicklerund Fixierlösungen in getrennte 30-l-Auffangkanister, die sich unterhalb der Entwicklermaschine befinden.

Die fotografischen Abfallbäder werden alle vom beauftragten Entsorgungsunternehmen im Rahmen einer Sammelentsorgung abgeholt und entsorgt. Über eine Saugleitung werden die Flüssigkeiten in verschiedene Wagentanks gepumpt. Die entsilberten Fixierbäder werden zusammen mit den angenommenen Entwicklern bei einem definierten pH-Wert vakuumdestilliert. Es wird eine Trennung in 25 % Restkonzentrat und 75 % Wasseranteil erreicht. Das Restkonzentrat gelangt zur Sonderabfallverbrennung, während der Wasseranteil einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt wird.

Kosten pro Liter Entwicklerlösung betragen 1,15 DM (1995) inkl. 0,20 DM Sonderabfallabgabe. Für den Sonderabfallbegleitschein werden 9,50 DM erhoben.

#### 7.1.4.1.2 Fixierbad

Die Zusammensetzung verschiedener fotografischer Bäder ist in Kapitel 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Fixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es neben den hohen Konzentrationen an Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfitionen insbesondere durch den hohen Silberanteil von 2 bis 5 g/l, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitefähiges Niveau gesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei ca. 120 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt. Im vorliegenden Fall wird die Entsilberung daher als Teil der Entsorgung eingestuft. Aufgrund einer Entsilberung erfolgt also keine Befreiung von der Abgabe.

# Entsorgung des Fixierbades

Die angenommenen Fixier- und Bleichfixierbäder werden beim Entsorger in Elektrolysezellen entsilbert (vgl. Kapitel 5.2.1). Die entsilberten Fixierbäder werden zusammen mit den vom Entsorger angenommenen Entwicklern bei einem definierten pH-Wert vakuumdestilliert. Es wird eine Trennung in 25 % Restkonzentrat und 75 % Wasseranteil erreicht. Das Restkonzentrat gelangt zur Sonderabfallverbrennung, während der Wasseranteil einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt wird.

Die Kosten pro Liter Fixierlösung betragen 1,15 DM (1995) inkl. 0,20 DM Sonderabfallabgabe. Die Silberrückvergütung ist im Preis bereits berücksichtigt. Für den Sonderabfallbegleitschein werden 9,50 DM erhoben.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Für das Fixierregenerat wird bereits Low-Rate-Chemie in der radiologischen Praxis eingesetzt.

# 7.1.4.2 Sonstige Abfälle

# 7.1.4.2.1 Verpackungen

# Kunststoffkanister

Pro Jahr werden ca. 100 m³ ungepreßte Kunststoffkanister (0,5–5 l) an die Ravensburger Wertstofferfassungsgesellschaft abgegeben.

# Papier und Pappe

An Papier und Pappe fallen insgesamt 2 m³ pro Jahr an, die an die Ravensburger Wertstofferfassungsgesellschaft zur Entsorgung abgegeben werden.

#### 7.1.4.2.2 Altfilme

Der Ausschuß an Filmen beträgt ca. 3–5 %. Innerhalb von zwei Jahren sammeln sich ca. 20 kg Altfilm an, die ebenfalls entsorgt werden. Pro Jahr fallen somit bis zu 42 kg Filmabfall an.

Abfallmenge				
Filmausschuß	Altfilme			
3-5%: = 18-32 kg/a	10 kg/a			

Tab. 7.1-6: Filmabfall

Die Filmabfälle werden dem selben Entsorgungsunternehmen übergeben, das auch die Fixier- und Entwicklerbäder entsorgt.

Abfallart	Abfallmenge (pro Jahr)	Gebühren DM/Jahr	Gebühren DM/kg
Kunstoffkanister	95 à 2,5 l	gebührenfrei	
Pappe	ca. 20 Kartons	gebührenfrei	
Altfilme (inkl. Ausschuß)	28–42 kg	18–26,–	0,63

Tab. 7.1-7: Abfallaufkommen (sonstige Abfälle)

#### **7.1.4.3 Abwasser**

1994 fielen 136 m³ Abwasser an, wovon 100 m³ aus der Wässerung des Entwicklungsgerätes stammen, der verbleibende Rest von 36 m³ fällt im Sanitärbereich des Unternehmens an.

	Abwassermenge pro Jahr	DM/Jahr	DM/m <sup>3</sup>
Abwasser	100 m <sup>3</sup>	840,-	8,40

Tab. 7.1-8: Abwasseraufkommen

Das eingesetzte Frischwasser dient zur Wässerung des fixierten Bildes. Als Konsequenz daraus ist es mit Fixierer verunreinigt. Außerdem wird einmal im Quartal während der Wartung eine Reinigung mit Bioziden vorgenommen.

# Zusammensetzung

Silber:	0,1–200 mg/l
BSB <sub>5</sub> :	400–1 000 mg/l
CSB:	500–3 000 mg/l

Der hohe Sauerstoffbedarf ergibt sich aus dem hohen Anteil an Thiosulfatverbindungen.

Der Wasserverbrauch sowie das Abwasseraufkommen belaufen sich 1994 für die gesamte Praxis auf insgesamt 127 m³ Kaltwasser und 9 m³ Warmwasser. Die Kosten für das Kaltwasser betragen 1070,— DM für 1994. Hieraus errechnet sich ein m³-Preis inkl. aller Nebenkosten von 8,40 DM/m³. Die Wässerungsrate beträgt einheitlich 1 l/min. Die Maschine wird morgens um 07:30 Uhr in Betrieb gesetzt, und um 16:30 wieder abgestellt. Bei 200 Arbeitstagen errechnet sich daraus ein Kaltwasserverbrauch der Maschine von ca. 100 m³ pro Jahr. Die verbleibenden 27 m³ Kaltwasser sowie die 9 m³ Warmwasser entfallen auf den Sanitärbereich für zwei Mitarbeiter und die Patienten.

#### Abwasserbeseitigung

Das gesamte Abwasseraufkommen aus dem Entwicklungsgerät beträgt 1994 100 m<sup>3</sup>/ Jahr und wird in die kommunale Abwasseranlage eingeleitet.

Im Abwasserbescheid sind keine Schadstoffe aufgeführt, die auf den Betrieb der Entwicklungsgeräte zurückzuführen sind. Es sind auch bisher keine diesbezüglichen Auflagen der zuständigen unteren Wasserbehörde ergangen.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Die Wässerungsrate von 1 l/min ist sehr gering. Eine weitere Reduzierung ist nicht zu empfehlen, da eine Garantie für eine ausreichende Archivierbarkeit nicht mehr gegeben werden könnte.

Weitere Maßnahmen zur Abwasservermeidung sind daher nicht geplant.

#### 7.1.5 VVV-Maßnahmen

Die im Anhang 53 der "Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)" (vgl. Kapitel 2.2.1.2) gemachten Vorgaben zur getrennten Erfassung von Bädern sowie Maßnahmen zur Reduzierung von Badverschleppungen sind im Labor erfüllt.

#### 7.1.5.1 Entwickler

# 7.1.5.1.1 Einsatz von Low-Rate-(LR-)Chemie als Konzentrat für das Entwicklerregenerat<sup>6</sup>

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.5)

Es handelt sich bei Low-Rate-Chemie<sup>7</sup> (vgl. Kapitel 5.5) um Flüssiglösungen, die im Vergleich zu den sonst verwendeten Konzentraten eine um bis zu 25 %ige Reduzierung der Standardregenerierrate von 50 bis 75 ml pro Blatt 35 cm × 35 cm ermöglichen. Die Reduzierung hängt allerdings vom Durchsatz ab. Bei kleinen Durchsätzen fällt die Reduzierung geringer aus. Um für die radiologische Praxis mit realitätsnahen Zahlen zu arbeiten, wurde in den folgenden Berechnungen eine Reduzierung von ca. 20 % oder 150 l Entwicklerabfall pro Jahr gerechnet.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

LR-Konzentrate werden von den meisten Herstellern bereits angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von den herkömmlichen flüssigen Konzentraten. Auch hinsichtlich der Verarbeitung bedeuten sie keinen Mehraufwand.

Die Möglichkeiten des Einsatzes für den Einzelfall sind vorab mit der Wartungsfirma zu klären, da diese Chemikalien nicht grundsätzlich für alle Entwicklergeräte und alle zu verarbeitenden Filme und Fotopapiere geignet sind. Konkret kann dies nur durch den Praxiseinsatz geklärt werden.

#### Vermeidungspotential

Der Anfall verbrauchter und zu entsorgender Fixier- und Entwicklerlösung fällt entsprechend der reduzierten Regenerierrate geringer aus. Im Einzelfall lassen sich also bis zu 25 % Fixier- und Entwicklerabfall vermeiden.

#### Wirtschaftlichkeit

#### Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für Low-Rate-Chemie sind mengenbezogen geringfügig höher als die der herkömmlichen Fixier- und Entwicklerprodukte, so daß sich aufgrund des geringeren Mengenbedarfs für die Einkaufskosten weder Vor- noch Nachteile ergeben. Bei einem durchschnittlichen Entsorgungspreis pro Liter Fotochemie von 1,15 DM lassen sich aber bei einer Abfallreduzierung von 150 Litern/Jahr 170 DM jährlich einsparen.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Mit Regenerat ist – unabhängig davon, ob aus extern aufbereiteter Recyclingchemie oder aus Frischchemie – die Auffrischlösung als Ersatz für den verbrauchten Badüberlauf gemeint.

<sup>7</sup> Low-Rate-Regenerate sind Fixier- oder Entwicklerbadkonzentrate, die die B\u00e4der auffrischen, d.h. ihre gew\u00fcnschte Funktionalit\u00e4t wiederherstellen. Die notwendige Zusatzmenge ist dabei geringer als bei herk\u00f6mmlichen Regeneraten.

Die Realisierung der Maßnahme könnte ohne zusätzlichen Aufwand sofort erfolgen. Dabei kann durch die Reduzierung des Entwicklerabfalls um ca. 20% eine Kostenersparnis von ca. 150 DM erzielt werden.

<u>Umsetzungszeitraum:</u> Die Maßnahme könnte umgesetzt werden, sobald die Vorräte an konzentrierter Flüssigchemie aufgebraucht sind.

#### 7.1.5.2 Fixierbad

#### 7.1.5.2.1 Externes Fixierbadrecycling

# Beschreibung der Verwertungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.4)

Der gesammelte Fixierbadüberlauf, der bislang als Sonderabfall entsorgt wird, kann extern zur Wiederverwendung aufgearbeitet werden (vgl. Kapitel 5.4). Nach der Entsilberung werden auf der Basis einer quantitativen Analyse Frischchemikalien zugegeben. Das hinsichtlich seiner Qualität von einem Neuansatz nicht zu unterscheidende Fixierbad wird dem Anwender zur Wiederverwendung zurückgebracht.

# Entwicklungstand, technische Machbarkeit

Das Verfahren gilt – auch nach Meinung von Fotochemieherstellern – als technisch machbar. Der gesamte Fixierbadanfall wird vom Verwerter zu den marktüblichen Bedingungen abgeholt und anschließend werksintern in einer Recyclinganlage wiederaufbereitet. Gleichzeitig mit der Abholung wird entsilbertes und aufgefrischtes Fixierbad der letzten Abholung zurückgebracht.

Die Möglichkeit einer Wiederverwendung der verbrauchten Fixierbäder hängt entscheidend von der badschonenden Entsilberung ab. Bei falscher Prozeßführung kann eine Zersetzung des Thiosulfates mit Schwefelfreisetzung einsetzen, die das Bad unbrauchbar macht. Die für einen Einsatz der Regenerate im medizinischen Bereich erforderliche Gewährleistung einer einwandfreien Qualität, die die Einhaltung der Normen DIN 6868 Konstanzprüfung und DIN 6860 Archivierbarkeit sicherstellt, wird i. a. vom Verwerter nur gewährt, wenn die Entsilberung des Fixierbades von ihm selber vorgenommen wird. Die Regeneratlösung wird gebrauchsfertig angeliefert. Das heißt, daß auch keine Mixerapparaturen für einen Ansatz erforderlich sind.

#### Verwertungspotential

Das Verwertungspotential liegt (theoretisch) bei 100 %, wenn man die geringen Fixierbadverluste, die mit dem Waschwasser in das Abwasser gelangen, nicht berücksichtigt. Verluste beim Recyclingunternehmen sind schwer abzuschätzen, da sie verfahrensabhängig sind und vom Betreiber nicht veröffentlicht werden. Insgesamt dürfte das Verwertungspotential des externen Recyclings in der Größenordnung des On-line-Recyclings (75 %) (siehe 5.3.3) liegen.

Da es sich um ein Kreislaufsystem handelt, entfällt auch der für die Verpackung der Frischchemie anfallende Kunststoff- und Papierabfall. Dies entspricht in etwa der Hälfte des gesamten Aufkommens an Verpackungsabfalls.

Mit Regenerat ist – unabhängig davon, ob aus extern aufbereiteter Recyclingchemie oder aus Neuchemie die Auffrischlösung als Ersatz für den verbrauchten Badüberlauf gemeint.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung ergibt, daß das externe Recycling für den Anwender eine Kostenreduzierung gegenüber der Entsorgung um ca. 65 % ermöglicht.

Entsorgung und Einsatz von	Neuchemie:	Recycling	DM/Jahr
Entsorgung	1,15 DM/l		517,50
davon Sonderabfallabgabe	0,20 DM/l		
Neuchemie	2,25 DM/l		1 170,-
gesamt	3,40 DM/I		1 687,50
Abholpreis/Aufarbeitungskosten		0,60 DM/l	270,-
Recyclingchemie		0,60 DM/l	312,-
gesamt			582,-
Einsparung:		2,12 DM/I	1 105,50

Tab. 7.1-9: Kosten des externen Fixierbadrecyclings

In der radiologischen Praxis könnten damit ca. 1 100,- DM jährlich eingespart werden (bei 450 l Fixierbadverbrauch).

# 7.1.5.2.2 On-line-Fixierbadentsilberung/-recycling

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.3.3)

In einer On-line<sup>9</sup>-Fixierbadentsilberungs- bzw. -recyclinganlage (vgl. Kapitel 5.3.3) wird im wesentlichen die Standzeit des Fixierbades durch geeignete Maßnahmen verlängert. Hierzu ist es in einem ersten Schritt erforderlich, den Silbergehalt auf einem niedrigen Niveau zu halten. Da sich im Fixierbad naturgemäß Silber anreichert, wird die Konzentration durch eine Elektrolyse auf 0,3 bis 1 g Ag pro Liter gesenkt. Bei modernen Geräten wird die dabei verwendete Stromstärke über silbersensitive Meßelektroden oder über die Flächenbelastung gesteuert. Um Verunreinigungen aus dem Fixierbad zu entfernen, werden Filter eingesetzt, deren Funktionstüchtigkeit über Druckdifferenzsensoren überwacht wird.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Kompaktanlagen werden von zahlreichen Herstellern vertrieben und z.B. über Wartungsverträge betreut. Einige Hersteller bieten die Möglichkeit der regelmäßigen Überwachung der Silberemissionen aus der Gesamtanlage, was gleichzeitig eine Effizienzprüfung der Arbeitsweise ihres Gerätes darstellt. Nachteilig ist allerdings, daß bei der Prozeßführung darauf zu achten ist, daß keine Stromstärken erreicht werden, die zu einer Silbersulfidausscheidung führen.

<sup>9</sup> On line: Bearbeitung einer Teilmenge des Bades innerhalb des Betriebes direkt in einer Anlage (anlagenintern) oder in einem zusätzlichen Gerät.

# Vermeidungspotential

Laut den Angaben verschiedener Hersteller sind Einsparungen bis zu 75 % des Fixierbadverbrauchs möglich. Bei sehr geringen Verbräuchen – wie im hier untersuchten Labor – liegt sie niedriger, weshalb in den weiteren Wirtschaftlichkeitsrechnungen von einem Einsparungspotential von 50 % ausgegangen wird.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Der Preis eines entsprechenden Standgerätes für Entwicklungsmaschinen im Röntgenlabor liegt bei etwa  $10\,000$ ,— DM (inkl. Kathode). Die Geräte sind sehr klein (H/B/T: ca.  $40\times75\times65$  cm) und dürften in jedem Labor einsetzbar sein, so daß keinerlei bauliche Maßnahmen erforderlich werden.

In der Praxis ist eine Minderung der Entsorgungskosten für das Fixierbad um 45 % und eine Einsparung beim Kauf neuen Fixierbades um 65 % realistisch (Bericht der Städtischen Kliniken Oldenburg).

Die Geräte arbeiten mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 5 oder 7 A. Damit ist bei Dauerbetrieb die Rückgewinnung von ca. 400 g Ag in 24 Stunden möglich. Bei einem Silbergehalt von 3 bis 4 g/l ist damit die Behandlung von 100 l Fixierbad pro Tag möglich.

In der radiologischen Praxis werden jährlich ca. 500 Liter Fixierbad verbraucht. Bei diesen geringen Mengen ist nach Auffassung der Gutachter noch kein wirtschaftlicher Betrieb der Anlage möglich.

Zur genauen Klärung einer wirtschaftlichen Betriebsweise haben wir in Vorgesprächen mit Anlagenherstellern die Zusage erhalten, daß bei interessierten Betrieben eine Anlage kostenlos über den Zeitraum eines halben Jahres aufgestellt wird. Als alleinige Kosten in dieser Zeit sind die Betriebskosten (Strom, Wasser, Verbrauchsmaterial) zu zahlen. Erweist sich die Anlage als nicht wirtschaftlich zu betreiben oder ist der Kunde mit den Ergebnissen nicht zufrieden, wird die Anlage kostenlos wieder abgebaut.

Wirtschaftlichkeitsrechnung auf der Basis eines Röntgenlabors mit einem Fixierbadverbrauch von 500 l pro Jahr (ohne Recycling):

# Kosten ohne Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Fixiererverbrauch	500 l/Jahr	
Preis pro Liter	2,25 DM	
Kosten pro Jahr (Einkauf)		1 125,– DM
Abfallmenge	450 l/Jahr	
Entsorgungskosten pro Liter	1,15 DM	
Entsorgungskosten pro Jahr		518,- DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr		<u>1 643,- DM</u>

Tab. 7.1-10: Kosten für Fixierer ohne Recycling

#### Kosten mit Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Anlagekosten	10 000,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		2 000,- DM
Zinsen 8 % / Jahr		400,- DM
Wartungskosten 5 % / Jahr		500,- DM
Summe Nebenkosten		2 900,- DM
Einsparung Fixierer: 50 %		
Fixiererverbrauch	250 Liter	
Kosten Einkauf	2,25 DM/l	563,- DM
Entsorgungskosten für 225 1	1,15 DM	260,- DM
Summe Fixiererkosten		823,- DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr (in den ersten 5 Jahren)		<u>3 723,- DM</u>
Amortisationszeit*		> 5 Jahre

<sup>\*</sup> Berechnung vgl. Tabelle 7.2-25

Tab. 7.1-11: Kosten des On-line-Fixierbadrecyclings

Die Rückerstattungen für Silber sind in beiden Varianten gleich.

Jährlichen Kosten von 3723,- DM beim Fixierbadrecycling stehen also Kosten von 1643,- DM bei Verwendung von Neuchemie gegenüber. Auch bei einer Verdopplung der Abschreibungsdauer auf 10 Jahre würde sich diese Investition innerhalb dieser Zeitspanne nicht amortisieren.

Die On-line-Fixierbadentsilberung ist mit hohen Investitionen verbunden, die sich bei geringen Verbräuchen (weniger als 1 200 l/Jahr) an Fixierer nicht amortisieren. Empfehlenswerte Geräte für Durchsätze unter 1 200 l/Jahr werden z.Z. nicht angeboten. Außerdem bieten die kleinen Geräte hinsichtlich der Gefahr der Sulfidausscheidung keine ausreichende Sicherheit.

Das externe Fixierbadrecycling ist dagegen eine Maßnahme, die neben dem ökologischen Nutzen auch wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt.

Eine Kombination beider Maßnahmen ist nicht zu empfehlen, da die Recyclingfähigkeit entscheidend von einer – für die Badinhaltstoffe schonenden – Entsilberung abhängt, die nur in Großanlagen gesichert werden kann.

#### **7.1.5.3** Altfilme

Entsorgungs- und Verwertungsmethoden für Altfilme sind in Kapitel 5.7 beschrieben.

#### 7.1.5.4 Verpackungen

Generell sollten Verpackungen an den Lieferanten zurückgegeben werden. Hiermit ist beim Anwender die beste Minimierung des Verpackungsabfalls zu erreichen, der Lieferant hat die Möglichkeit, sortenreine Verpackungsfraktionen in die Wiederverwertung zu geben.

#### 7.1.5.4.1 Einsatz von Pulvern oder Granulaten für das Entwicklerregenerat

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.6)

Die Chemikalien für den Neuansatz werden üblicherweise in Form konzentrierter Flüssigkeit eingesetzt. Vom Hersteller werden sie i.a. in 1–5 l (je nach Komponente) Kunststoffbehältnissen angeliefert. Für einen Entwickleransatz müssen teilweise drei Komponenten verwendet werden. Da sie nach dem Öffnen der Flaschen nur begrenzte Zeit haltbar sind, sind sie jeweils für einen Ansatz dimensioniert. Mit drei Teilen Wasser gemischt, ergeben fünf Liter Konzentrat 20 Liter Regenerat.

Pulver oder Granulate werden in gebrauchsfertigen (z. B. 20 1) Gebinden angeboten. Sie sind in der Originalverpackung (i. a. einen Kunststoffsack) jahrelang haltbar. Sie bieten bezüglich Gewicht, Volumen und Abfallbeseitigung erhebliche Vorteile.

Die Möglichkeit des Einsatzes für den Einzelfall sind vorab mit der Wartungsfirma zu klären, da diese Chemikalien nicht grundsätzlich für alle Entwicklergeräte und alle zu verarbeitenden Filme und Fotopapiere geeignet sind. Konkret kann dies nur durch den Praxiseinsatz geklärt werden.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Regenerate auf Pulver- oder Granulatbasis werden von den meisten Herstellern angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von denen aus flüssigen Konzentraten. Der Ansatz ist allerdings mit einem geringfügigen Mehraufwand verbunden und erfordert bei Verwendung von Pulverchemie einen geschlossenen Rührwerksbehälter, um eine gesundheitsgefährdende Staubentwicklung zu vermeiden.

# Vermeidungspotential

Die Reduzierung von Kunststoffabfällen ist beträchtlich. Die flüssigen Konzentrate bestehen zu mehr als 95 % aus Wasser, das zusammen verpackt, transportiert und gelagert werden muß. Mit einem vollständigen Einsatz von Pulver- oder Granulatchemie kann eine 90 %ige Reduzierung des Kunststoffabfalls erzielt werden.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für einen Liter Regenerat auf Pulverbasis sind gleich denen für Konzentrate. Da die Kunststoffflaschen i. a. über DSD kostenlos entsorgt werden, entstehen für den Anwender von Trockenchemie durch interne Platzersparnis wirtschaftliche Anreize. Weitere wirtschaftliche Vorteile ergeben sich aus der längeren Haltbarkeit und dem geringen Platzbedarf der Produkte. Außerdem sind bei der Lagerung von Trockenchemie nicht so strenge Sicherheitsvorkehrungen zu treffen wie bei der Lagerung von Flüssigchemie.

Beim Einrühren des Pulvers in die Wasservorlage ist eine Staubentwicklung zu vermeiden. Da die meisten Röntgenlabore über geschlossene Mixer verfügen, ist diese Gefahr

i. a. ausgeschlossen. Von einem Hersteller werden diese Mixer mit einem Volumen von 20 oder 40 Liter bereits zu einem Preis von ca. 2 000 DM angeboten.

Diese Maßnahme steht für den Fall zur Entscheidung, daß aus verfahrenstechnischen Gegebenheiten der Entwicklermaschine der Einsatz von Low-Rate-Entwickler nicht möglich wäre. Zur Vermeidung von Verpackungsabfällen ist sie gut geeignet. Dies hat besondere Bedeutung für hydrochinonkontaminierte Verpackungen, die als Sonderabfall behandelt werden müssen.

Aus ökologischen Gesichtspunkten ist die Verwendung von Pulvern und Granulaten zu begrüßen. Allerdings sollte diese Maßnahme aus Sicht des Arbeitsschutzes (Hydrochinon) nur getroffen werden, wenn im Betrieb ein CTA oder Fotolaborant beschäftigt ist. Für die hier untersuchte radiologische Praxis wird sie deshalb nicht empfohlen.

#### 7.1.5.5 Abwasser

# 7.1.5.5.1 Spülwasserrückführung

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kap. 5.8)

Die Spülwasserrückführung setzt eine Behandlung der Spülwasserüberläufe voraus, da sonst mit einer Aufkonzentration von unerwünschten Substanzen (insbesondere Silber) zu rechnen ist (vgl. Kapitel 5.2.2).

Nach dem Ionentauscher wird das gefilterte und entsilberte Waschwasser – mit einem reduzierten Silberrestgehalt – mit soviel Frischwasser versetzt, bis eine einwandfreie Wässerung wieder gewährleistet ist. Im Durchschnitt tritt ein Fixierbadverlust von 30 bis 40 ml/m² Film bzw. Papier auf. Daraus ergibt sich eine Silberemission (Annahme Silbergehalt Fixierbad: 2–5 g/l) ins Spülwasser von 60 bis 200 mg Ag pro m² Film bzw. Papier. Die Spülwassermenge bewegt sich zwischen 10 und 150 l/m² Film bzw. Papier. Kleine Röntgenentwicklungsmaschinen benötigen eher die höheren Spülwassermengen (vgl. Kapitel 5.8.4).

#### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Zahlreiche Hersteller bieten entsprechende Anlagen an, wobei die begleitende Überwachung der Anlageneffektivität wesentlich über die Qualität des Verfahrens entscheidet. So wird die Effizienz ganz entscheidend durch Verunreinigungen (z. B. Algenwachstum, Überladung der Harzsäulen etc.) bestimmt. Regelmäßige (monatliche) Kontrollen des Restsilbergehaltes mit einem qualifizierten Meßgerät (AAS) sind hierfür erforderlich.

# Vermeidungspotential

Nach Herstellerangaben ist eine Einsparung von bis zu 75 % des ursprünglichen Wasserverbrauches möglich. Aus der Praxis liegen zahlreiche Angaben vor, deren Einsparungspotential von 30 bis 80 % reicht. Wenn nur ein Gerät oder gleiche Geräte an die Spülwasserrückführung angeschlossen sind, sind Werte zwischen 50 und 70 % realistisch. Hohe Werte sind im allgemeinen im SW-Bereich zu erzielen, während im Farbbereich 50 % Einsparung schon an der oberen Grenze liegen.

Die Silberfracht ins Abwasser wird um ca. 60–80 % verringert. Dies entspricht einer Reduzierung von ca. 30–120 mg Silber pro m² verarbeiteten Fotomaterials, oder 19–76 g bezogen auf die Gesamtjahresmenge (633 m²).

#### Wirtschaftlichkeit

#### Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Anlagen sind z.B. mit 10-l-Harzpatronen ausgerüstet, die eine theoretische Kapazität von 40 g Ag/l und eine praktische Kapazität von 20 g Ag/l haben. Pro Säule sind damit etwa 200 g Ag aus dem Spülwasser zu entfernen. Bei einer Spülwasserbelastung von 20 mg Ag/l (20 g/m³) ist die Behandlung von 10 m³ Spülwasser mit einer Säule möglich. Bei speziellen Kompaktanlagen werden auch Silbergehalte im Spülwasser von 50 mg/l bis 200 mg/l nachgewiesen. Hier ist jedoch die Spülwassermenge geringer als in konventionellen Anlagen.

Trotz der Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch sind die Anlagen i. a. nicht wirtschaftlich zu betreiben. Ökologisch sind sie – insbesondere bei Entwicklermaschinen mit mittleren und höheren Kapazitäten im Krankenhaus – sinnvoll. Ihr Einsatz kann notwendig werden, wenn z. B. Auflagen der Aufsichtsbehörden (z. B. Restsilbergehalt < 1 mg/l) zu erfüllen sind. Holländische Vorschläge (Einsatz von On-line-Entsilberungsanlagen ab 700 l Fixiererverbrauch pro Jahr) umfassen den zusätzlichen Einsatz von Spülwasserbehandlungsanlagen ab einer Fixierer-Verbrauchsmenge von 1800 l pro Jahr.

Geräte zur Spülwasserrückführung werden etwa ab 10 000,- DM verkauft.

# Spülwasserkosten ohne Recycling:

	Einzelposten	Gesamtkosten
Arbeitstage	200/Jahr	
Wasserverbrauch	$0.5 \text{ m}^3/\text{Tag:} = 100 \text{ m}^3/\text{a}$	
Wasserkosten	8,40 DM/m <sup>3</sup>	
Jahreswasserkosten		840,– DM
Energiekosten		
Wassereingangstemperatur	15 °C	
Wassergebrauchstemperatur	35 °C	
Aufheizung mit Gasboiler		
Wirkungsgrad	60 %	
Erdgasverbrauch	4,65 m³ Gas/m³ Wasser	
Preis pro m <sup>3</sup> Gas	0,52 DM	
Jahresenergiekosten		242,- DM
Reinigungskosten	Arbeitszeit 1 h/Woche a 60,- DM: = 2 400,- DM/a oder Chemieeinsatz: = 1 200,- DM	1 200,- DM
Summe der Spülwasserkosten (gesamt) ohne Recycling		2 282,- DM

Tab. 7.1-12: Kosten ohne Spülwasserrecycling

# Spülwasserkosten mit Recycling:

	Einzelposten	Kosten pro Jahr
Investitionskosten	10 000,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		2 000,- DM/Jahr
Wasserkosten (60 % Einsparung)	$(40 \text{ m}^3 \times 8,40 \text{ DM})$	336,- DM
Energiekosten (Herstellerangabe)		120,- DM
Zinsen 8 %/Jahr	$(0.5 \times 10000 \times 8\%)$	400,- DM
Wartungskosten	5 %/Jahr	500,- DM
Hilfsmittel:		
Algenhemmer	20 l/Jahr (200,- DM/5 l)	800,- DM
Regeneriersäule	2 Wechsel/Jahr	
Kosten pro Kartusche	300,- DM	600,- DM
Analysevertrag für Ag	300,– DM/Jahr	300,- DM
Gesamtkosten mit Recycling pro Jahr		<u>5 056,- DM</u>
Amortisationszeit*		> 5 Jahre

<sup>\*</sup> Berechnung vgl. Tabelle 7.2-25

Tab. 7.1-13: Kosten mit Spülwasserrecycling

Einer jährlichen Belastung von 2366,- DM bei dem bestehenden Wässerungsverfahren ohne Recycling stehen jährliche Kosten von 5056,- DM des Verfahrens mit Recycling gegenüber. Das bedeutet, daß weder während der Abschreibungsdauer von 5 Jahren noch danach mit einer Recyclinganlage die Gewinnzone (für den vorliegenden Fall von 100 m³ Jahreswasserverbrauch) zu erreichen wäre.

Da bereits die Betriebskosten des Verfahrens mit Recycling höher sind als beim Verfahren ohne Recycling, kann diese Maßnahme nicht empfohlen werden.

# 7.1.6 Handlungsempfehlungen

Darstellung der im wirtschaftlich vertretbaren Rahmen umzusetzenden Maßnahmen:

Nr.	s.u. Kapitel	Maßnahme	Vorteile	Kosten	Umsetzungs- zeitraum
1	5.4	Externes Fixier- badrecycling	Vermeidung des Fixiererabfalls und dessen Verpackungen, erheblich redu- zierter Einkauf von Neuchemie	ca. 1 100 DM Kostenvorteil pro Jahr (keine Zusatzinvestio- nen erforderlich)	umsetzbar ab Verbrauch der bisherigen Produkte
2	5.5	Low-Rate-Che- mie für das Ent- wicklerregenerat	20 %ige Einsparung von Entwicklerbadabfall	Einsparung an Entsorgungs- kosten bis zu 170 DM pro Jahr	umsetzbar ab Verbrauch der bisherigen Produkte

Tab. 7.1-14: Gemeinsame Darstellung der VVV-Maßnahmen

- Die Realisierung der Maßnahmen 1 und 2 könnte ohne zusätzlichen Aufwand an Zeit und Geld sofort erfolgen. Hierbei kann eine Kostenersparnis von ca. 170 DM (Maßnahme 2) oder ca. 1100 DM (Maßnahme 1) erzielt werden. Der Anfall an Entwicklerbadabfall könnte um ca. 20% für Maßnahme 2 reduziert werden. Bei Maßnahme 1 reduziert sich der Fixierbadabfall um ca. 75%. Diese Maßnahme wird durchgeführt.
- Bei Diskussion der Handlungsempfehlungen mit dem Unternehmer wurden von diesem Bedenken gegen die Maßnahme 2 geäußert. Für den Betrieb der Entwicklermaschine sind in enger Kooperation mit dem Hersteller des Gerätes Regenerierraten speziell für den Entwickler ermittelt worden. Insbesondere der Umstand, daß mehrere Filmtypen (z. B. Mammografien und Durchleuchtungsbilder) gleichermaßen entwickelbar sein müssen, hat die Suche nach optimalen Betriebsparametern erschwert. Das Ergebnis erlaubt seit Jahren einen sicheren Betrieb der Anlage. Eine Umstellung auf andere Einsatzstoffe (z. B. Low-Rate-Chemic) für den Entwickler kann muß jedoch nicht zu Problemen führen. Bei dem ermittelten eher geringen Abfallvermeidungspotential und den geringen ökonomischen Vorteilen verzichtet der Unternehmer auf die Umsetzung dieser Empfehlung.

# 7.2 Betrieb B (Klinik)

# 7.2.1 Allgemeines

Der Betrieb B ist ein Krankenhaus und dient der medizinischen Vollversorgung einer großen Region. Mit einer Bettenzahl zwischen 600 und 1 000 gehört es zu den großen Kliniken. Sie gliedert sich auf in fünf Zentralinstitute und 15 Abteilungen mit 38 Stationen. Jährlich werden rund 27 000 Patienten stationär und 90 000 Patienten ambulant versorgt.

Die einzelnen Kliniken und Institute sowie deren Kapazität gehen aus Tabelle 7.2-1 hervor.

Haus Nr.	Fachgebiet	Angaben zur Größe/ Auslastung (Betten)
14–16	Augenklinik	56
7	Zentrum für Chirurgie	196
9	HNO-Klinik	105
14–16	Klinik für Kiefer- und Gesichtschirurgie	58
7	Neurochirurgische Klinik	68
6, 8	Zentrum für Radiologie	52
8	Urologische Klinik	108
5	Zentrum für Innere Medizin	264
7	Klinik für Anästhesiologie und operative Intensivmedizin	24
	Institut für Klinische Chemie und Laboratoriumsmedizin	_
	Pathologisches Institut	
24	Zentralinstitut für Transfusionsmedizin und Blutspendedienst	-

Tab. 7.2-1: Wirtschaftliche Kenngrößen

Die Anzahl der Röntgen-Standarduntersuchungen für ambulante und stationäre Patienten sowie Patienten aus Fremdkrankenhäusern beläuft sich für das Jahr 1994 auf 64 160 Die Zahlen für Röntgen-Spezialuntersuchungen können Tabelle 7.2-2 entnommen werden. Insgesamt wurden 1994 110 957 Röntgenuntersuchungen vorgenommen.

Röntgen-Spezialuntersuchungen	durchgeführte Untersuchungen
konventionelle Tomographie	542
Mammadiagnostik	620
Untersuchungen mit Kontrastmittel	2 022
Durchleuchtungsuntersuchungen ohne Kontrastmittel	812
Durchleuchtungsuntersuchungen mit Kontrastmittel	1716
Konventionelle Venographie	3 534
Digitale Subtraktions-Angiographie (DSA)	3 937
Intervention inkl. CT	1 393
Urologie	5 933
Kardiologie	6364
Sonographie	2 698
Computertomographie	9 036
Kernspintomographie	8 190
gesamt	46 797

Tab. 7.2-2: Röntgenspezialuntersuchungen

# 7.2.1.1 Installierte und genutzte Kapazität

Die Anzahl der vorhandenen bilddarstellenden diagnostischen Geräte kann der Tabelle 7.2-3 entnommen werden.

Abteilung	Anzahl Röntgengeräte	Datenübermittlung
Radiologisches Institut	21	konventionell, digital, Speicherfolien
Neuroradiologie	8	konventionell, digital
Kiefer- und Gesichtschirurgie	6	konventionell, Durchl.
Urologie	3	konventionell, Durchl. mit Speicher

Tab. 7.2-3: Vorhandene Röntgengeräte

Die Zahl der vorhandenen Entwicklungsmaschinen ist der Tabelle 7.2-4 zu entnehmen.

Abteilung	Anzahl Entwicklungs- maschinen
Radiologisches Institut	7
Neuroradiologie	3
Urologie	1
Radiologie und Nuklearmedizin	1
Kiefer- und Gesichtschirurgie	2
Fotoabteilung	3
MTA-Schule	1

Tab. 7.2-4: Zahl der Entwicklermaschinen

Insgesamt wurden im Jahr 1995 280 722 Röntgenbilder hergestellt. Die entwickelte Fläche betrug 28 814 m². Die Kapazität der Entwicklergeräte liegt bei mehr als 800 000 m²/Jahr. Dies entspricht einer durchschnittlichen Auslastung des Entwicklergerätes von 3 %. Diese Größenordnung ist für den Foto- und Röntgenbereich üblich. Lediglich Finisher erreichen Geräteauslastungen, die größer als 10 % sind.

Das Krankenhaus beabsichtigt, insbesondere im Radiologischen Institut, in der Neuroradiologie und im Fotolabor, verstärkt digitale Technik einzusetzen. Es ist deshalb in den kommenden Jahren damit zu rechnen, daß die zu entsorgenden Fotobadvolumina abnehmen werden.

# 7.2.1.2 Betriebsgröße

Insgesamt hat der Betrieb B 2300 Beschäftigte.

#### 7.2.1.3 Räumliche Situation

Der Betrieb B befindet sich in einer Großstadt in Baden-Württemberg.

#### 7.2.2 Verfahren

Das belichtete Röntgenbild wird in der Dunkelkammer aus der Filmkassette genommen und in die Entwicklermaschine gegeben (siehe Abb. 7.2-1). Befindet sich zu entwikkelndes Material in der Maschine, wird automatisch neues Entwickler- und Fixiererregenenerat zudosiert. Das fixierte Bild verläßt nach der Wässerung und der Trocknung die Entwicklermaschine. Je nach Betrieb der Maschine dauert der gesamte Prozeß zwischen zwei und vier Minuten.

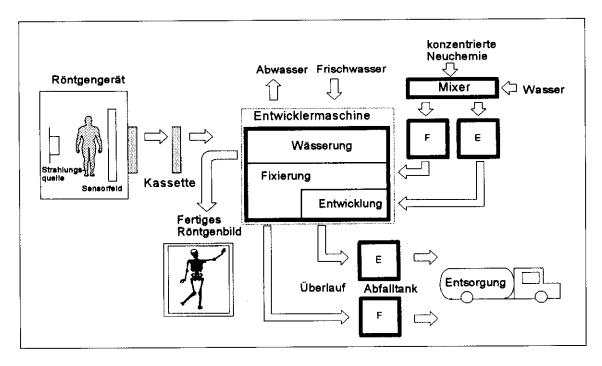


Abb. 7.2-1: Röntgenprozeßfließbild

Im Krankenhaus gibt es Überlegungen, insbesondere im Radiologischen Institut, in der Neuroradiologie und im Fotolabor, verstärkt digitale Techniken einzusetzen. Es ist deshalb in den kommenden Jahren damit zu rechnen, daß die zu entsorgenden Fotobadvolumina abnehmen werden.

Es werden 16 Entwicklermaschinen von 13 unterschiedlichen Fabrikaten betrieben. Die densitometrischen Qualitätsprüfungen erfolgen arbeitstäglich. Im Abstand von 3 bis 4 Monaten werden die Maschinen gewartet. Im Rahmen dieser Wartungen werden die einzelnen Bäder komplett abgelassen und neu angesetzt. Weitere Daten zum Betrieb der Entwicklermaschinen sind in den folgenden Tabellen 7.2-5 bis 7.2-11 zusammengefaßt.

Entwicklermaschine	2 × Kodak M7B	Kodak M6AW	Kodak M6B	Kodak M6B
Inbetriebnahme	1.1.1989	?	1.12.1986	1992
Badvolumen (l) E/F*	8,3/8,3	10,7/10,7	10,7/10,7	16,4/16,4
Standzeit (Wochen)	16	16	16	16
Regenerierrate (ml/m²) E/F*		400/465	500/1 130	430/665
Regeneratdosierung nach	Flächen- durchlauf	Flächen- durchlauf	Flächen- durchlauf	Flächen- durchlauf
Badtemperatur (°C) E/F*		33/27		
Wässerungsrate (l/min)	4	5,7	5,7	3,8
Wässerungsrate variierbar	nein	nein	nein	nein

<sup>\*</sup>E: Entwickler, F: Fixierer

Tab. 7.2-5: Betriebsdaten der Entwicklermaschinen im Radiologischen Institut (1)

Entwicklermaschine	Du Pont Cronex T6	Kodak M7B	Kodak M7B
Inbetriebnahme	26. 9. 1989	1.1.1990	1.1.1990
Badvolumen (l) E/F	20/20	8,3/8,3	8,3/8,3
Standzeit (Wochen)	12	16	16
Regenerierrate (ml/m²) E/F	266/530	400/465	465/565
Regeneratdosierung nach	Flächendurchlauf	Flächendurchlauf	Flächendurchlauf
Badtemperatur (°C) E/F	33/27	34/27	34/27
Wässerungsrate (l/min)	5	4	4
Wässerungsrate variierbar	nein	nein	nein

Tab. 7.2-6: Betriebsdaten der Entwicklermaschinen im Radiologischen Institut (2)

Entwicklermaschine	Agfa Curix Capacity plus Stand-by	Kodak M7B Stand-by	Kodak M7B Stand-by
Inbetriebnahme	1.3.1993	11.2.1993	1.1.1989
Badvolumen (1) E/F	15/11	8,3/8,3	8,3/8,3
Standzeit (Wochen)	17	17	17
Regenerierrate (ml/m²) E/F	400/600	264/270 (ml/min)	180/225 (ml/min)
Regeneratdosierung nach	Flächendurchlauf	Längendurchlauf	Längendurchlauf
Wässerungsrate (l/min)	4,5	4	4
Wässerungsrate variierbar		nein	nein

Tab. 7.2-7: Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Neuroradiologie

Entwicklermaschine	Agfa Curix 260 Stand-by		
Inbetriebnahme			
Badvolumen (l) E/F	15/11		
Standzeit (Wochen)	12		
Regenerierrate (ml/m²) E/F	450/710		
Regeneratdosierung nach	Flächendurchlauf		
Badtemperatur (°C) E/F	34/31		
Wässerungsrate (1/m²)	10		
Wässerungsrate variierbar	nein		

Tab. 7.2-8: Betriebsdaten der Entwicklermaschine in der Urologie

Entwicklermaschine	Du Pont Cronex CX 130 Stand-by
Inbetriebnahme	25. 9. 1991
Badvolumen (l) E/F	18/18
Standzeit (Wochen)	12
Regenerierrate (ml/m²) E/F	480/880
Regeneratdosierung nach	Flächendurchlauf
Badtemperatur (°C) E/F	33,5/28
Wässerungsrate (l/min)	4–5
Wässerungsrate variierbar	nein

Tab. 7.2-9: Betriebsdaten der Entwicklermaschine in der Nuklearmedizin

Entwicklermaschine	Du Pont QC-R/T6	Duerr AC 245 Typ 1416
Inbetriebnahme	1. 1. 1987	3. 8. 1988
Badvolumen (l) E/F	20/20	-
Standzeit (Wochen)	12	-
Regenerierrate (ml/m²) E/F	400/840	_
Regeneratdosierung nach	Längendurchlauf	_
Badtemperatur (°C) E/F	33/27	-
Wässerungsrate (l/min)	5	_
Wässerungsrate variierbar	nein	_

Tab. 7.2-10: Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Kiefer- und Gesichtschirurgie

Entwicklermaschine	Agfa Gevamatic 110	Agfa Scopix 12 S	Kodak Rekordak
Inbetriebnahme	21. 9. 1983	1. 12. 1991	3. 8. 1988
Badvolumen (l) E/F	16/9	7/7	_
Standzeit (Wochen)	3–5	3–5	_
Regenerierrate (ml/m²) E/F	400/600	400/600	_
Regeneratdosierung nach	Längendurchlauf	Längendurchlauf	
Badtemperatur (°C) E/F	32/32	33/27	_
Wässerungsrate variierbar	nein	nein	_

Tab. 7.2-11: Betriebsdaten der Entwicklermaschinen in der Fotoabteilung

# 7.2.3 Einsatzstoffe

Die im Betrieb B für den fotografischen Prozeß verwendeten Einsatzstoffe sind in der Tabelle 7.2-12 zusammengefaßt. Die Zahlen für die eingesetzten Chemikalien basieren aus den Einkaufsdaten der Jahre 1994 und 1995.

	Entw	ickler		
	1994 (m³)	1995 (m³)	1994 (m³)	1995 (m³)
Rad. Institut	13,52	15,80	10,48	12,17
Neuroradiologie	2,32	2,96	3,20	3,24
Urologie	1,35	0,70	1,12	0,96
Rad. Klinik	0,88	0,88	0,84	0,88
Nuklearmedizin	0,32	0,28	0,12	0
Kieferklinik	2,40	2,36	1,16	0,96
Fotoabteilung	3,58	3,19	3,46	2,97
MTA-Schule	0,16	0,20	0,12	0,10
Summe	24,53	26,37	20,50	21,28

Tab. 7.2-12: Einsatzstoffe für den fotografischen Prozeß (gesamtes Krankenhaus)

Die Einkaufsdaten für die Röntgenfilme gehen aus Tabelle 7.2-13 hervor. Die Zahlen für die eingesetzten Röntgenfilme gehen auf verschiedene Quellen zurück.

Die in der MTA-Schule eingesetzten Röntgenfilme konnten nicht mehr ermittelt werden. Da auch das Abfallaufkommen aus diesem Bereich vergleichsweise gering ist, wird die MTA-Schule nicht weiter berücksichtigt.

	Blattanzahl 1994	Blattanzahl 1995	Fläche (m²) 1994	Fläche (m²) 1995
Rad. Institut	151 330	145 876	17 592	15 924
Neuroradiologie	55 102	54 200	5 301	5 2 5 6
Urologie	6314	5 200	568	428
Rad. Klinik	10 700	11 450	1410	1 514
Nuklearmedizin	8 650	11 200	443	573
Kieferklinik	16 606	18 500	497	422
Fotoabteilung	22 197	34 296	4 882	4 698
Summe	270 899	280 722	30 693	28 815

Tab. 7.2-13: Eingesetzte Röntgenfilme (gesamtes Krankenhaus)

#### 7.2.4 Abfallaufkommen

Die Abfälle aus dem Betrieb der Entwicklungsgeräte machen insgesamt nur einen Bruchteil der gesamten Abfallfraktionen des Krankenhauses aus. In den folgenden Tabellen sind die Abfälle und Abwassermengen im einzelnen aufgeführt.

# 7.2.4.1 Verbrauchte Fotobäder

Das Abfallaufkommen an Entwickler und Fixierer geht aus Tabelle 7.2-14 hervor.

	A		dierer 1Nr. 527 (	)7	Entwickler AbfallschlNr. 527 23	
Anfallort	Menge	e in m <sup>3</sup>	1 -	entration g/l	Menge	e in m <sup>3</sup>
	1994	1995	1994	1995	1994	1995
Röntgeninstitut	14,80	10,66	2,95	3,17	9,22	6,28
Radiologie/ Neuroradiologie	7,14	6,4	2,15	2,23	6,53	5,74
Urologie	3,85	3,0	4,05	4,18	3,47	2,84
Kieferklinik	3,12	2,55	0,76	0,78	1,85	1,46
Fotoabteilung	1,23	1,15	2,00	1,60	1,19	0,9
Summe/Mittelwert	30,14	23,76	2,38	2,39	22,26	17,22

Tab. 7.2-14: Abfallaufkommen (verbrauchte Fotobäder)

Die Entsorgungskosten betragen seit 1995 pro Liter Entwicklerlösung 1,38 DM und pro Liter Fixierlösung 1,18 DM. Für eine Fahrt (max. 3 m³) werden pauschal Kosten von 39,70 DM erhoben. Die gesamten Entsorgungskosten (1995) für Entwickler und Fixierer sind in Tabelle 7.2-15 aufgelistet.

Fixierer (Abfallschl.: 527 07)			Entwickler (Ab	fallschl.: 527 23)
Menge (m <sup>3</sup> )	Kosten (DM)	Kosten (DM) Ag-Konz. (g/l)		Kosten (DM)
23,76	28 037	3,65	17,22	23 764

Tab. 7.2-15: Entsorgungskosten für Fixierer und Entwickler

#### 7.2.4.1.1 Entwicklerbäder

Die Zusammensetzung der Entwicklerbäder ist in Kap. 4.11 näher beschrieben. Verbrauchtes Entwicklerbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es im wesentlichen durch den hohen Gehalt an organischen Verbindungen (12 000 mg/l) und durch den relativ hohen CSB-Wert von ca. 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

#### Entsorgung der Entwicklerbäder

Die fotografischen Abfallbäder werden mit einem Entsorgungsnachweis vom Entsorger abgeholt und eingedampft. Das anfallende Wasser wird als Batteriewasser verwendet, die Konzentrate in der Untertagedeponie Herfa-Neurode eingelagert.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Entwicklerabfälle werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

# 7.2.4.1.2 Fixierbäder

Die Zusammensetzung der Fixierbäder ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Fixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es neben den hohen Konzentrationen an Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfitionen insbesondere durch den hohen Silberanteil, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitefähiges Niveau gesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei ca. 120 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt. Im vorliegenden Fall wird die Entsilberung daher als Teil der Entsorgung eingestuft. Aufgrund einer Entsilberung erfolgt also keine Befreiung von der Abgabe.

#### Entsorgung der Fixierbäder

Die fotografischen Abfallbäder werden mit einem Entsorgungsnachweis vom Entsorger abgeholt. Die angenommenen Fixier- und Bleichfixierbäder werden in Elektrolysezellen entsilbert. Die entsilberten Bäder werden eingeengt. Das, anfallende Wasser wird als Batteriewasser verwendet, die Konzentrate in der Untertagedeponie Herfa-Neurode eingelagert.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Fixierbäder werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

# 7.2.4.2 Sonstige Abfälle

# 7.2.4.2.1 Verpackungen

Im Betrieb B sind im Jahr 1994 1022 Kartons aus der Verpackung von Fotochemikalien angefallen. 1995 waren es 1082 Stk. Des weiteren mußte der Betrieb B 1994 etwa 12,05 m³ und 1995 etwa 12,69 m³ Kunststoffkanister entsorgen.

# Entsorgung der Verpackungsabfälle

Die Kanisterentsorgung wird von zwei privaten Recyclingunternehmen durchgeführt. Da die Kanister nicht gespült werden, handelt es sich um Kunststoffbehältnisse mit

schädlichen Anhaftungen (Abfallschlüssel: 57 127). Für die im Jahr 1995 angefallenen 12,69 m³ Kunststoffabfall mußten 2752 DM (brutto) gezahlt werden.

Papier- und Pappeabfälle werden von dem Amt für Abfallwirtschaft der Stadt Stuttgart kostenlos entsorgt. Diese werden an die kommunale AG-Papier zur Wiederverwertung weitergeleitet.

### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Verpackungen, die über die Abgabe an Recyclingunternehmen hinausgehen, werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

#### 7.2.4.2.2 Altfilme

Die silberhaltigen Altfilme und der Filmausschuß werden unter der Abfallschlüsselnummer 571 15 vom selben Unternehmen entsorgt, das auch die Beseitigung der Fotobäder durchführt. Die Entsorgungsdaten für 1995 gehen aus Tabelle 7.2-16 hervor.

Menge (kg)	Entsorgung (DM)	Silbergutschrift (DM)	Entsorgung (DM)
1995		brutto	brutto
3 240	2 925	1 121 10	1 804

Tab. 7.2-16: Entsorgungsdaten für silberhaltige Altfilme und Filmausschuß

Beim Verwerter werden die Altfilme verascht, und anschließend wird das Silber aus der Asche zurückgewonnen. Weitere Maßnahmen zur Vermeidung oder Verwertung dieser Abfälle werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

#### **7.2.4.3** Abwasser

Die Abwässer aus dem Betrieb der Entwicklungsmaschinen sind in Relation zum Gesamtwasserbedarf des Krankenhauses nur von untergeordneter Bedeutung. Das gesamte Abwasseraufkommen betrug im Jahr 1994 159 182 m³ und im Jahr 1995 159 073 m³. Die Kosten hierfür beliefen sich auf insgesamt 894 602,84 DM im Jahr 1994 und 933 758,51 DM im Jahr 1995 (bei einem durchschnittlichen Gesamtwasserpreis inkl. Abwassergebühr, Steuer und Zählermiete von 5,62 DM/m³ (1994) bzw. 5,87 DM/m³ (1995) für das gesamte Krankenhaus. Ab 1996 kostet der m³ Wasser bereits 6,23 DM.

Die Abwassermenge aus dem Betrieb der Entwicklermaschinen läßt sich nicht mehr exakt ermitteln, da die Maschinen nicht mit Verbrauchszählern ausgestattet sind. In Tabelle 7.2-17 ist auf der Basis sinnvoller Rahmenbedingungen eine Abschätzung vorgenommen worden.

<sup>10</sup> Die theoretische Silbergutschrift m
üßte etwa 5 000 DM betragen. Die Diskrepanz l
äßt sich nicht erkl
ären.

Abteilung	Entwickler- maschine	Wässe- rung l/min	Kapa- zität m²/a	Filmdurch- satz m <sup>2</sup> /a (1995)	Aus- lastung %	Wasser- verbrauch m³/a
Rad. Institut	Cronex T6 (DuPont)	2,5	69 000	5 521	8	30
	M6AW (Kodak)	5,7	85 000	3 785	4,5	38
	M6B (Kodak)	5,7	85 000	1 293	1,5	12,8
	M7B (Kodak)	4	47 500	_	<del>-</del>	
	M8 (Kodak)	3,8	77 000	1 529	-	11,4
	M7B (Kodak)	4	47 500	1 025	2,2	13,2
	M7B (Kodak)	4	47 500	1818+3251	3,8	22,8
Neuro-	M7B (Kodak)	4	47 500	400	0,8	4,8
radiologie	Curix Capacity plus (Agfa)	4,5	65 000	392	0,6	4
	M7B (Kodak)	4	47 500	2 609	5,5	33
Urologie	Curix 260 (Agfa)	4,5	65 000	392	0,6	4
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 Du Pont	2,5	67 500	1 148	1,7	16,7
Kieferklinik	QC-R/T6 (Du Pont)	2,5	65 000	456	0,7	2,6
	AC 245 Typ 1416 Duerr			6,4	_	-
Foto-	Gevamatic 110	5	27 500	714	2,6	19,5
abteilung	Scopix 12S (Agfa)	3	50 000	3 442	6,8	30,6
	Recordak (Kodak)	_			<del></del>	_
gesamt			893 500	27 781		243,4

Tab. 7.2-17: Abwasseraufkommen

Die Wässerungen laufen, solange sich Filmmaterial – unabhängig von der Menge – in den Maschinen befindet. Im Stand-by-Betrieb erfolgt im allgemeinen kein Wasserzulauf. Die Auslastung der Maschine kann damit zur Berechnung des Minimalverbrauchs an Frischwasser herangezogen werden. Daraus errechnet sich ein Wasserverbrauch von 243,4 m³ für das Jahr 1995 bei einer durchschnittlichen Betriebsdauer von 2500 Stunden pro Jahr. Ein oberer Grenzwert für den Wasserverbrauch errechnet sich, wenn ein permanenter Durchfluß des Wassers angenommen wird. Hieraus errechnet sich ein Wert von 6825 m³/a. Nach Auskunft der Experten der Wartungsfirmen Agfa und Kodak liegt der durchschnittliche Verbrauch der Entwicklermaschinen bei einer Auslastung von 0,5 bis 5% bei 300 l bis 1000 l am Tag. Im wesentlichen hängt er vom Filmdurchsatz ab. Bei längeren Zeiten ohne Filmdurchsatz läuft dann trotzdem frisches

Wasser nach. Als grobe Richtwerte gelten 300 l/Tag für einen Durchsatz von weniger als 1000 m², 600 l/Tag bei einem Durchsatz von mehr als 1000 m² und 1000 l/Tag bei einem Durchsatz von mehr als 2000 m². Hieraus errechnet sich ein Wasserverbrauch von ca. 2500 m³/a. Für alle weiteren Berechnungen wird im folgenden immer dieser Wert zugrundegelegt.

### Zusammensetzung

Das eingesetzte Frischwasser dient zur Wässerung des fixierten Bildes. Als 'Konsequenz daraus ist es mit Fixierer verunreinigt. Daneben kann es mit den zur Reinigung (im Rahmen der Wartung) verwendeten Antialgenmitteln belastet sein.

• Silber: 0,1–200 mg/l

• BSB<sub>5</sub>: 400-1 000 mg/l

• CSB: 500-3 000 mg/l

Der relativ hohe Sauerstoffbedarf ergibt sich aus dem hohen Anteil an Thiosulfat- und Sulfitverbindungen.

### Abwasserbeseitigung

Das Abwasser wird in der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage behandelt.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Die automatische Regelung der Wasserzufuhr kann als bereits realisierte Maßnahme zur Abwasservermeidung gewertet werden.

Weitere Maßnahmen zur Abwasservermeidung sind nicht geplant.

# 7.2.5 Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen auf der Basis naßchemischer Bildentwicklung

Die im Anhang 53 der "Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)" gemachten Vorgaben zur getrennten Erfassung von Bädern sowie Maßnahmen zur Reduzierung von Badverschleppungen sind in den Laboren der Klinik erfüllt.

### 7.2.5.1 Entwickler

# Einsatz von Low-Rate-Chemie (LR) als Konzentrat für das Entwicklerregenerat<sup>11</sup>

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.5)

Es handelt sich bei Low-Rate<sup>12</sup>-Chemie um Flüssigprodukte, die im Vergleich zu den sonst verwendeten Konzentraten eine um bis zu 25 %ige Reduzierung der Standardregenerierrate<sup>13</sup> erbringt, wenn ein Durchsatz erreicht wird, der zu mindestens einem Tankaustausch pro Woche führt (Verweilzeit < 7 Tage). Eine bis zu 40%ige Reduzierung wird bei Durchsätzen erreicht, die zu einem mehr als zweifachen Tankaustausch in der Woche führen (Verweilzeit < 3,5 Tage).

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Low-Rate-Konzentrate werden von den meisten Herstellern bereits angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von den herkömmlichen flüssigen Konzentraten. Auch hinsichtlich der Verarbeitung bedeuten sie keinen Mehraufwand.

Die Möglichkeiten des Einsatzes für den Einzelfall sind vorab mit der Wartungsfirma zu klären, da diese Chemikalien nicht grundsätzlich für alle Entwicklergeräte und alle zu verarbeitenden Filme und Fotopapiere geeignet sind. Konkret kann dies nur durch den Praxiseinsatz geklärt werden.

# Vermeidungspotential

Der Anfall verbrauchter und zu beseitigender Fixier- und Entwicklerlösung fällt entsprechend der reduzierten Regenerierrate geringer aus. Es lassen sich 25–40 % Fixier- und Entwicklerabfall vermeiden. Die Vermeidungspotentiale für Entwicklermaschinen mit einer Verweilzeiten < 7 Tage können Tabelle 7.2-18 entnommen werden.

#### Wirtschaftlichkeit

### Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für Low-Rate-Chemie sind mengenbezogen höher als die der herkömmlichen Fixier- und Entwicklerprodukte, so daß sich aufgrund des geringeren Mengenbedarfs für die Einkaufskosten weder Vor- noch Nachteile ergeben. Bei der Entsorgung können durch Abfallreduzierung von 25 bis 40% entsprechende Entsorgungskosten (0,31 DM/l bzw. 0,50 DM/l) eingespart werden. Pro Liter Entwickler wird ein Entsorgungspreis von 1,38 DM angesetzt. In Tabelle 7.2-18 sind die absoluten Einsparpotentiale aufgeführt.

<sup>11</sup> Mit Regenerat ist unabhängig davon, ob aus extern aufbereiteter Recyclingchemie oder aus Neuchemie – die Auffrischlösung für den verbrauchten Badüberlauf gemeint.

Low-Rate-Regenerate sind Fixier- oder Entwicklerbadkonzentrate, die die Bäder auffrischen, d.h. ihre gewünschte Funktionalität wiederherstellen. Die notwendige Zusatzmenge ist dabei geringer als bei herkömmlichen Regeneraten.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Die Regenerierrate ist die Menge an Regenerat, die pro m² verarbeiteter Film- oder Papierfläche dem Bad zugeführt wird.

Institut	Ent- wickler- maschine	Film- verbrauch (m²/a) 1995	Entwick- lerver- brauch <sup>14</sup> (l/a)	mittlere Verweil- zeit (Tage)	Abfall- reduzie- rung (l/a)	Kosten- ersparnis (DM/a)
Radio- logisches	Cronex T6 (Du Pont)	5 521	1 469	5,0	331	456
Institut	M6AW (Kodak)	3 785	1 514	2,6	545	752
	M6B (Kodak)	1 293	647	6,0	146	201
	M7B (Kodak)	3 251	1 300	2,3	468	646
	M7B (Kodak)	2 843	1 137	2,7	409	565
Neuro- radiologie	M7B (Kodak)	2 609	1 044	2,9	376	518
Foto- abteilung	Scopix 12s (Agfa)	3 442	2 065	1,2	743	1 026
gesamt		22 744	9 1 7 6		3 018	4 164

Tab. 7.2-18: Einsparpotentiale bei Einsatz von LR-Chemie für Entwickler

Die Realisierung der Maßnahme könnte ohne zusätzlichen finanziellen Einsatz sofort erfolgen. Dabei kann durch die Reduzierung des Entwicklerabfalls um max. 3018 l/a eine Kostenersparnis von bis zu 4164,– DM/a erzielt werden.

<u>Umsetzungszeitraum:</u> Die Maßnahme könnte umgesetzt werden, sobald die Vorräte an konzentrierter Flüssigchemie aufgebraucht sind.

### **7.2.5.2 Fixierer**

### Einsatz von Low-Rate-Chemie (LR) als Konzentrat für das Fixiererregenerat

### Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.5)

Es handelt sich bei Low-Rate<sup>15</sup>-Chemie um Flüssigprodukte, die im Vergleich zu den sonst verwendeten Konzentraten eine um bis zu 25 %ige Reduzierung der Standardregenerierrate<sup>16</sup> erbringt, wenn ein Durchsatz erreicht wird, der zu mindestens einem Tankaustausch pro Woche führt (Verweilzeit < 7 Tage). Eine bis zu 40%ige Reduzierung wird bei Durchsätzen erreicht, die zu einem mehr als zweifachen Tankaustausch in der Woche führen (Verweilzeit < 3,5 Tage).

Die Berechnung des Entwicklerverbrauchs für die einzelnen Maschinen wurde aus den empfohlenen Regenerierraten pro verarbeiteter Filmfläche der Hersteller und der jeweiligen, in den Entwicklermaschinen verarbeiteten Filmmengen ermittelt. Die errechnete Gesamtmenge ist zwar deutlich niedriger (ca. 40%) als der tatsächliche Verbrauch an Entwickler. Der Mehrverbrauch geht aber im wesentlichen auf die Entwicklermaschinen mit den niedrigen Durchsätzen zurück, bei denen das Regenerat auch ohne Filmdurchlauf nach einigen Minuten aufgefrischt wird. Diese Maschinen sind aufgrund der hohen Verweilzeit des Entwicklers für die hier vorgestellte Maßnahme nicht relevant. Für Maschinen mit hohem Durchsatz – wie in Tabelle 7.2.18 betrachtet – kann der Fehler als vernachlässigbar erachtet werden.

<sup>15</sup> Low-Rate-Regenerate sind Fixier- oder Entwicklerbadkonzentrate, die die Bäder auffrischen, d.h. ihre gewünschte Funktionalität wiederherstellen. Die notwendige Zusatzmenge ist dabei geringer als bei herkömmlichen Regeneraten.

<sup>16</sup> Die Regenerierrate ist die Menge an Regenerat, die pro m² verarbeiteter Film- oder Papierfläche dem Bad zugeführt wird.

### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Low-Rate-Konzentrate werden von den meisten Herstellern bereits angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von den herkömmlichen flüssigen Konzentraten. Auch hinsichtlich der Verarbeitung bedeuten sie keinen Mehraufwand.

Die Möglichkeiten des Einsatzes für den Einzelfall sind vorab mit der Wartungsfirma zu klären, da diese Chemikalien nicht grundsätzlich für alle Entwicklergeräte und alle zu verarbeitenden Filme und Fotopapiere geeignet sind. Konkret kann dies nur durch den Praxiseinsatz geklärt werden.

# Vermeidungspotential

Der Anfall verbrauchter und zu beseitigender Fixierlösung fällt entsprechend der reduzierten Regenerierrate geringer aus. Es lassen sich 25–40 % Fixiererabfall vermeiden.

### **Externes Fixierbadrecycling**

### Beschreibung der Verwertungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.4)

Der gesammelte Fixierbadüberlauf, der üblicherweise als Sonderabfall entsorgt wird, kann extern zur Wiederverwendung aufgearbeitet werden. Nach der Entsilberung werden auf der Basis einer quantitativen Analyse Frischchemikalien zugegeben. Das in seiner Zusammensetzung von einem Neuansatz nicht zu unterscheidende Fixierbad wird dem Anwender zur Wiederverwendung zurückgebracht.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Das Verfahren gilt – auch nach Meinung von Fotochemieherstellern – als ausgereift. Der gesamte Fixiereranfall wird vom Verwerter zu den marktüblichen Bedingungen abgeholt und anschließend werksintern in einer Recyclinganlage wiederaufbereitet. Gleichzeitig mit der Abholung wird entsilbertes und aufgefrischtes Fixierbad der letzten Abholung zurückgebracht. Die Möglichkeit einer Wiederverwendung der verbrauchten Fixierbäder hängt entscheidend von der badschonenden Entsilberung ab. Bei falscher Prozeßführung kann eine Zersetzung des Thiosulfates mit Schwefelfreisetzung einsetzen, die das Bad unbrauchbar macht. Die für einen Einsatz der Regenerate<sup>17</sup> im medizinischen Bereich erforderliche Gewährleistung einer einwandfreien Qualität, die die Einhaltung der Normen DIN 6868 Konstanzprüfung und DIN 6860 Archivierbarkeit sicherstellt, wird i. a. vom Verwerter nur gewährt, wenn die Entsilberung des Fixierbades von ihm selber vorgenommen wird.

Die Regeneratlösung wird gebrauchsfertig angeliefert. Das heißt, daß auch keine Mixerapparaturen für einen Ansatz erforderlich sind.

### Adressen von Verwertern:

UTECH Recycling GmbH, Bahnhofstr. 10, 38536 Ohof, Tel.: 05372/9530

<sup>17</sup> Mit Regenerat ist – unabhängig davon, ob aus extern aufbereiteter Recyclingchemie oder aus Neuchemie – die Auffrischlösung als Ersatz für den verbrauchten Badüberlauf gemeint.

### Verwertungspotential

Das Verwertungspotential beim Anwender liegt (theoretisch) bei 100 %, wenn man die geringen Verschleppungsverluste, die mit dem Waschwasser in das Abwasser gelangen, nicht berücksichtigt. Verluste beim Recyclingunternehmen sind schwer abzuschätzen, da sie verfahrensabhängig sind und vom Betreiber nicht veröffentlicht werden. Insgesamt dürfte das Verwertungspotential des externen Recyclings etwas größer sein als das beim On-line<sup>18</sup>-Recycling (75 %).

Da es sich um ein Kreislaufsystem handelt, entfällt auch der für die Verpackung der Neuchemie anfallende Kunststoff- und Papierabfall. Dies entspricht in etwa der Hälfte des gesamten fotolaborspezifischen Aufkommens an Verpackungsabfall.

### On-line-Fixierbadentsilberung/-recycling

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.2.1.1, 5.3.3 und 5.8.2)

In einer On-line-Fixierbadentsilberungs- bzw. -recyclinganlage wird im wesentlichen die Standzeit des Fixierbades durch geeignete Maßnahmen verlängert. Hierzu ist es in einem ersten Schritt erforderlich, den Silbergehalt auf einem niedrigen Niveau zu halten. Da sich im Fixierbad naturgemäß Silber anreichert, wird die Konzentration durch eine Elektrolyse auf 0,3 bis 1 g Ag pro Liter gesenkt. Bei modernen Geräten wird die dabei verwendete Stromstärke über silbersensitive Meßelektroden gesteuert. Um Verunreinigungen aus dem Fixierbad zu entfernen, werden Filter eingesetzt, deren Funktionstüchtigkeit über Druckdifferenzsensoren überwacht wird.

### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Kompaktanlagen werden von zahlreichen Herstellern vertrieben und z.B. über Wartungsverträge betreut. Einige Hersteller bieten die Möglichkeit der regelmäßigen Überwachung der Silberemissionen aus der Gesamtanlage, was gleichzeitig eine Effizienzprüfung der Arbeitsweise ihres Gerätes darstellt. Nachteilig ist allerdings, daß bei der Prozeßführung darauf zu achten ist, daß keine Stromstärken erreicht werden, die zu einer Silbersulfidausscheidung führen.

### Vermeidungspotential

Laut den Angaben verschiedener Hersteller sind Einsparungen bis zu 75 % des Fixierbadverbrauchs möglich. Da der Silbergehalt auf einen Wert unter 1 g/l (in der Tabelle ist ein Wert von 0,5 g/l angenommen) reduziert wird, fällt die Verschleppung des Fixierers in die Wässerung entsprechend geringer aus. In Tabelle 7.2-19 sind die Silberverschleppungen für die Entwicklermaschinen mit und ohne Entsilberung angegeben sowie das Vermeidungspotential. Es wurden nur die Entwicklermaschinen in die Tabelle aufgenommen, für die eine Entsilberung sinnvoll ist, d. h. die Verweilzeit des Fixierers ist kürzer als sieben Tage und die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen für ein On-line-Recycling sind positiv zu bewerten. Bei der Berechnung der Silberverschleppung wurde berücksichtigt, daß je zur Hälfte zweiseitig beschichtete, konventionell belichtete Röntgenbilder und einseitig beschichtete, laserbelichtete Röntgenbilder verarbeitet wurden. Die Flüssigkeitsverschleppung beträgt bei ersteren ca. 60 ml/m² und bei letzteren 40 ml/m². Es wurde generell ein Wert von 50 ml/m² verwendet. Die Silberverschleppung errechnet sich aus dem Produkt aus Filmdurchsatz, Silbergehalt und Flüssigkeitsverschleppung.

<sup>18</sup> On line: Bearbeitung einer Teilmenge eines Bades innerhalb des Betriebes direkt in einer Anlage (anlagenintern) oder in einem zusätzlichen Gerät.

Institut	Ent-	Film-	mittlere	Silberge-	Silberverschleppung		
	maschine	wickler- maschine 1995 (m²/a)	Verweil- zeit (Tage)	halt im Fixierbad (g/l)	ohne Entsil- berung (g/a)	mit Entsil- berung (g/a)	dungs- potential
Radio- logisches	Cronex T6 (Du Pont)	`	2,5	3,17	875	138	737
Institut	M6AW (Kodak)	3 785	2,2	3,17	600	95	505
	M6B (Kodak)	1 293	2,7	3,17	205	32	173
	M8 (Kodak)	1 529	5,9	3,17	242	38	204
	M7B (Kodak)	3 251	2,3	3,17	451	71	380
	M7B (Kodak)	2 843	2,0	3,17	515	81	434
Neuro- radio- logie	M7B (Kodak)	2 609	2,5	2,23	291	65	226
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148	6,5	3,17	182	29	153
Fotoab- teilung	Scopix 12s (Agfa)	3 442	1,2	1,6	275	86	189

Tab. 7.2-19: Einsparpotentiale bei der On-line-Entsilberung

## Wirtschaftlichkeit

# Einsatz von Low-Rate-Chemie (LR) als Konzentrat für das Fixiererregenerat

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für Low-Rate-Chemie sind geringfügig mengenbezogen höher als die der herkömmlichen Fixierer- und Entwicklerprodukte, so daß sich aufgrund des geringeren Mengenbedarfs für die Einkaufskosten weder Vor- noch Nachteile ergeben. Bei der Entsorgung können durch Abfallreduzierung von 25 bis 40 % entsprechende Entsorgungskosten eingespart werden. 25 % der Abfälle (bzw. 0,27 DM/l) lassen sich bei Entwicklermaschinen mit einer Verweilzeit von mehr als einer halben Woche einsparen, 40 % der Abfälle (bzw. 0,42 DM/l) können bei Entwicklermaschinen eingespart werden, bei denen die Verweilzeit kleiner als 3,5 Tage ist. Pro Liter Fixierer wird ein Entsorgungspreis von 1,18 DM angesetzt. In Tabelle 7.2-20 sind die absoluten Einsparpotentiale aufgeführt.

Institut	Ent- wickler- maschine	Film- verbrauch (m²/a) 1995	Fixierer- verbrauch (l/a)	mittlere Verweil- zeit (Tage)	Abfall- reduzie- rung (l/a)	Kosten- ersparnis (DM/a)
Radio- logisches	Cronex T6 (Du Pont)	5 521	2 926	2,5	1 053	1 243
Institut	M6AW (Kodak)	3 785	1 760	2,2	634	748
	M6B (Kodak)	1 293	1 461	2,7	526	621
	M8 (Kodak)	1 529	711	5,5	160	189
	M7B (Kodak)	3 251	1 512	4,0	340	401
	M7B (Kodak)	2 843	1 322	2,3	476	562
	M7B (Kodak)	2 609	1 213	2,5	437	515
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148	1 010	6,5	227	268
Standort bis Dez. 1995	Scopix 12S (Agfa)	3 442	2 065	1,2	743	877
gesamt		25 421	13 980		4 596	5 4 2 4

Tab. 7.2-20: Einsparpotentiale bei Einsatz von LR-Chemie für den Fixierer

# **Externes Fixierbadrecycling**

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung ergibt, daß das externe Recycling für den Anwender eine Kostenreduzierung gegenüber der Entsorgung um ca.  $60\,\%$  ermöglicht.

Einsatz und Entsorgung von	Neuchemie	Recycling	
Entsorgung (142161)	1,18 DM/l	*	16 775,-
davon Sonderabfallabgabe	0,20 DM/l		····
Neuchemie (15 796 l)	2,25 DM/1		35 541,-
gesamt			52 316,-
Abholpreis/Aufarbeitungskosten (14216 l)		0,60 DM/l	8 530,-
Recyclingchemie (15 796 1)		0,60 DM/l	9 478,-
gesamt			18 008,-
Einsparung:		2,17 DM/I	34 308,-

Tab. 7.2-21: Kosten des externen Fixierbadrecyclings

Institut	Entwickler- maschine	Filmdurchsatz (m²/a) 1995	Fixierer- verbrauch (l/a)	Kostenvorteil (DM/a)
Radiologisches Institut	Cronex T6 (Du Pont)	5 521	2 926	6 3 5 0
	M6AW (Kodak)	3 785	1 760	3 820
	M6B (Kodak)	1 293	1 461	3 171
ab Febr. 96 in Betrieb	M7B (Kodak)		0	0
	M8 (Kodak)	1 529	1 017	2 207
	M7B (Kodak)	2 843	1 322	2 869
	M7B (Kodak)	3 251	1 512	3 282
Neuro-	M7B (Kodak)	400	186	404
radiologie	Curix Capacity plus (Agfa)	392	235	510
	M7B (Kodak)	2 609	1 213	2 633
Urologie	Curix 260 (Agfa)	392	278	604
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148	1 010	2 192
Kieferklinik	QC-R/T6 (Du Pont)	456	383	832
	AC 245 Typ 1416 Duerr	6	0	0
Fotoabteilung	Gevamatic 110	714	428	929
Standort bis Dez. 1995	Scopix 12S (Agfa)	3 442	2 065	4 605
	Recordak		0	0
gesamt		27 781	15 796	34 285*

<sup>\*</sup> Aufgrund von Rundungsfehlern ergibt sich ein geringfügiger Unterschied zur vorhergehenden Tabelle.

Tab. 7.2-22: Einsparpotentiale bei Einsatz extern aufbereiteten Fixierbades

Die Klinik kann durch den Einsatz von extern aufbereitetem Fixierbad ca. 35 000 DM jährlich an Kosten einsparen.

# On-Line Fixierbadentsilberung/-recycling

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Der Preis eines entsprechenden Standgerätes für Entwicklungsmaschinen im Röntgenlabor liegt bei etwa 10000,- DM (inkl. Kathode). Der Aufpreis für die Variante zur Entsilberung von zwei Fixierbädern liegt bei ca. 2500 DM. Die Geräte sind sehr klein

(H/B/T: ca.  $40 \times 75 \times 65$  cm) und dürften in jedem Labor einsetzbar sein, so daß keinerlei bauliche Maßnahmen erforderlich werden. Die Geräte arbeiten mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 5 oder 7 A. Damit ist bei Dauerbetrieb die Rückgewinnung von ca. 400 g Ag in 24 Stunden möglich. Bei einem Silbergehalt von 3 bis 4 g/l ist damit die Behandlung von 100 l Fixierbad pro Tag möglich.

Wirtschaftlichkeitsrechnung auf der Basis einer Entwicklermaschine mit einem Fixierbadverbrauch von 1750 l pro Jahr (ohne Recycling):

# Kosten ohne Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Fixiererverbrauch:	1 750 l/Jahr	
Preis pro Liter	2,25 DM	
Kosten pro Jahr (Einkauf)		3 938,- DM
Abfallmenge	1 575 l/Jahr	
Entsorgungskosten pro Liter	1,18 DM	
Entsorgungskosten pro Jahr		1 859,– DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr		5 797,- DM

Tab. 7.2-23: Kosten für Fixierer ohne Recycling

### Kosten mit Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Anlagekosten	10 000,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		2 000,- DM
Zinsen 8%/Jahr		400,- DM
Wartungskosten 5 %/Jahr		500,- DM
Summe Nebenkosten		2 900,- DM
Einsparung Fixierer 50%		
Fixiererverbrauch	875 Liter	
Kosten Ankauf	2,25 DM/l	1 969,- DM
Entsorgungskosten <sup>19</sup>	1,18 DM/I	929,– DM
Summe Fixiererkosten		2 898,- DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr (in den ersten 5 Jahren)		5 798,- DM

Tab. 7.2-24: Kosten des On-line-Fixierbadrecyclings

<sup>19</sup> Die Entsorgungskosten berechnen sich hier auf der Basis von 10 % Fixierbadverlust gegenüber den Einkaufsdaten.

Zur Berechnung der Amortisationszeiten wird in allen Beispielen dieses Bandes die folgende Systematik zugrunde gelegt.

Investitionssumme I		10 000,- DM
laufende Kosten <b>K</b>	Finanzierungskosten = 1/2 I × 8 %  (kalkulierter Zinssatz)  Wartungskosten 5 %/a  Summe Betriebskosten	400,- DM/a 500,- DM/a
	(Einsatzstoffe, Energie, Entsorgung, Personalaufwand etc.)	2898,- DM/a
laufende Einsparungen <b>E</b>	Summe Einsparungen (Einsatzstoffe, Energie, Entsorgung, Personalaufwand etc.)	5 797,- DM/a
Kostenersparnis KE	KE = E - K	1 999,- DM/a
Amortisationszeit	A = I / KE	5 Jahre

Tab. 7.2-25: Berechnung der Amortisationszeit

Die Rückerstattungen für Silber sind bei beiden Varianten gleich.

Die Fixierbadkosten mit und ohne Recycling sind im Beispiel gleich, sie betragen jeweils rund 5 800,- DM.

Dieses Beispiel wurde gewählt, um die Wirtschaftlichkeitsgrenze für ein betriebsinternes Fixierbadrecycling bei einem Jahresverbrauch von 1750 l/a, einer Rücklaufquote von 50% und einer Abschreibungszeit von 5 Jahren aufzuzeigen. In Tabelle 7.2-28 sind die Ergebnisse dieser Rechnung für die anderen Entwicklermaschinen aufgeführt. Gewinn bedeutet dabei, daß gegenüber der Variante ohne Recycling ein Kostenvorteil besteht. Verlust bedeutet einen Kostennachteil.

Grundsätzlich ist es möglich, die Fixierbäder mehrerer Entwicklermaschinen in einer Elektrolyseanlage gleichzeitig zu entsilbern. Die Störanfälligkeit eines dermaßen verschalteten Systems steigt allerdings mit der Anzahl der angeschlossenen Entwicklermaschinen. Aufgrund der räumlichen Nähe bietet es sich daher an, jeweils  $2 \times 2$  der Entwicklermaschinen im Radiologischen Institut über zwei On-line-Entsilberungsgeräte zu behandeln. Die Kosten für die Investition liegen bei ca. 12 500 DM (z. B. Fixiermanager von Kodak) oder beim Einsatz neuer Entwicklermaschinen in die eine Entsilberung und Regenerierung integriert ist (In-line-Recycling) bei ca. 18 000,— DM (z. B. CU-RIX-Maschinen von Agfa). Die Beispielrechnung erfolgt auf Basis der beiden Entwicklermaschinen M6 und M6AW des Radiologischen Instituts.

# Kosten ohne Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Fixiererverbrauch	3 221 1/Jahr	
Preis pro Liter	2,25 DM	
Kosten pro Jahr (Einkauf)		7 247,– DM
Abfallmenge	2 899 l/Jahr	
Entsorgungskosten pro Liter	1,18 DM	
Entsorgungskosten pro Jahr		3 421,- DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr		10 668,- DM

Tab. 7.2-26: Kosten für Fixierer ohne Recycling

# Kosten mit Recycling

	Einzelposten	Jahreskosten
Anlagekosten	12 500,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		2 500,- DM
Zinsen 8 %/Jahr		500,- DM
Wartungskosten 5 %/Jahr		625,- DM
Summe Nebenkosten		3 625,- DM
Einsparung Fixierer 70 %		
Fixiererverbrauch	966 Liter	
Kosten Ankauf	2,25 DM/l	2 174,– DM
Entsorgungskosten	1,18 DM/I	1 026,- DM
Summe Fixiererkosten		3 200,– DM
Gesamtkosten Fixierer pro Jahr (in den ersten 5 Jahren)		<u>6 825,– DM</u>
Amortisationszeit *		<u>1,97 Jahre</u>

<sup>\*</sup> Berechnung vgl. Tab. 7.2-25

Tab.7.2-27: Kosten des On-line-Fixierbadrecyclings

Die Rückerstattungen für Silber sind bei beiden Varianten gleich.

Die Fixierbadkosten mit Recycling betragen 6825,— DM/a, ohne Recycling 10668,— DM/a. Der jährliche Kostenvorteil beträgt also 3843 DM. Die jährliche Reduzierung des Fixiererabfalls beträgt 2030 l/a. (Für die beiden M7-Maschinen des Radiologischen Instituts beträgt der jährliche Kostenvorteil 3179 DM bei einer Reduzierung des Fixiererabfalls von 2550 l.)

Neben einem Mindestdurchsatz als Bedingung einer technischen Machbarkeit der Fixierbadentsilberung muß zusätzlich die Wirtschaftlichkeit der Maßnahme geprüft werden, da hohe Investitionen zu tätigen sind. Eine vertretbare Amortisation der Maßnahme kann erst ab einem Mindestdurchsatz an Chemikalien erreicht werden. Die Beispielrechnung gilt für die Wirtschaftlichkeitsgrenze – bei den gegebenen Rahmenbedingungen – von 1750 l/a für Anlagen mit einem angeschlossenen Bad. In der folgenden Tabelle sind für die Entwicklermaschinen, die dieses Mindestkriterium erfüllen, die Resultate der Berechnungen aufgeführt. Auf die vollständige Wiedergabe der Berechnungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Rücklaufquote an Fixierer beträgt 70 % bei Anlagen mit einem Fixiererverbrauch, der zu einem maximal zweimaligen Badaustausch pro Woche (Verweilzeit kleiner 3,5 Tage) führt, bei allen anderen Anlagen gilt eine Rücklaufquote von 50 %.

Institut	Entwickler- maschine	Filmdurch- satz (m²/a) 1995	Fixierer- verbrauch (l/a)	mittlere Verweilzeit (Tage)	Gewinn (+) Verlust (-) (DM/a)	Abfall- reduzierung (l/a)
Radio-	Cronex T6 (Du Pont)	5 521	2 926	2,5	4 126	1 843
logisches Institut	M6AW (Kodak)	3 785	1 760	2,2	1 326	1 109
	M6B (Kodak)	1 293	1 461	2,7	608	920
ab Febr. 96 in Betrieb	M7B (Kodak)		0			0
	M8 (Kodak)	1 529	1 017	5,9	-1156	458
	M7B (Kodak)	2 843	1 322	2,3	274	833
	M7B (Kodak)	3 251	1512	2,0	730	952
Neuro-	M7B (Kodak)	400	186	16,3	-2581	84
radiologie	Curix Capacity plus (Agfa)	392	235	17,1	-2497	106
	M7B (Kodak)	2 609	1213	2,5	13	764
Urologie	Curix 260 (Agfa)	392	278	14,4	-2423	· 125
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148	1 010	6,5	-1167	455
Kiefer-	QC-R/T6 (Du Pont)	456	383	19,1	-2243	172
klinik	AC 245 Typ 1416 Duerr	6	0			0
Foto- abteilung	Gevamatic 110	714	428	7,7	-2165	193
Standort bis Dez. 1995	Scopix 12S (Agfa)	3 442	2 065	1,2	2 059	1 301
	Recordak		0			0
gesamt		27 781	15 796			9315

Tab. 7.2-28: Einsparpotentiale bei Einsatz von On-line-Entsilberungsgeräten

# 7.2.5.3 Abwasserminimierung / Reduzierung der Abwasserbelastung

# Spülwasserrückführung

# Beschreibung der Verminderungsmaßnahme

Die Spülwasserrückführung setzt eine Behandlung der Spülwasserüberläufe voraus, da sonst mit einer Aufkonzentration von unerwünschten Substanzen (insbesondere Silber) zu rechnen ist (vgl. Kapitel 5.2.2 und 5.7.3).

### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Zahlreiche Hersteller bieten entsprechende Anlagen an, wobei die begleitende Überwachung der Anlageneffektivität wesentlich über die Qualität des Verfahrens entscheidet. So wird die Effizienz ganz entscheidend durch Verunreinigungen (z.B. Algenwachstum, Überladung der Harzsäulen etc.) bestimmt. Regelmäßige (monatliche) Kontrollen des Restsilbergehaltes mit einem qualifizierten Meßgerät (AAS) sind hierfür erforderlich.

# Vermeidungspotential

Nach Herstellerangaben ist eine Einsparung von bis zu 75 % des ursprünglichen Wasserverbrauches möglich. Aus der Praxis liegen zahlreiche Angaben vor, deren Einsparungspotential von 30 bis 80 % reicht. Wenn nur ein Gerät oder gleiche Geräte an die Spülwasserrückführung angeschlossen sind, sind Werte zwischen 50 und 70 % realistisch. Hohe Werte sind im allgemeinen im SW-Bereich zu erzielen, während im Farbbereich 50 % Einsparung schon an der oberen Grenze liegt.

Die Silberfracht ins Abwasser wird um ca. 60–80 % verringert. Dies entspricht einer Reduzierung von ca. 30–120 mg Silber pro m² verarbeitetem Filmmaterial oder bei 1 560 m² Jahresverbrauch 50–200 g Silber, mit dem das Abwasser jährlich weniger belastet wird.

# Wirtschaftlichkeit - Spülwasserrückführung

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Anlagen sind z.B. mit 10-l-Harzpatronen ausgerüstet, die eine theoretische Kapazität von 40 g Ag/l und eine praktische Kapazität von 20 g Ag/l haben. Pro Säule sind damit etwa 200 g Ag aus dem Spülwasser zu entfernen. Bei einer durchschnittlichen Spülwasserbelastung von 4 mg Ag/l (4 g/m³) ist die Behandlung von 50 m³ Spülwasser mit einer Säule möglich (Rahmendaten Verschleppung: 40 ml/m², 5 g Ag/l im Fixierbad). Bei speziellen Kompaktanlagen werden auch Silbergehalte im Spülwasser von 50 bis 200 mg/l nachgewiesen. Hier ist jedoch die Spülwassermenge wesentlich geringer als in konventionellen Anlagen.

Geräte zur Spülwasserrückführung werden etwa ab 10 000,- DM verkauft.

Trotz der Einsparungen beim Wasser- und Energieverbrauch sind die Anlagen i.a. nicht wirtschaftlich zu betreiben. Ökologisch sind sie – insbesondere bei Entwicklermaschinen mit mittleren und höheren Kapazitäten – sinnvoll. Ihr Einsatz kann notwendig werden, wenn z.B. Auflagen der Aufsichtsbehörden (Restsilbergehalt <1 mg/l) zu erfüllen sind. Holländische Vorschläge (Einsatz von On-line-Entsilberungsanlagen ab 700 l Fixiererverbrauch pro Jahr) umfassen den zusätzlichen Einsatz von Spülwasserbehandlungsanlagen ab einer Fixierer-Verbrauchsmenge von 1800 l pro Jahr.

Die folgende Beispielrechnung erfolgt für eine Maschine mit einem Wasserverbrauch von 600 l/Tag.

# Wirtschaftlichkeitsberechnung:

# Spülwasserkosten ohne Recycling

	Einzelposten	Gesamtkosten pro Jahr
Arbeitstage	250/Jahr	
Wasserverbrauch	600 l/Tag = 150 m <sup>3</sup> /a	
Wasserkosten	5,35 DM/m <sup>3</sup>	
Jahreswasserkosten		803,- DM
Energiekosten		
Wassereingangstemperatur	15 °C	
Wassergebrauchstemperatur	35 °C	
Aufheizung mit Gasboiler		
Wirkungsgrad	60 %	
Erdgasverbrauch	4,65 m³ Gas/m³ Wasser	
Preis pro m <sup>3</sup> Gas	0,70 DM	
Energiekosten		488,– DM
Reinigungskosten*		
Arbeitszeit 1 h/Woche à 60,- DM = 2400,- DM/a Chemieeinsatz = 1 200,- DM/a	Für die Beispielrechnung wurde der Chemieeinsatz von 1 200,- DM/a angenommen	1 200,- DM
Summe der Spülwasser- kosten (gesamt) ohne Recycling		<u>2 491,– DM</u>

<sup>\*</sup> mit und ohne Recycling gleich

Tab. 7.2-29: Kosten ohne Spülwasserrecycling

# Kosten mit Spülwasserrecycling

	Einzelposten	Kosten pro Jahr
Investitionskosten	10 000,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		2 000,- DM/Jahr
Wasserkosten (60 % Einsparung)	$60 \text{ m}^3 \times 5,35 \text{ DM}$	321,- DM
Energiekosten		326,- DM
Zinsen (8 %/Jahr)	$0.5 \times 10000 \times 8\%$	400,- DM
Wartungskosten	5 %/Jahr	500,- DM
<u>Hilfsmittel</u>		
Algenhemmer	30 l/Jahr (200,- DM/5 l)	1 200,- DM
Regeneriersäule	4 Wechsel/Jahr	
Kosten pro Kartusche	300,- DM	1 200,– DM
Analysevertrag für Ag	300,- DM/Jahr	300,- DM
Gesamtkosten mit Recycling		<u>6 247,- DM</u>
Amortisationszeit *		> 5 Jahre

<sup>\*</sup> Berechnung vgl. Tabelle 7.2-25

Tab. 7.2-30: Kosten des Spülwasserrecyclings

Einer jährlichen Belastung von 2 491 DM bei dem bestehenden Wässerungsverfahren ohne Recycling stehen jährliche Kosten von 6 247 DM des Verfahrens mit Recycling gegenüber. Das bedeutet, daß während der Abschreibungsdauer von 5 Jahren ein jährlicher Verlust von 3 420 DM zu verzeichnen ist.

In der Tabelle 7.2-31 sind die Ergebnisse der analogen Rechnung aufgeführt. Der jährliche Verlust (Kosten) entspricht, wie in der Beispielrechnung, den Mehrkosten für die Anlage mit Recycling. In der Tabelle ist auch die dabei erzielte Silberreduzierung als Vermeidungspotentiale an zurückgehaltenem Silber aufgeführt.

Institut	Entwickler- maschine	Film- durch- satz (1995) (m²/a)	Wasser- verbrauch	Silber- gehalt im Fixier- bad (g/l)	Silber- fracht in die Wässe- rung (g/a)	jährliche Kosten (DM/a)	70 %ige Silber- reduzie- rung
		` ,					(g/a)
Radiologisches Institut	Cronex T6 (DuPont)	5 521	1 000	3,17	875	-2784	613
	M6AW (Kodak)	3 785	1 000	3,17	600	-2784	420
	M6B (Kodak)	1 293	600	3,17	205	-3 430	143
ab Febr. 96 in Betrieb	M7B (Kodak)			3,17	0	-4 400	0
	M8 (Kodak)	1 529	600	3,17	242	-3 430	170
	M7B (Kodak)	2 843	1 000	3,17	451	-2784	315
	M7B (Kodak)	3 251	1 000	3,17	515	-2784	361
Neuro-	M7B (Kodak)	400	300	2,23	45	-3 915	31
radiologie	Curix Capacity plus (Agfa)	392	300	2,23	44	-3915	31
	M7B (Kodak)	2 609	1 000	2,23	291	-2784	204
Urologie	Curix 260 (Agfa)	392	300	4,18	82	-3915	57
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148	600	3,17	182	-3 430	127
Kieferklinik	QC-R/T6 (Du Pont)	456	300	0,78	18	-3 915	12
	AC 245 Typ 1416 Duerr	6	300	0,78	0	-3915	0
Fotoabteilung	Gevamatic 110	714	300	1,6	57	-3915	40
Standort bis Dez. 1995	Scopix 12S (Agfa)	3 442	1 000	1,6	275	-2784	193
	Recordak				0	-4400	0

Tab. 7.2-31: Einsparpotentiale bei Einsatz von Ionenaustauschern zur Spülwasserentsilberung

# 7.2.5.4 Verpackungen: Papier, Pappe und Kunststoffe

Generell sollten Verpackungen an den Lieferanten zurückgegeben werden. Hiermit ist beim Anwender die beste Minimierung des zu beseitigenden Verpackungsabfalls zu erreichen. Der Lieferant hat die Möglichkeit, sortenreine Verpackungsfraktionen in die Wiederverwertung zu geben.

# Einsatz von Pulvern oder Granulaten als Grundstoff für das Entwicklerund Fixiererregenerat

### Beschreibung der Verminderungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.6)

Die Chemikalien für den Neuansatz werden üblicherweise in Form konzentrierter Flüssigkeiten eingesetzt. Vom Hersteller werden sie i. a. in 1–5-l Kunststoffbehältnissen (je nach Komponente) angeliefert. Für einen Entwickleransatz müssen teilweise drei Komponenten verwendet werden. Da sie nach dem Öffnen der Flaschen nur begrenzte Zeit haltbar sind, sind sie jeweils für einen Ansatz dimensioniert. Mit drei Teilen Wasser gemischt, ergeben fünf Liter Konzentrat 20 Liter Regenerat.

Pulver oder Granulate werden in gebrauchsfertigen (z. B. 20 1) Gebinden angeboten. Sie sind in der Originalverpackung (i. a. Kunststoffsack) jahrelang haltbar. Sie bieten bezüglich Gewicht, Volumen und Abfallbeseitigung erhebliche Vorteile.

Die Möglichkeiten des Einsatzes für den Einzelfall sind vorab mit der Wartungsfirma zu klären, da diese Chemikalien nicht grundsätzlich für alle Entwicklergeräte und alle zu verarbeitenden Filme und Fotopapiere geeignet sind. Konkret kann dies nur durch den Praxiseinsatz geklärt werden.

Ebenfalls zu berücksichtigen sind relevante Arbeitsschutzaspekte, die insbesondere für pulverförmiges Entwicklerregenerat (Hydrochinon) gelten.

### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Regenerate auf Pulver- oder Granulatbasis werden von den meisten Herstellern angeboten. Sie unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht von denen aus flüssigen Konzentraten. Der Ansatz ist allerdings mit einem geringfügigen Mehraufwand verbunden und erfordert bei Verwendung von Pulverchemie einen geschlossenen Rührwerksbehälter.

# Vermeidungspotential

Die Reduzierung von Kunststoffabfällen ist beträchtlich. Die flüssigen Konzentrate bestehen zu mehr als 85 % aus Wasser, das transportiert und gelagert werden muß. Mit einem vollständigen Einsatz von Pulver- oder Granulatchemie kann eine 80 %ige Reduzierung des Kunststoff- und Papierabfalls erzielt werden.

#### Entsorgung der Kunststoffbehältnisse als Behälter ohne schädliche Restanhaftungen

Die Herstellung des Fixier- und Entwicklerregenerates erfolgt in sogenannten Automixern. Zunächst werden die Konzentrate den Automixern zugeführt. Der Zulauf des Wassers erfolgt dann automatisch. Bisher wurden die dabei anfallenden Behälter als Verpackungen mit schädlichen Restanhaftungen entsorgt. Dies ist nicht notwendig, da restentleerte Gebinde, die als "rieselfrei, spachtelrein bzw. tropffrei" zu bezeichnen sind, über das DSD entsorgt werden können. Dies dürfte insbesondere bei Konzentraten für Fotolabors immer gegeben sein, da die Gebinde normalerweise mit Ansatzwasser (Verdünnungswasser) für die Bäder gespült werden.

#### Wirtschaftlichkeit

# Einsatz von Pulvern oder Granulaten als Grundstoff für das Entwicklerund Fixiererregenerat

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für einen Liter Regenerat auf Pulverbasis sind gleich denen für Konzentrate. Da die Kunststoffflaschen i.a. über DSD kostenlos entsorgt werden, entstehen für den Anwender von Trockenchemie durch interne Platzersparnis wirtschaftliche Anreize. Weitere wirtschaftliche Vorteile ergeben sich aus der längeren Haltbarkeit der Produkte. Außerdem sind bei der Lagerung von Trockenchemie nicht so strenge Sicherheitsvorkehrungen zu treffen wie bei der Lagerung von Flüssigchemie.

Beim Einrühren des Pulvers in die Wasservorlage ist eine Staubentwicklung zu vermeiden. Da die meisten Röntgenlabore – wie das untersuchte – über geschlossene Mixer verfügen, ist eine Staubentwicklung i. a. ausgeschlossen. Von einem Hersteller werden diese Mixer mit einem Volumen von 20 oder 40 Litern bereits zu einem Preis von ca. 2 000 DM angeboten.

### Entsorgung der Kunststoffbehältnisse ohne schädliche Restanhaftungen

1995 mußten für die ca. 12 m³ Kunststoffabfälle 2752 DM an Entsorgungskosten bezahlt werden. Eine Entsorgung als Behälter ohne schädliche Restanhaftungen ist dagegen kostenlos. Die gesamten jährlichen Entsorgungskosten in Höhe von 2752 DM könnten also eingespart werden.

### 7.2.6 Handlungsempfehlungen

In der folgenden Tabelle sind die im wirtschaftlich vertretbaren Rahmen umzusetzenden Maßnahmen dargestellt.

Nr.	siehe Kap.	Maßnahme	Vorteile	Einsparung (DM/a) bzw. Investitions- kosten (DM)	Umsetzungs- zeitraum
1	5.3.3	On-line- Entsilberung	bis zu 70 % Einsparung an Fixierer (7 722 l/a)	9 136,– DM/a Investitionskosten ca. 12 500,–DM	l Jahr
2	5.4	Externes Fixierbadrecycling	Vermeidung des Fixiererabfalls (3 537 l/a) und dessen Verpackung, erheblich reduzierter Ankauf von Neuchemie	ca. 7678,- DM/a Kostenvorteil (keine Zusatz- investitionen erforderlich)	umsetzbar ab Verbrauch der eingelagerten Produkte
3		Entsorgung der Kunststoffbehält- nisse als Behälter ohne schädliche Restanhaftungen	Vermeidung des Anfalls von Verpackungen mit schädlichen Anhaftungen: jährliches Einsparpotential: 12 m³	Kostenvorteil: 2 752,– DM/a	1–3 Monate

Tab. 7.2-32: Gemeinsame Darstellung der VVV-Maßnahmen

- Maßnahme 1 wird für Entwicklermaschinen mit ausreichendem Jahresdurchsatz vorgeschlagen, für die sich ein jährlicher Kostengewinn errechnet. Für Entwicklermaschinen, für die sich eine On-line-Entsilberung nicht rechnet, wird alternativ Maßnahme 2 vorgeschlagen. Da die On-line-Entsilberung neben der Einsparung an Fixiererabfall auch noch zu einer erheblichen Reduzierung der Silberfracht in das Abwasser führt, die quantitativ günstiger ausfällt als bei einer Waschwasserentsilberung, wird empfohlen, die zur Verfügung stehenden Mittel für Investitionen voll für die Anschaffung von Entsilberungsgeräten zu nutzen.
- Kritisch wird vom Betreiber des Krankenhauses der Einsatz aufbereiteter Fixierbäder aus dem externen Recycling (Maßnahme 2) gesehen, weil:
  - für die Lagerung der Produkte keine ausreichenden Räumlichkeiten zur Verfügung stehen.
  - ein Entsorgungsvertrag bis zum Jahr 2000 besteht, der auch die Sammeltanks einbezieht
  - der Arbeitsaufwand auf das derzeitige System optimiert ist. Würde man künftig evtl. mit Kanistern arbeiten, die jeweils ausgetauscht werden müssen, kann der Personalbedarf ansteigen.

Aus den genannten Gründen wird Maßnahme 2 nur für den Fall vorgeschlagen, daß sie bei einigen Geräten als Alternative zum On-line-Recycling eingesetzt werden kann (siehe Tabelle 7.2-33). Eine Entscheidung darüber, wo evtl. das externe Fixierbadrecycling zum Einsatz kommt, sollte dem Betreiber überlassen werden, da hier viele betriebsinterne Aspekte berücksichtigt werden müssen. So spielen beispielsweise mögliche Investitionsentscheidungen für digital arbeitende Geräte in naher Zukunft eine wichtige Rolle.

• Maßnahme 3 ist ohne Probleme kurzfristig zu realisieren.

Im Krankenhaus wird der Einsatz neuer, insbesondere digitaler Technologien in verschiedenen Abteilungen zur Reduzierung von Badvolumina beitragen, die entsorgt oder behandelt werden müssen. Bei den dabei notwendigen Investitionsentscheidungen sollte dieser langfristig wirksame Kosteneffekt eine Rolle spielen. So sollte bei jeder neuen Investition überprüft werden, in welchem Kosten-Nutzen-Verhältnis eine Digitalisierung oder die Nutzung anderer Bildspeichermedien (z. B. Trockenfilmentwicklung) zur Abfallvermeidung und zur Rationalisierung der Stoffflüsse beiträgt.

Die unterschiedlichen Größen, Auslastungen und Verweilzeiten von fotografischen Bädern in den zahlreichen Entwicklungsmaschinen der Klinik erfordern, als Entscheidungshilfe, neben den o.g. allgemeinen Handlungsempfehlungen, anlagenscharfe Differenzierungen der realisierbaren Maßnahmen. In Tabelle 7.2-33 sind die Maßnahmen aufgeführt, die für jede einzelne Entwicklermaschine z. Z. sinnvoll erscheinen.

			On-line-Fix entsilber		Extern recyceltes Fixierbad	
Institut	Entwickler- maschine	Film- durchsatz (m <sup>2</sup> /a) (1995)	Vermeidungs- potential (l/a)	Ein- sparung (DM/a)	Vermeidungs- potential (I/a)	Ein- sparung (DM/a)
Radio-	Cronex T6 (Du Pont)	5 521	1 843	4 126		
logisches Institut	M6AW (Kodak)	3 785	1 109	1 326		
	M6B (Kodak)	1 293	920	608		
	M8 (Kodak)	1 529			1017	2 207
	M7B (Kodak)	2 843	833	274		
	M7B (Kodak)	3 251	952	730		
Neuro-	M7B (Kodak)	400			186	404
radiologie	Curix Capa-city plus	392			235	510
	M7B (Kodak)	2 609	764	13		
Urologie	Curix 260 (Agfa)	392			278	604
Nuklear- medizin	Cronex CX 130 (Du Pont)	1 148			1 010	2 192
Kieferklinik	QC-R/T6 (Du Pont)	456			383	832
Foto-	Gevamatic 110	714			428	929
abteilung	Scopix 12S (Agfa)	3 442	1 301	2 059		
gesamt		27 775	7 722	9 136	3 537	7 678

Tab. 7.2-33: Zusammenfassende Empfehlungen für einzelne Entwicklermaschinen

# 7.3 Betrieb C (Fachlabor)

# 7.3.1 Allgemeines

Der Betrieb C ist ein Fachlabor mit einem Durchsatz zwischen 3 000 und 30 000 m² an entwickeltem fotografischen Material.

Es werden Filmentwicklung, Vergrößerungen, Duplikate und elektronische Bildverarbeitung angeboten, außerdem Kaschierungen, Oberflächenveredelung, Konfektionierungsarbeiten und Laminierungsarbeiten. Gegenstand des vorliegenden Fallbeispiels sind aber nur die Prozesse, die auf der Silberhalogenidfotografie beruhen.

Bei den Kunden handelt es sich fast ausschließlich um Profis, d.h. um Verlage, Fotografen, Industrieunternehmen und Werbeagenturen. Es gibt etwa 640 Hauptkunden, davon sind 2 Großkunden. Der Anteil der Amateure unter den Kunden liegt bei unter 1 %.

Es sind sechs Entwicklermaschinen für die fotografischen Prozesse E-6, R-3, C-41, RA-4, SW-Film und SW-Papier vorhanden. Diese Prozesse sind im Kap. 4 ausführlich beschrieben.

# 7.3.1.1 Installierte und genutzte Kapazität

Die installierte Leistung (Durchsatz) der meisten Entwicklungsgeräte läßt sich nicht mehr ermitteln, da diese schon lange in Betrieb und mehrmals umgebaut worden sind. Im allgemeinen liegt der Auslastungsgrad in Fotofachlabors bei etwa 10%.

Alle Maschinen laufen mindestens 5 Tage pro Woche. Solange sich kein zu entwikkelndes Bildmaterial in den Maschinen befindet, ist der Transport ausgeschaltet, und es wird weder nachregeneriert noch läuft Waschwasser zu, aber die Maschinen werden auf der jeweiligen Arbeitstemperatur gehalten.

Der Papier- und Filmverbrauch für die einzelnen Prozesse im Stammhaus ist in Tabelle 7.3-1 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um Daten, die vom Betrieb C zusammengestellt worden sind. Die Zahlen geben nicht ganz den tatsächlichen Verbrauch wieder, sondern beziehen sich auf den Einkauf im jeweiligen Jahr.

Prozeß	Papier-, Folien- und Filmdurchsatz (m2)					
	1992	1993	1994			
E-6	4 747 (Film)	4 881 (Film)	5 403 (Film)			
R-3	2 372 (Papier) 225 (Folie)	2 189 (Papier) 19 (Folie)	2 402 (Papier)			
C-41	416 (Film)	366 (Film)	410 (Film)			
RA-4	1 667 (Papier)	1 397 (Papier)	1 877 (Papier) 59 (Folie)			
SW-Film	570 (Film)	616 (Film)	519 (Film)			
SW-Papier	2 851 (Papier)	2 622 (Papier)	1 740 (Papier)			
Summe	12 848	12 090	12 410			

Tab. 7.3-1: Papier-, Folien- und Filmdurchsatz 1992 bis 1994

# 7.3.1.2 Betriebsgröße

Insgesamt arbeiten 37 Personen im Betrieb C.

# 7.3.1.3 Räumliche Situation

Der Betrieb befindet sich in einer großen Stadt in Baden-Württemberg.

### 7.3.2 Verfahren

# 7.3.2.1 Allgemeine Daten

Die Betriebsdaten der Entwicklermaschinen im Vergleich können der Tabelle 7.3-2 entnommen werden. Besonderheiten zu den einzelnen Prozessen sind in den Abschnitten 7.3.2.2 bis 7.3.2.7 beschrieben.

	E-6	R-3	C-41	RA-4	SW-Film	SW-Papier
Hänger/Durchlauf	Hänger	Durchlauf	Hänger	Durchlauf	Hänger	Durchlauf
Regenerierung	In-line	Arbeitslös.	Arbeitslös.	Arbeitslös.	Arbeitslös.	Arbeitslös.
Qualitätssicherung	Tests nach Kodak Q-Lab, Meßtechn. usw., opt. Kontr.	Meßtechn. Ausw., opt. Kontr.				
Wassersparschaltung	Seltromat	ja*	ja*	Seltromat	ja*	ja*
Spülwasserrecycling	nein	nein	nein	nein	nein	nein
On-line-Entsilberung	ja	nein	nein	nein	nein	nein

<sup>\*</sup>Es wird nur dann gewässert, wenn Fotomaterial im Tank ist.

Tab. 7.3-2: Allgemeine Betriebsdaten der Entwicklermaschinen

#### 7.3.2.2 Prozeß E-6

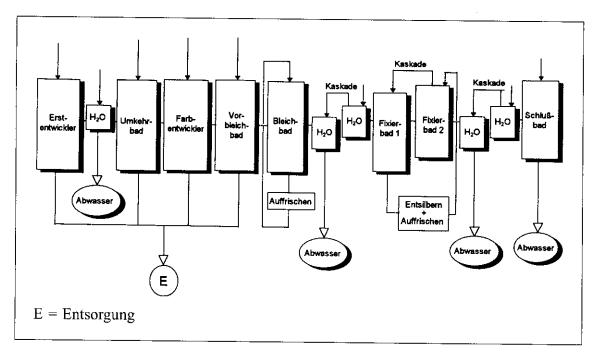


Abb. 7.3-1: Prozeßfließbild E-6, Betrieb C

Das Prozeßfließbild für den Entwicklungsprozeß E-6 ist in der Abbildung 7.3-1 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Das Bleichbad wird aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Es sind zwei Fixierbadtanks vorhanden, die als zweistufige Gegenstromkaskade geschaltet sind.
- Die Wässerungen zwischen Bleichbad und Fixierbad sowie zwischen Fixierbad und Schlußbad werden als zweistufige Gegenstromkaskaden durchgeführt.

Die elektrolytische Entsilberung des Fixierbades erfolgt on line (kontinuierlich) in einem Elektrolysegerät. Stromstärke und Spannung werden vollautomatisch geregelt.

Weitere Besonderheiten, die nicht aus dem Prozeßfließbild entnommen werden können, sind die folgenden:

- Die Badregenerierung erfolgt in line, d. h. die Regenerieranlage mischt automatisch Konzentrate mit der entsprechenden Menge Wasser und dosiert die Regenerate den Badtanks zu.
- Es wird eine Wassersparschaltung (Seltromat) eingesetzt, d. h. die Wässerung erfolgt je nach dem Verschmutzungsgrad.
- Die Maschine ist mit einer Zeitschaltuhr ausgestattet, die nachts die Beheizung abschaltet.
- Das Vorbleichbad und das Umkehrbad werden nicht mehr selbst beheizt, sondern durch die jeweils benachbarten Bäder mit aufgeheizt.
- Der Stickstoff für die Besprudelung der Entwicklerbäder wird in einer elektrisch betriebenen Stickstoffkondensieranlage gewonnen. Der Stickstoff wird darin mittels eines semipermeablen Diaphragmas aus der Luft gewonnen. Der Stickstoffdruck im Stickstoffvorratsbehälter beträgt 6 bis 10 bar. Die Anlage wurde installiert, weil zu

der Zeit, als noch Stickstoff in Flaschen gekauft wurde, häufig logistische Probleme auftraten, die jetzt vermieden werden können. Die Anlage ist geleast, für während des Leasingvertrages auftretende Störungen kommt die Wartungsfirma auf.

Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-3 hervor.

	Erst- entwick- ler	Umkehr- bad	Farb- entwick- ler	Vor- bleich- bad	Bleich- bad	Fixier- bad	Schluß- bad
Badvolumen (l)	160	115	180	115	180	115 + 70	70
Standzeit			1	unbekannt		-	
Badaufbereitung	nein	nein	nein	nein	ja	ja	nein
Badtemperatur (°C)	38	33**	38	33**	38	38	**
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Ent- wickler 527 23	Ent- wickler 527 23	Ent- wickler 527 23	Ent- wickler 527 23	_*	_*	_

<sup>\*</sup> Es fallen üblicherweise wegen der Kreislaufführung keine Abfälle an. In Störfällen würde die Entsorgung unter der Abfallschlüsselnummer 527 07 erfolgen

Tab. 7.3-3: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß E-6

### 7.3.2.3 Prozeß R-3

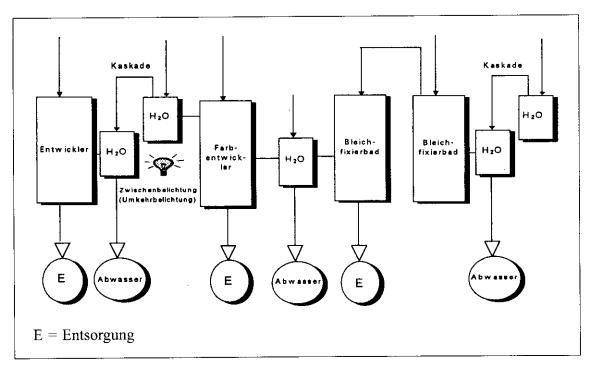


Abb. 7.3-2: Prozeßfließbild R-3, Betrieb C

Das Prozeßfließbild für den Entwicklungsprozeß R-3 ist in der Abbildung 7.3-2 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

<sup>\*\*</sup> ohne Heizung

- Die Wässerung zwischen Erstentwickler und Farbentwickler wird als zweistufige Gegenstromkaskade betrieben.
- Es erfolgt eine Umkehrbelichtung.
- Anstelle getrennter Bleich- und Fixierbäder wird ein Bleichfixierbad eingesetzt. Dieses wird als zweistufige Gegenstromkaskade betrieben.
- Die Schlußwässerung wird ebenfalls als zweistufige Gegenstromkaskade betrieben. Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-4 hervor.

	Erstentwickler	Farbentwickler	Bleichfixierbad
Badvolumen (1)	16	34	2×17,5
Menge pro Ansatz (l)	50	50	50
Standzeit		unbekannt	
Badaufbereitung	nein	nein	nein
Badtemperatur (°C)	38	38	38
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Entwickler 527 23	Entwickler 527 23	Fixierbad 527 07

Tab. 7.3-4: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß R-3

Nach Angabe des Betriebes C handelt es sich beim R-3-Prozeß um ein "aussterbendes" Verfahren. Es wird erwartet, daß der Prozeß R-3 in einigen Jahren aufgegeben wird.

## 7.3.2.4 Prozeß C-41

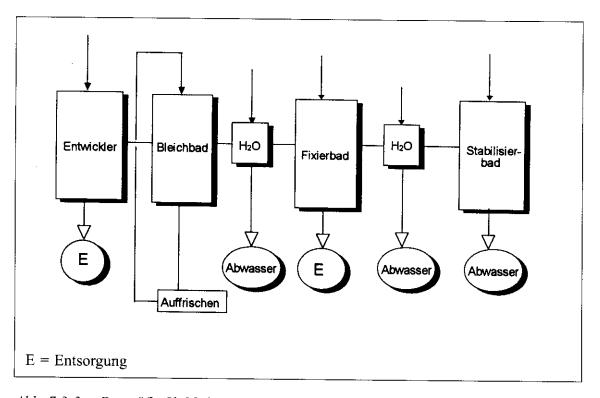


Abb. 7.3-3: Prozeßfließbild C-41, Betrieb C

Das Fließbild für den Entwicklungsprozeß C-41 ist in Abbildung 7.3-3 wiedergegeben. Folgende Besonderheit geht daraus hervor:

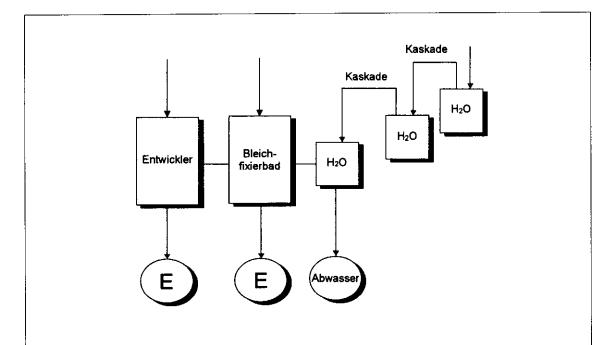
• Das Bleichbad wird aufgefrischt und im Kreislauf geführt.

Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-5 hervor.

	Entwickler	Bleichbad	Fixierbad	Stabilisierbad
Badvolumen (l)	27	58	58	27
Menge pro Ansatz (l)	20	25	25	25
Standzeit		unbe	kannt	
Badaufbereitung ja/ nein	nein	ja	nein	nein
Badtemperatur (°C)	37,5	38	38	ohne Heizung
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Entwickler 527 23	_*	Fixierbad 527 07	_

<sup>\*</sup>Es fallen üblicherweise wegen der Kreislaufführung keine Abfälle an. In Störfällen würde die Entsorgung unter der Abfallschlüsselnummer 527 23 erfolgen.

Tab. 7.3-5: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß C-41



7.3.2.5 Prozeß RA-4

E = Entsorgung

Abb. 7.3-4: Prozeßfließbild RA-4, Betrieb C

Das Fließbild für den Entwicklungsprozeß RA-4 ist in Abbildung 7.3-4 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen daraus hervor:

- Anstelle getrennter Bleich- und Fixierbäder wird ein Bleichfixierbad eingesetzt.
- Die Schlußwässerung wird als dreistufige Gegenstromkaskade betrieben.

Eine weitere Besonderheit, die nicht aus dem Prozeßfließbild entnommen werden kann, ist die folgende:

• Es wird eine Wassersparschaltung (Seltromat) eingesetzt, d. h. die Wässerung erfolgt je nach dem Verschmutzungsgrad.

Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-6 hervor.

	Entwickler	Bleichfixierbad		
Badvolumen (1)	34	16		
Menge pro Ansatz (l)	10	10		
Standzeit	unbekannt			
Badaufbereitung ja/nein	nein	nein		
Badtemperatur (C)	35,5	35,5		
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Entwickler 527 23	Fixierbad 527 07		

Tab. 7.3-6: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß RA-4

# 7.3.2.6 Prozeß Schwarzweißfilm

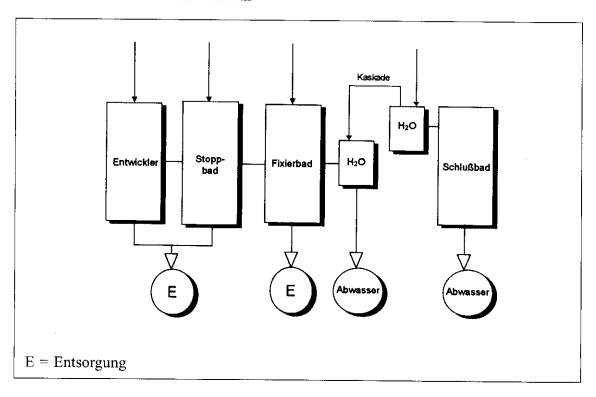


Abb. 7.3-5: Prozeßfließbild Schwarzweiß-Filmentwicklung, Betrieb C

Das Fließbild für den Schwarzweißfilm-Prozeß ist in Abbildung 7.3-5 wiedergegeben. Folgende Besonderheit geht daraus hervor:

• Die Wässerung wird als zweistufige Gegenstromkaskade betrieben.

Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-7 hervor.

	Entwickler	Stoppbad	Fixierbad	Schlußbad				
Badvolumen (l)	60	27	70	27				
Menge pro Ansatz (l)	25	25	25	25				
Standzeit	unbekannt							
Badaufbereitung ja/nein	2		nein nein					
Badtemperatur (°C)	23	ohne Heizung	30	ohne Heizung				
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Entwickler 527 23	Entwickler 527 23	Fixierbad 527 07	-				

Tab. 7.3-7: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß Schwarzweißfilm

# 7.3.2.7 Prozeß Schwarzweißpapier

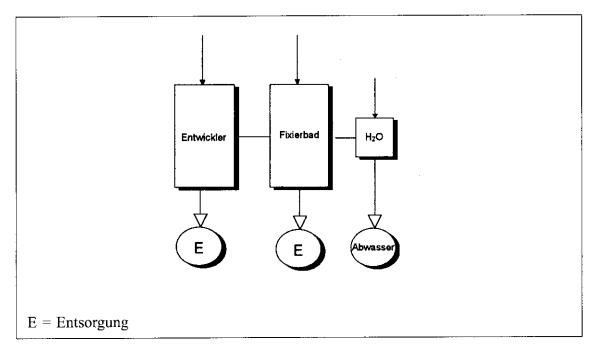


Abb. 7.3-6: Prozeßfließbild Schwarzweiß-Papierentwicklung, Betrieb C

Das Fließbild für den Schwarzweißpapier-Prozeß ist in Abbildung 7.3-6 wiedergegeben. Der Prozeß entspricht dem Standardprozeß.

Weitere Prozeßdaten gehen aus der Tabelle 7.3-8 hervor.

	Entwickler	Fixierbad			
Badvolumen (1)	16,5	16,5			
Menge pro Ansatz (1)	10	10			
Standzeit	unbekannt				
Badaufbereitung (ja/nein)	nein	nein			
Badtemperatur (°C)	30	30			
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	Entwickler 527 23	Fixierbad 527 07			

Tab. 7.3-8: Betriebsdaten der Entwicklermaschine, Prozeß Schwarzweißpapier

### 7.3.3 Einsatzstoffe

Die für die einzelnen Prozesse erforderlichen Chemikalien gehen aus Tabelle 7.3-9 hervor. Die Mengenangaben beziehen sich dabei z. T. auf Konzentrate, die noch auf das zwei- bis fünffache verdünnt werden müssen. Die mit \* markierten Mengenangaben beziehen sich auf die Menge der Arbeitslösung. Die Aufteilung der Einkaufsmengen auf die Betriebsstätten war dem Betrieb C nicht mehr möglich, d. h. die Zahlen beziehen sich auf den Gesamteinkauf beider Betriebsstätten.

Prozeß	Produkt/ Einsatzzweck	Menge pro Jahr			Verpackung/	Aggregatzustand	
		1992	1993	1994	Gebindegröße/Zustand		
E-6	Erstentwickler	2 660	2 840	1 420	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Umkehrbad	720	240	600	Karton und Cubitainer 20 I	flüssiges Konzentrat	
	Farbentwickler	3 840	3 060	2 520	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Konditionierbad	1 200	_	_	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Vorbleichbad	1 060	1 980	2 100	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Bleichbad	1 380	1 420	1 100	Karton und Cubitainer 20 1 Kanister 20 l	flüssiges Konzentrat	
	Fixierbad	800	1 040	600	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Stabilisierbad	240	200	180	Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
R-3	Erstentwickler	1 300	2 100	1 200	Kanister 100 l*	flüssiges Konzentrat	
	Farbentwickler	2 100	3 300	1 600	Kanister 100 1* Karton und Kanister 100 I	flüssiges Konzentrat	
	Bleichfixierbad	3 200	4200	2 960	Kanister 100 I* Karton und Kanister 2 × 20 I	flüssiges Konzentrat	

<sup>\* =</sup> Mengenangaben beziehen sich auf die fertige Arbeitslösung

Tab. 7.3-9: Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse

Prozeß	Produkt/ Einsatzzweck	Menge pro Jahr			Verpackung/	Aggregatzustand	
		1992	1993	1994	Gebindegröße/Zustand		
C-41	Entwickler	500	880	520	Karton und Behälter 2 × 50 l*	flüssiges Konzentrat	
	Bleichbad	1 075	1 825	1 000	Karton und Behälter 25 1* Karton und Kanister 50 1 oder 100 1	flüssiges Konzentrat	
	Fixierbad	2 000	1 650	1 200	Karton und Kanister 50 1*	flüssiges Konzentrat	
RA-4	Entwickler	920	1 780	750	Karton und Kanister* 100 l Karton und Kanister 2 × 50 l Karton und Kanister 2 × 25 l Karton und Kanister 2 × 20 l	flüssiges Konzentrat	
	Bleichfixierbad	500	620	900	Karton und Kanister* 2 × 25 1 Karton und Kanister 2 × 10 1 Karton und Kanister 50 1 Karton und Kanister 100 1	flüssiges Konzentrat	
SW-F	Entwickler	1 330	1 200	830	Karton und Kanister 2 × 25 1 Karton und Kanister 10 1 Karton und Cubitainer 20 1	flüssiges Konzentrat	
	Stoppbad	20	120	60	Kanister 5 l Tonne 60 l	flüssiges Konzentrat	
	Fixierbad	240	340	180	Karton und Cubitainer 20 l	flüssiges Konzentrat	
SW-P	Entwickler	150	190	110	Karton und Kanister 3 × 5 1 Kanister 5 1	flüssiges Konzentrat	
	Stoppbad	180	60	-	Faß 60 1	flüssiges Konzentrat	
	Fixierbad	320	240	-	Kanister 10 I Tonne 60 I	flüssiges Konzentrat	
Hilfs-	Aceton	160	40	40	PP-Kanister 20 1	flüssig	
stoffe	Microzid SL 90	40	50	20	Kanister 10 l	flüssig	
	Algizid II	12	45	-	Kanister 5 1	flüssig	
	Exargent		_	0,0005	Fläschehen 0,25 ml	flüssig	
	Spiritus	_	180	60	Metallkanister 20 1	flüssig	
	Salpetersäure	-	15	_	Kanister 3 × 5 1	flüssig	
	Stabilisatorbad	_	8 400 1	_	Karton und PP-Flaschen	flüssig	
	Algenmittel Vlodrop	_	_	50	Kanister 5 1	flüssig	

<sup>\* =</sup> Mengenangaben beziehen sich auf die fertige Arbeitslösung

Tab. 7.3-9: Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse (Fortsetzung)

#### 7.3.4 Abfallaufkommen

### 7.3.4.1 Verbrauchte Fotobäder

Die verbrauchten Bäder werden in Kunststofftanks gesammelt, die in Auffangwannen aus Kunststoff stehen. Jeder Tank hat ein Volumen von 1 500 l. Die Sammlung erfolgt getrennt nach silberhaltigen Bädern (entsorgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 07) und nicht silberhaltigen Bädern (entsorgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 23). Es gibt zwei Tanks für die nicht silberhaltigen Bäder und einen Tank für silberhaltige Bäder.

Die Mengen der insgesamt entsorgten Fotobäder sind für die Jahre 1992 bis 1994 in der Tabelle 7.3-10 aufgeführt. Bei einem Entsorgungspreis von –,90 DM/l ergeben sich die ebenfalls in der Tabelle aufgeführten Kosten. Nicht enthalten sind darin die Gebühren für die Anfallbegleitscheine (8,– DM pro Abholung und Abfallschlüsselnummer) und die Silberrückvergütungen.

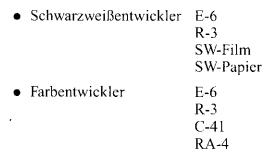
Bad	entsorgt unter Abfall- schlüssel-Nr.	N	lenge in	1	Lager- behälter und -kapazität	Kosten in DM (nur 1994)
		1992	1993	1994		
Fixierbäder *	527 07	11 695	8 888	8 154	1×15001	7 338,60
Entwickler- bäder **	527 23	41 023	32 463	30 706	2 × 1 500 1	27 635,40
Summe		52 718	41 351	38 860		34 974,-

<sup>\*</sup> Unter dem Begriff "Fixierbäder" werden alle silberhaltigen Bäder entsorgt, also auch die Bleichfixierbäder

Tab. 7.3-10: Abfallaufkommen und -kosten, Fotobäder

#### 7.3.4.1.1 Entwicklerbäder

Die Entwicklerabfälle setzen sich aus Schwarzweißentwicklern und Farbentwicklern zusammen. Sie stammen jeweils aus den folgenden Prozessen:



Die Zusammensetzung von Entwicklerbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben. Verbrauchtes Entwicklerbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es im wesentlichen durch den hohen Gehalt an organischen aromatischen Verbindungen (12 000 mg/l) und durch den relativ hohen CSB-Wert von ca. 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2

<sup>\*\*</sup> Unter dem Begriff "Entwicklerbäder" werden alle nicht silberhaltigen Bäder entsorgt, also auch die Stoppbäder, Umkehrbäder und Vorbleichbäder

### Entsorgung des Entwicklers

Aus dem Überlauf der Entwicklermaschine gelangen die verbrauchten Erstentwicklerlösungen über eine Falleitung in einen der beiden für nicht silberhaltige Bäder vorgesehenen 1 500-l-Auffangbehälter, die sich im Kellergeschoß befinden. Die Entsorgung erfolgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

Die verbrauchten Fotobäder werden vom Entsorger zweimal bis viermal pro Monat abgeholt. Über eine Saugleitung werden die Flüssigkeiten in einen Tankwagen gepumpt. Die Entwickler werden zusammen mit den vorher entsilberten Fixierbädern, den Bleichfixierbädern und den sonstigen Bädern bei einem definierten pH-Wert vakuumdestilliert. Es wird eine Trennung von 15 % Restkonzentrat und 85 % Destillat erreicht. Das Destillat wird in eine Kläranlage eingeleitet, während das Konzentrat einer Hochdrucknaßoxidation zugeführt wird.

Die Kosten pro Liter Entwicklerlösung betragen –,90 DM. Für die Sonderabfallbegleitscheine wird eine Gebühr von 8,– DM pro Abholung und Abfallschlüsselnummer erhoben.

### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

<u>Prozeß E-6</u>: Seit 1994 werden sowohl als Erstentwickler als auch als Farbentwickler Low-Rate-Entwickler eingesetzt.

<u>Prozeß C-41</u>: Seit 1992 wird als Entwickler ein Low-Rate-Entwickler eingesetzt. Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Entwickler aus den anderen Prozessen werden nicht durchgeführt.

### 7.3.4.1.2 Fixierbäder

Die Fixierbadabfälle stammen aus den Prozessen C-41, SW-Film und SW-Papier. Aus dem Prozeß E-6 fallen keine Fixierbadabfälle an, außer bei Störfällen, da der Fixierbadüberlauf komplett wiederaufbereitet wird (On-line-Entsilberung).

Die Zusammensetzung von Fixierbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Fixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es neben den hohen Konzentrationen an Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfitionen insbesondere durch den hohen Silberanteil, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitfähiges Niveau gesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei ca. 120 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt. Im vorliegenden Fall wird die Entsilberung daher als Teil der Entsorgung eingestuft. Aufgrund einer Entsilberung erfolgt also keine Befreiung von der Abgabe.

### Entsorgung der Fixierbäder

Aus dem Überlauf der Entwicklermaschine gelangen die verbrauchten Fixierbäder über eine Falleitung in den für silberhaltige Bäder vorgesehenen 1500-l-Auffangbehälter, der sich im Kellergeschoß befindet. Die Entsorgung erfolgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 07. Der Silbergehalt liegt zwischen 2 und 5 g/l. Die Silberrückvergütung beträgt 70 %.

Die verbrauchten Fotobäder werden vom Entsorger zweimal bis viermal pro Monat abgeholt. Über eine Saugleitung werden die Flüssigkeiten in einen Tankwagen gepumpt. Beim Entsorger werden die angenommenen Fixierbäder in Elektrolysegeräten entsilbert. Anschließend werden sie zusammen mit den Entwicklern und den sonstigen Bädern bei einem definierten pH-Wert vakuumdestilliert. Es wird eine Trennung von 15 % Restkonzentrat und 85 % Destillat erreicht. Das Destillat wird in eine Kläranlage eingeleitet, während das Konzentrat einer Hochdrucknaßoxidation zugeführt wird.

Die Kosten pro Liter Entwicklerlösung betragen –,90 DM. Das in den Fixierbädern enthaltene Silber wird rückvergütet (Rückvergütung nicht in den –,90 DM/l enthalten). Für die Sonderabfallbegleitscheine wird eine Gebühr von 8,– DM pro Abholung und Abfallschlüsselnummer erhoben.

### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

<u>Prozeß E-6</u>: Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und im Kreislauf geführt. Die elektrolytische Entsilberung des Fixierbades erfolgt on line (kontinuierlich). Stromstärke und Spannung werden vollautomatisch geregelt.

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Fixierbäder aus den anderen Prozessen werden nicht durchgeführt.

#### 7.3.4.1.3 Bleichbäder

Bleichbäder werden in den Prozessen E-6 und C-41 eingesetzt. Da die Bleichbäder aufgefrischt und im Kreislauf geführt werden, fallen außer bei Störfällen keine Bleichbadabfälle an. Die Entsorgung erfolgt in diesen Fällen unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

<u>Prozeß E-6</u> und <u>Prozeß C-41</u>: Die Bleichbäder werden mit Luft oxidiert, aufgefrischt und im Kreislauf geführt.

### 7.3.4.1.4 Bleichfixierbäder

Die Bleichfixierbadabfälle stammen aus den Prozessen R-3 und RA-4. Die Zusammensetzung von Bleichfixierbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Bleichfixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es durch das in ihm enthaltene, biologisch nicht abbaubare EDTA, außerdem durch die hohen Konzentrationen an Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfitionen sowie insbesondere durch den hohen Silberanteil, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitefähiges Niveau abgesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei etwa 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt. Im vorliegenden Fall wird die Entsilberung daher als Teil der Entsorgung eingestuft. Aufgrund einer Entsilberung erfolgt also keine Befreiung von der Abgabe.

# Entsorgung der Bleichfixierbäder

Die Entsorgung der Bleichfixierbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Fixierbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 07. Der Silbergehalt liegt zwischen 2 und 5 g/l. Die Silberrückvergütung beträgt 70%.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Es werden keine Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung der verbrauchten Bleichfixierbäder aus den Prozessen R-3 und RA-4 unternommen.

#### 7.3.4.1.5 Umkehrbäder

Die Umkehrbadabfälle stammen aus dem Prozeß E-6. Die Zusammensetzung von Umkehrbädern ist im Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Umkehrbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

### Entsorgung der Umkehrbäder

Die Entsorgung der Umkehrbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Es werden keine Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung der verbrauchten Umkehrbäder unternommen.

# 7.3.4.1.6 Vorbleichbäder

Die Vorbleichbadabfälle stammen aus dem Prozeß E-6. Verbrauchtes Vorbleichbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

#### Entsorgung der Vorbleichbäder

Die Entsorgung der Vorbleichbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

## Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Es werden keine Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung der verbrauchten Vorbleichbäder unternommen.

## 7.3.4.1.7 Stoppbäder

Die Stoppbadabfälle stammen aus dem Prozeß SW-Film. Die Zusammensetzung von Stoppbädern ist im Kap. 4.11 näher beschrieben. Stoppbäder haben keine eigene Sonderabfallschlüsselnummer. Aufgrund der Verunreinigungen mit verschleppten Entwicklersubstanzen sollten sie zusammen mit den Entwicklerbädern entsorgt werden.

# Entsorgung der Stoppbäder

Die Entsorgung der Stoppbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Es werden keine Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung der verbrauchten Stoppbäder unternommen.

# 7.3.4.2 Sonstige Abfälle

#### **7.3.4.2.1** Kunststoffe

Die Abfalldaten für die Kunststoffabfälle aus 1994 gehen aus der Tabelle 7.3-11 hervor. Die Daten wurden z. T. aus den Einkaufsdaten errechnet. Es konnten nur Daten von beiden Betriebsstätten gemeinsam ermittelt werden.

Abfallart	Menge pro Jahr	Herkunft	Entsorgung	Behältnis
Kanister diverse Größen	263 Stck.	Fotochemie	DSD	1,1-m <sup>3</sup> -Tonne
Cubitainerblasen 20 1	421 Stck.	Fotochemie	DSD	1,1-m <sup>3</sup> -Tonne
Rollfilmspulen Kleinbilddöschen Kleinbildpatronen	k. A.	Verpackung von Filmen	DSD	1,1-m <sup>3</sup> -Tonne
Diaboxen Diarähmchen	808 kg	Verbrauchs- material	zurück an Hersteller	1 Gitterpalette
Acetatfolie		Verbrauchs- material	zurück an Hersteller	5 Gitterpaletten
Filmreste	k. A.	Fotoausschuß	privater Verwerter	_

Tab. 7.3-11: Abfalldaten Kunststoffe

Wiederverwendbare Verbrauchsmaterialien wie Diaboxen und Diarähmchen sowie Acetatfolien werden zurück an den jeweiligen Hersteller gegeben. Recyclingfähige Kunststoffe werden getrennt von den übrigen Abfällen gesammelt und der DSD angedient. Filmabfälle werden vom Entsorger der Fotochemikalien entsorgt. Silberhaltige Filme werden an einen Edelmetallverwerter weitergegeben.

# 7.3.4.2.2 Papier und Pappe

Die Abfalldaten bezüglich Papier und Pappe sind in der Tabelle 7.3-12 zu sehen.

Abfallart	Menge pro Jahr	Herkunft	Entsorgung
Kartons	552 Stck. 323 Stck. 1 188 Stck.	Chemie Filme Fotopapier	Papiercontainer
Pappschachteln	349 Stck. 522 Stck.	Filme Fotopapier	Wiederverwendung als Verpackungsmaterial oder Papiercontainer
Fotopapier	k. A.	Fotoausschuß	Hausmüll

Tab. 7.3-12. Abfalldaten Papier und Pappe

Papier und Pappe werden bis auf die Fotopapierabfälle von den übrigen Abfallfraktionen getrennt gesammelt und der städtischen Papierverwertung angedient. Die Schachteln, in denen die Filme und das Fotopapier angeliefert worden sind, werden z. T. als Verpackungsmaterial wiederverwendet.

Weitere Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung dieser Abfälle werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

#### 7.3.4.2.3 Metalle

An Metallabfällen fallen Metalldosen an, in denen Filme angeliefert worden sind. Im Jahr 1994 handelte es sich um 323 Dosen, die der DSD angedient wurden.

Weitere Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung der Metalldosen werden bisher nicht unternommen und sind auch nicht geplant.

#### **7.3.4.3 Abwasser**

Die Zahlen in der Tabelle 7.3-13 beziehen sich auf das Jahr 1991, für das das Statistische Landesamt eine Erhebung über Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung im Bergbau und im verarbeitenden Gewerbe durchgeführt hat. Die Differenz zwischen Wasserverbrauch und Abwasseraufkommen ergibt sich daraus, daß ein Teil des Wassers zum Ansatz fotografischer Bäder eingesetzt wird und damit nicht als Abwasser eingeleitet, sondern als Abfall entsorgt wird.

	Menge in m <sup>3</sup>	Herkunft
Wasserverbrauch	477 3 802 4 279	Sanitär, Kantine Ansatz fotografischer Bäder, Waschwässer gesamt
Abwasseraufkommen	477 3 766 4 243	Sanitär, Kantine produktionsspezifische Abwässer gesamt

Tab. 7.3-13: Wasserverbrauch und Abwasseraufkommen

In der Tabelle 7.3-14 sind der Wasserverbrauch in den Jahren 1992 bis 1994 sowie die Wasser- und Abwassergebühren in den betreffenden Jahren aufgeführt.

	serverbra sseraufko in m³		(Wasse	pro m <sup>3</sup> r und Al usamme	owasser	Gesamtkosten pro Ja		lahr in DM	
1992	1993	1994	1992	1993	1994	1992	1993	1994	
4 876	4 780	5118	2,20	2,49	2,78	10 727,20	11 902,20	14 228,04	

Tab. 7.3-14: Wasserverbrauch und Gebühren 1992 bis 1994

# Zusammensetzung

Grundsätzlich kann das Abwasser alle Bestandteile der ins Abwasser eingeleiteten Bäder und der den Wässerungen vorgeschalteten Bäder enthalten. Wässerungen sind den in der Tabelle 7.3-15 aufgeführten Prozeßschritten nachgeschaltet:

Prozeß	E-6	R-3	C-41	RA-4	SW-Film	SW-Papier
vorgeschal- tetes Bad	Erstentwick- lerbad	Erstentwick- lerbad	Bleichbad	Bleich- fixierbad	Fixierbad	Fixierbad
Anzahl der Tanks	1	1	1	3	2	1
Wässerungs- verfahren	einfach	einfach	einfach	Gegenstrom- kaskade	Gegenstrom- kaskade	einfach
vorgeschal- tetes Bad	Bleichbad	Farbentwick- lerbad	Fixierbad	_	_	_
Anzahl der Tanks	2	1	1	_	=	_
Wässerungs- verfahren	Gegenstrom- kaskade	einfach	einfach	_	-	_
vorgeschal- tetes Bad	Fixierbad	Bleich- fixierbad		_	_	_
Anzahl der Tanks	2	2		_	_	
Wässerungs- verfahren	Gegenstrom- kaskade	Gegenstrom- kaskade	_	_	-	_

Tab. 7.3-15: Wässerungen der Einzelprozesse

Die folgenden Bäder werden ins Abwasser eingeleitet:

- Schlußbad, Prozeß E-6
- Stabilisierbad, Prozeß C-41
- Schlußbad, Prozeß SW-Film

Die Zusammensetzungen der den Wässerungen vorgeschalteten Bäder und der ins Abwasser eingeleiteten Bäder werden in Kap. 411 näher beschrieben.

# Abwasserbehandlung

Das Abwasser wird unbehandelt in die Kanalisation eingeleitet.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Folgende Maßnahmen zur Verringerung der Abwasserbelastung werden bereits durchgeführt:

<u>Prozeß E-6</u>: Das Fixierbad wird kontinuierlich entsilbert (On-line-Entsilberung), wodurch die Verschleppung des Silbers ins Abwasser gering gehalten wird. Zusätzlich wird das Fixierbad als zweistufige Gegenstromkaskade geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Abwasser ebenfalls verringert wird.

Prozeß R-3: Das Bleichfixierbad wird als zweistufige Gegenstromkaskade geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Abwasser verringert wird.

Folgende Maßnahmen zur Verminderung der Abwassermenge werden bereits durchgeführt:

<u>Prozeß E-6</u>: Die Wässerungen zwischen Bleichbad und Fixierbad sowie zwischen Fixierbad und Schlußbad werden als zweistufige Gegenstromkaskaden geführt. Es wird eine Wassersparschaltung (Seltromat) eingesetzt, d. h. der Waschwasserzulauf erfolgt je nach dem Verschmutzungsgrad.

<u>Prozeß R-3</u>: Die Schlußwässerung und die Zwischenwässerung werden als zweistufige Gegenstromkaskade durchgeführt. Es läuft nur dann Waschwasser zu, wenn sich fotografisches Material in den Wässerungstanks befindet.

Prozeß C-41: Es läuft nur Waschwasser zu, wenn sich fotografisches Material in den Wässerungstanks befindet.

Prozeß RA-4: Die Schlußwässerung wird als dreistufige Gegenstromkaskade betrieben. Es wird eine Wassersparschaltung (Seltromat) eingesetzt, d. h. der Waschwasserzulauf erfolgt je nach dem Verschmutzungsgrad.

<u>Prozeß SW-Film</u>: Der Waschwasserzulauf wird als zweistufige Gegenstromkaskade betrieben. Es läuft nur dann Waschwasser zu, wenn sich fotografisches Material in den Wässerungstanks befindet.

Prozeß SW-Papier: Es läuft nur dann Waschwasser zu, wenn sich fotografisches Material in den Wässerungstanks befindet.

## 7.3.5 VVV-Maßnahmen

Die im Anhang 53 der "Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)" gemachten Vorgaben zur getrennten Erfassung von Bädern sowie Maßnahmen zur Reduzierung von Badverschleppungen sind im Betrieb C erfüllt.

# 7.3.5.1 Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der verbrauchten Fotobäder

# 7.3.5.1.1 Internes Recycling des Fixierers aus dem Prozeß C-41

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.3)

In einer On-line<sup>20</sup>-Fixierbadentsilberungs- bzw. -recyclinganlage (vgl. Kapitel 5.3.3) wird im wesentlichen die Standzeit des Fixierbades durch geeignete Maßnahmen verlängert. Hierzu ist es in einem ersten Schritt erforderlich, den Silbergehalt auf einem niedrigen Niveau zu halten. Da sich im Fixierbad naturgemäß Silber anreichert, wird die Konzentration durch eine Elektrolyse auf 0,3 bis 1 g Ag pro Liter gesenkt. Bei modernen Geräten wird die dabei verwendete Stromstärke über silbersensitive Meßelektroden oder über die Flächenbelastung gesteuert. Um Verunreinigungen aus dem Fixierbad zu entfernen, werden Filter eingesetzt, deren Funktionstüchtigkeit über Druckdifferenzsensoren überwacht wird.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Kompaktanlagen werden von zahlreichen Herstellern vertrieben und z.B. über Wartungsverträge betreut. Einige Hersteller bieten die Möglichkeit der regelmäßigen Überwachung der Silberemissionen aus der Gesamtanlage, was gleichzeitig eine Effizienzprüfung der Arbeitsweise ihres Gerätes darstellt. Nachteilig ist allerdings, daß bei der Prozeßführung darauf zu achten ist, daß keine Stromstärken erreicht werden, die zu einer Silbersulfidausscheidung führen.

# Vermeidungspotential

Laut den Angaben verschiedener Hersteller sind Einsparungen bis zu 75 % des Fixierbadverbrauchs möglich. Die Entsorgung des verbrauchten Fixierers aus dem C-41-Prozeß entfällt größtenteils, bis auf einen kleinen Anteil, der als Überlauf entsorgt werden muß. Durch die ständige Entsilberung wird der Silbergehalt im Fixierbad gering gehalten, was zu verminderten Verschleppungen ins Waschwasser führt.

#### Wirtschaftlichkeit

#### Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kostenbetrachtung erfolgt auf der Basis von Angaben des Herstellers der On-line-Entsilberungsgeräte. Die Tabellen 7.3-16 und 7.3-17 zeigen die Fixierbadkosten für den Prozeß C-41 mit und ohne Wiederaufbereitung in einem separaten On-line-Entsilberungsgerät. Es wird ein Fixiererverbrauch von 1 200 l/a zugrundegelegt. Als zu entsorgende Restmenge bei der Fixierbadaufbereitung werden 15 % der Einsatzmenge angesetzt.

<sup>20</sup> On line: Bearbeitung einer Teilmenge des Bades innerhalb des Betriebes direkt in einer Anlage (anlagenintern) oder in einem zusätzlichen Gerät.

	Einzelposten	Gesamtkosten (1 200 l)
Einkauf Neuchemie	-,80 DM/l	960,- DM
Entsorgung (zu entsorgen sind ca. 1 100 l)	-,90 DM/l	990,- DM
Sonderabfallabgabe	-,20 DM/l	220,- DM
Gesamtkosten ohne Recycling	1,90 DM/l	2 170,- DM

Tab. 7.3-16: Fixierbadkosten C-41 ohne Recycling

	Einzelposten	Gesamtkosten pro Jahr
Investitionskosten	6 900,– DM	
Abschreibung in 5 Jahren		1 380,- DM
Zinsen (8 %/Jahr)	(0,5 × 6 900 DM × 8 %)	276,- DM
Einkauf Neuchemie bei 75 % Einsparung	-,80 DM/l	240,- DM
Entsorgung (Restmenge 15 % = 180 1)	-,90 DM/l	162,- DM
Sonderabfallabgabe	-,20 DM/l	36,- DM
Gesamtkosten mit Recycling		2 094,- DM
Amortisationszeit*		3,98 Jahre

<sup>\*</sup>Berechnung vgl. Tab. 7.2-25

Tab. 7.3-17: Fixierbadkosten C-41 mit Recycling

Jährlichen Fixierbadkosten im Prozeß C-41 von 2170 DM ohne Fixiererrecycling stehen 2094 DM mit Fixiererrecycling gegenüber. Das bedeutet, daß sich die Anschaffung einer On-line-Entsilberungsanlage während des Abschreibungszeitraumes von 5 Jahren amortisiert. Danach beträgt die jährliche Einsparung bei gleichbleibendem Filmdurchsatz etwa 1700 DM.

# 7.3.5.1.2 Betriebsexterne Wiederaufbereitung des Farbentwicklers aus dem Prozeß RA-4

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.4)

Die gesammelten Entwicklerüberläufe, die üblicherweise als Sonderabfall entsorgt werden, können extern zur Wiederverwendung (vgl. Kap. 5.4) aufgearbeitet werden. Dazu müssen sie getrennt von den anderen Bädern gesammelt werden. Beim Verwerter durchläuft der Entwickler einen Filter, einen Ionentauscher und nochmal einen Filter. Anschließend werden nach einer Analyse die verbrauchten Chemikalien ergänzt. Das in seiner Zusammensetzung dem Neuansatz gleichwertige Entwicklerbad wird dem Anwender zur Wiederverwendung zurückgebracht.

# Entwicklungstand, technische Machbarkeit

Die externe Aufbereitung verbrauchter fotografischer Bäder aus dem RA-4-Prozeß wurde seit mehreren Jahren erprobt und gilt heute als ausgereift und kann damit – auch nach Meinung von Fotochemieherstellern – zum Stand der Technik gezählt werden. Angeboten wird die gesamte Prozeßchemie. Die Regeneratlösung wird gebrauchsfertig angeliefert.

# <u>Verwertung</u>spotential

Das Verwertungspotential liegt (theoretisch) bei 100 % wenn man die Verschleppungsverluste, die mit dem Waschwasser in das Abwasser gelangen, nicht berücksichtigt.

Da es sich um ein Kreislaufsystem handelt, entfällt auch der für die Verpackung der Frischchemie anfallende Kunststoff- und Papierabfall. Dies entspricht in etwa der Hälfte des gesamten Aufkommens an Verpackungsabfall aus dem Betrieb der Entwicklermaschine.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Der Kostenvergleich (siehe Tabelle 7.3-18) erfolgt auf Basis von Informationen des Verwerters für die Recyclingchemie sowie der Preise eines namhaften Herstellers von Fotochemikalien für die Frischchemie (jeweils gebrauchsfertige Lösung).

Farbentwickler	Recycling	Neuchemie	
Einkaufspreis (DM/l Farbentwickler)	3,37	3,80	
Restmenge (%)	66%	66 %	
Rückvergütung (bei Rückgabe des vorh. Entw.) (DM/l)	1,00	_	
Rückvergütung (DM/1 Ursprungsmenge)	0,66	_	
Verarbeitungskosten (Entsorgung) (DM/l)	_	1,15	
Verarbeitungskosten (DM/I Ursprungsmenge)	_	0,76	
Einkaufspreis (DM/l Ursprungsmenge)	2,71	4,56	
Kostenvorteil (DM/l) für Recyclingchemie	1,	85	
Kostenvorteil (DM/1 000 l Jahresmenge) pro Jahr	1 850,-		

Tab. 7.3-18: Wirtschaftlichkeit des Entwicklerrecyclings beim RA-4-Prozeß

# 7.3.5.1.3 Betriebsexterne Wiederaufbereitung des Bleichfixierbades aus dem Prozeß RA-4

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.4)

Die gesammelten Bleichfixierbadüberläufe, die üblicherweise als Sonderabfall entsorgt werden, können extern zur Wiederverwendung aufgearbeitet werden (vgl. Kap. 5.4). Dazu müssen sie getrennt von den anderen Bädern gesammelt werden. Beim Verwerter

wird der Bleichfixierer zunächst entsilbert. Nach der Entsilberung werden auf der Basis einer quantitativen Analyse Frischchemikalien zugegeben. Das in seiner Zusammensetzung dem Neuansatz gleichwertige Bleichfixierbad wird dem Anwender zur Wiederverwendung zurückgebracht.

# Entwicklungstand, technische Machbarkeit

Die externe Aufbereitung verbrauchter fotografischer Bäder aus dem RA-4-Prozeß wurde seit mehreren Jahren erprobt und gilt heute als ausgereift und kann damit – auch nach Meinung von Fotochemieherstellern – zum Stand der Technik gezählt werden. Angeboten wird die gesamte Prozeßchemie. Die Regeneratlösungen werden gebrauchsfertig angeliefert.

# Verwertungspotential

Das Verwertungspotential liegt (theoretisch) bei 100 % wenn man die Verschleppungsverluste, die mit dem Waschwasser in das Abwasser gelangen, nicht berücksichtigt.

Da es sich um ein Kreislaufsystem handelt, entfällt auch der für die Verpackung der Frischehemie anfallende Kunststoff- und Papierabfall. Dies entspricht in etwa der Hälfte des gesamten Aufkommens an Verpackungsabfall aus dem Betrieb der Entwicklermaschine.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Der Kostenvergleich (siehe Tabelle 7.3-19) erfolgt auf Basis von Informationen des Verwerters für die Recyclingchemie sowie der Preise eines namhaften Herstellers von Fotochemikalien für die Frischchemie (jeweils gebrauchsfertige Lösung).

Bleichfixierer	Recycling	Neuchemie
Einkaufspreis (DM/l)	4,27	4,20
Restmenge (%)	90%	90 %
Rückvergütung (bei Rückg. des vorh. Bleichfixierbades) (DM/l)	1,00	_
Rückvergütung (DM/l Ursprungsmenge)	0,90	_
Verarbeitungskosten (Entsorgung) (DM/l)	_	1,20
Verarbeitungskosten (DM/l Ursprungsmenge)	_	1,08
Einkaufspreis (DM/l Ursprungsmenge)	3,37	5,28
ostenvorteil (DM/l) für Recyclingchemie 1,91		,91
Kostenvorteil (DM/900 l Jahresmenge) pro Jahr	17	19,–

Tab. 7.3-19: Wirtschaftlichkeit des Bleichfixierbadrecyclings beim RA-4-Prozeß

Die Silberrückvergütung für das Silber aus dem Bleichfixierbad ist bei beiden Varianten gleich.

# 7.3.5.1.4 Internes Recycling des Fixierers aus dem Prozeß SW-Film

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.3)

Die Maßnahme ist dieselbe, die bereits unter 7.3.5.1.1 beschrieben worden ist.

# Vermeidungspotential

Die Entsorgung des verbrauchten Fixierers aus dem SW-Film entfällt größtenteils, bis auf einen kleinen Anteil, der als Überlauf entsorgt werden muß. Des weiteren kann der Verbrauch an frischem Fixierbad für diesen Prozeß um bis zu 75 % gesenkt werden. Durch die ständige Entsilberung wird der Silbergehalt im Fixierbad gering gehalten, was zu verminderten Verschleppungen ins Waschwasser führt.

## Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kostenbetrachtung erfolgt auf der Basis von Angaben des Herstellers der On-line-Entsilberungsgeräte. Die Tabellen 7.3-20 und 7.3-21 zeigen die Fixierbadkosten für den SW-Film mit und ohne Wiederaufbereitung in einem separaten On-line-Entsilberungsgerät. Es wird ein Fixiererverbrauch von 200 l/a zugrundegelegt. Als zu entsorgende Restmenge bei der Fixierbadaufbereitung werden 15 % der Einsatzmenge angesetzt.

	Einzelposten	Gesamtkosten (200 l)
Einkauf Neuchemie	-,80 DM/l	160,- DM
Entsorgung (zu entsorgende Menge 180 l)	-,90 DM/l	162,- DM
Sonderabfallabgabe	-,20 DM/l	36,- DM
Gesamtkosten ohne Recycling	1,90 DM/l	358,- DM

Tab. 7.3-20: Fixierbadkosten SW-Film ohne Recycling

	Einzelposten	Gesamtkosten pro Jahr
Investitionskosten	6 900,- DM	
Abschreibung in 5 Jahren		1 380,- DM
Zinsen (8 %/Jahr)	$(0.5 \times 6900 \text{ DM} \times 8\%)$	276,- DM
Einkauf Neuchemie bei 75 % Einsparung	-,80 DM/l	40,- DM
Entsorgung (Restmenge 15 % = 30 l)	-,90 DM/1	27,- DM
Sonderabfallabgabe	-,20 DM/l	6,- DM
Gesamtkosten mit Recycling		1729,- DM
Amortisationszeit*		> 5 Jahre

<sup>\*</sup> Berechnung vgl. Tab. 7.2-25

Tab. 7.3-21: Fixierbadkosten SW-Film mit Recycling

Jährlichen Fixierbadkosten im Prozeß SW-Film von 340 DM ohne Fixiererrecycling stehen 1729 DM mit Fixiererrecycling gegenüber. Das bedeutet, daß der Betrieb C während des Abschreibungszeitraumes von 5 Jahren mit zusätzlichen Kosten von etwa 1400 DM pro Jahr belastet wäre.

# 7.3.5.2 Maßnahmen zur Vermeidung, Verwertung oder Verminderung der sonstigen Abfälle

Weitere Maßnahmen zur Vermeidung, Verwertung oder Verminderung der sonstigen Abfälle als die bisher schon durchgeführten werden nicht vorgeschlagen.

# 7.3.5.3 Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung des Abwassers

#### 7.3.5.3.1 Umbau der Wässerung des Prozesses R-3

#### Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.8)

Die Maßnahme sieht vor, die Wässerung in der Entwicklungsmaschine so umzubauen, daß der Überlauf aus der Schlußbadkaskade in den Zulauf der Zwischenwässerung zwischen Farbentwickler und Bleichfixierbad geleitet wird.

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Die technische Machbarkeit ist gegeben. Es muß nur der Überlauf der Schlußwässerung mit dem Zulauf der Zwischenwässerung verbunden werden.

#### Vermeidungspotential

Bei einer Wässerungsrate in der Zwischenwässerung von 1 1/m² und einem Papierdurchsatz von 2 400 m² ergibt sich ein Vermeidungspotential von 2,4 m³ pro Jahr.

#### Wirtschaftlichkeit

Die Investitions- und Arbeitskosten für die Durchführung dieser Maßnahme liegen schätzungsweise bei 800–1000 DM. Betriebskosten fallen nicht an. Die Einsparung durch verringerte Wasser- und Abwasserkosten liegt bei etwa 5 DM. Die Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahme ist also nicht gegeben.

# 7.3.5.3.2 Umbau der Wässerung des Prozesses C-41

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.8)

Die Maßnahme sieht vor, die Wässerung in der Entwicklungsmaschine so umzubauen, daß der Überlauf aus der Schlußbadkaskade in den Zulauf der Zwischenwässerung zwischen Bleichbad und Fixierbad geleitet wird.

#### Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Die technische Machbarkeit ist gegeben. Es muß nur der Überlauf der Schlußwässerung mit dem Zulauf der Zwischenwässerung verbunden werden. In vergleichbaren Betrieben wird diese Maßnahme bereits durchgeführt.

# **Vermeidungspotential**

Über das Vermeidungspotential können keine genauen Angaben gemacht werden. Es dürfte in der gleichen Größenordnung liegen wie das unter Kap. 7.3.5.2.1 beschriebene.

#### Wirtschaftlichkeit

Die Investitions- und Arbeitskosten für die Durchführung dieser Maßnahme liegen schätzungsweise bei 800–1000 DM. Betriebskosten fallen nicht an. Die Einsparung durch verringerte Wasser- und Abwasserkosten dürfte bei etwa 5 DM liegen. Die Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahme ist also nicht gegeben.

# 7.3.6 Handlungsempfehlungen

Darstellung der im wirtschaftlich vertretbaren Rahmen umzusetzenden Maßnahmen:

Nr.	siehe auch Kapitel	Maßnahme	Vorteile	Kosten	Umsetzungs- zeitraum
1	5.3.3	Internes Fixierbad- recycling (C-41)	Einsparung von 75 % des Fixierers	Investition von 6 900 DM, 5 Jahre Abschreibung, dann Einsparung von ca. 1 700 DM/a	l Jahr
2a	5.8	Umbau der Wässerung des Prozesses R-3	Verringerung des Wasserverbrauchs	800–1000 DM	6 Monate
2b	5.8	Umbau der Wässerung des Prozesses C-41	Verringerung des Wasserverbrauchs	800-1000 DM	6 Monate
3a	5.4	Externes Recycling des Entwicklers aus RA-4	Vermeidung des Abfalls aus RA-4, erheblich reduzierter Ankauf von Neuchemie	ca. 1 800 DM Kosten- vorteil pro Jahr (keine Zusatzinvesti- tion erforderlich)	umsetzbar ab Verbrauch der bisherigen Produkte
3b	5.4	Externes Recycling des Bleichfixierers aus RA-4	Vermeidung des Abfalls aus RA-4, erheblich reduzierter Ankauf von Neuchemie	ca. 1700 DM Kosten- vorteil pro Jahr (keine Zusatzinvesti- tion erforderlich)	umsetzbar ab Verbrauch der bisherigen Produkte
4	5.3.3	Internes Fixierbad- recycling (SW-Film)	Einsparung von 75 % des Fixierers	Zusatzkosten ca. 1 400 DM/a	1 Jahr

Tab. 7.3-22: Gemeinsame Darstellung der VVV-Maßnahmen

- Zu den Maßnahmen 1 und 4 ist anzumerken, daß ein externes Recycling grundsätzlich möglich ist. Aus Gründen der Betriebssicherheit zieht der Betrieb C aber ein internes Recycling vor, auch wenn dies mit höheren Kosten verbunden ist.
- Mit den Maßnahmen 2a und 2b ist der Betrieb trotz der damit verbundenen Kosten einverstanden.

# 7.4 Betrieb D (Großfinisher)

# 7.4.1 Allgemeines

Der Betrieb D ist ein Großfinishing-Betrieb, d.h., es werden jährlich weit über 30 000 m² Film und Papier entwickelt. Zusätzlich werden etwa 60 Minilabs betreut. Geräte, Materialien und z. T. auch Personal werden gestellt und die Minilabs werden beliefert und entsorgt.

Es handelt sich bei Betrieb D um einen typischen Finishing-Betrieb, d.h., es werden ausschließlich, aber in großem Maßstab Filme, Vergrößerungen auf Papier und Dias entwickelt. Die Aufträge werden für Kaufhausketten und Einzelhänder bearbeitet. Der Kundenkreis setzt sich zu 90 % aus Amateuren und zu 10 % aus Profis zusammen. Die meiste Arbeit fällt während der Haupturlaubssaison im Sommer an.

Im Betrieb D werden die Prozesse E-6, R-3, C-41, RA-4, SW-Film und SW-Papier durchgeführt. Diese Prozesse sind im Kap. 4 ausführlich beschrieben.

## 7.4.1.1 Installierte und genutzte Kapazität

Im Vergleich zu den Fachlabors ist die Maschinenauslastung bei einem Großfinisher sehr hoch. Sie beträgt im Jahresdurchschnitt 60 bis 70 %. An Spitzentagen werden über 55 000 Aufträge bearbeitet. Es wird im Zweischichtbetrieb 6 Tage pro Woche gearbeitet. Bei Schichtbeginn werden die Maschinen morgens angeschaltet und dann nach einer einstündigen Anlaufzeit bis zu 18 Stunden kontinuierlich mit Filmen bzw. Papier beschickt. In der Tabelle 7.4-1 sind die Maschinenarbeitszeiten der einzelnen Prozesse aufgeführt.

Prozeß	Anzahl der Maschinen	Betriebstage pro Woche	Betriebsstunden pro Tag
E-6	2 Durchlaufmaschinen 1 Hängemaschine	6	10
R-3	1 Leaderbandmaschine	5	12
C-41	3 Durchlaufmaschinen 1 Hängemaschine	6	bis zu 18
RA-4	3 Leaderbandmaschinen <sup>21</sup> 7 Minilabs	6	18
SW-Film	1 Durchlaufmaschine 1 Hängemaschine	5	8
SW-Papier	Leaderbandmaschine     Walzentransportmaschine	5	8

Tab. 7.4-1: Betriebszeiten der Entwicklermaschinen

<sup>21</sup> Eine Leaderbandmaschine ist eine Maschine, in der das Papier mit einem Zugband ("leader belt") durch die Bäder transportiert wird.

Tabelle 7.4-2 gibt den Film- und Papierdurchsatz der Entwicklungsprozesse für die Jahre 1992 bis 1994 wieder.

Prozeß	Film- und Papierdurchsatz in m <sup>2</sup>						
	1992	1993	1994				
E-6	56 376 (Film)	54 376 (Film)	56 981 (Film)				
R-3	162 014 (Papier)	181 665 (Papier)	200 804 (Papier)				
C-41	174 186 (Film)	176 907 (Film)	184 642 (Film)				
RA-4	1 611 462 (Papier)	1 698 952 (Papier)	1 782 076 (Papier)				
SW-Film	5712 (Film)	5 782 (Film)	7 825 (Film)				
SW-Papier	50 793 (Papier)	49 231 (Papier)	51 336 (Papier)				
Summe	2 060 543	2 166 913	2 283 664				

Tab. 7.4-2: Papier- und Filmdurchsatz 1992 bis 1994

# 7.4.1.2 Betriebsgröße

Insgesamt sind im Betrieb D etwa 300 Leute beschäftigt.

## 7.4.1.3 Räumliche Situation

Der Betrieb befindet sich in einer großen Stadt in Baden-Württemberg.

## 7.4.2 Verfahren

# 7.4.2.1 Allgemeine Daten

Da der Betrieb D über insgesamt 22 Entwicklungsmaschinen verfügt, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Maschinen verzichtet. Für das Einzelgutachten dieses Betriebs waren diese Daten nicht von Belang.

#### 7.4.2.2 Prozeß E-6

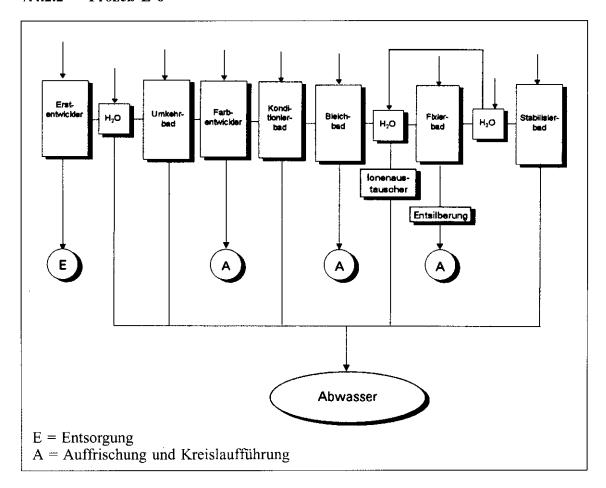


Abb. 7.4-1: Prozeßfließbild E-6, Betrieb D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß E-6 ist in der Abbildung 7.4-1 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Farbentwickler und Bleichbad werden aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und ebenfalls im Kreislauf geführt.
- Der Erstentwickler wird entsorgt.
- Die Wässerungen, das Umkehrbad, das Konditionierbad und das Schlußbad werden als Abwasser eingeleitet.

Die Wiederaufbereitung des Farbentwicklers erfolgt chargenweise, wobei zuerst in einem Ionenaustauscher das Bromid abgetrennt wird. Anschließend erfolgt eine Analyse des Gehalts an Bromid, Farbentwicklersubstanz und Sulfit und die fehlenden Einzelchemikalien werden in einer vollautomatischen Dosieranlage<sup>22</sup> zugesetzt. 95 % des Entwicklerüberlaufs werden wiederaufbereitet, 5 % werden entsorgt.

Das Bleichbad wird durch Zudosierung von Neuchemikalien in einer Dosieranlage aufbereitet. 70 % des Bleichbadüberlaufs werden wiederaufbereitet, 30 % werden entsorgt.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> In der Dosieranlage (Investitionskosten ca. 1 000 000 DM) wird die Regenerierung aller Bäder vorgenommen.

Die Entsilberung und Auffrischung des Fixierbades erfolgt chargenweise. Die Fixierbäder aus allen vier Farbprozessen (E-6, R-3, C-41, RA-4) werden **gemeinsam** aufbereitet. Dazu werden sie zuerst in einer Elektrolyscanlage entsilbert. Anschließend werden die Neuchemikalien in der vollautomatischen Dosieranlage zugesetzt. Über 99 % des Fixierbadüberlaufs werden aufbereitet (pro 1 werden 4 ml entsorgt).

Die im folgenden aufgeführten Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

- Bei den Durchlaufmaschinen werden Vakuumabstreifer eingesetzt, d.h. wenn der Film das Bad verläßt, wird er abgesaugt, und die überschüssige Flüssigkeit gelangt über die Vakuumabstreifer zurück ins Bad. Durch diese Maßnahme konnte die Abwasserbelastung um 80 % gesenkt werden.
- Die Wässerungen erfolgen in drei- oder vierstufigen Gegenstromkaskaden, wobei der Überlauf des Stabilisierbades in die Wässerung zwischen Bleichbad und Fixierbad geleitet wird. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.
- Die Fixierbäder werden als zweistufige Gegenstromkaskaden geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser erheblich verringert wird. Die Silbergehalte der beiden Fixierbadsegmente sind 7 g/l (1. Bad) und 1 g/l (2. Bad).

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfungen des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-3 zu entnehmen.

	Erstent- wickler	Umkehr- bad	Farbent- wickler	Konditio- nierbad	Bleich- bad	Fixier- bad	Schluß- bad	
Badvolumen (1)	450	150	450	150	450	300	75	
Standzeit		unbekannt						
Badaufbereitung	nein	nein	ja	nein	ja	ja	nein	
Badtemperatur (°C)	38	35	38	35	38	38	Raum- temperatur	
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	527 23	_	527 23	-	527 25	527 07	-	

Tab. 7.4-3: Betriebsdaten Prozeß E-6

#### 7.4.2.3 Prozeß R-3

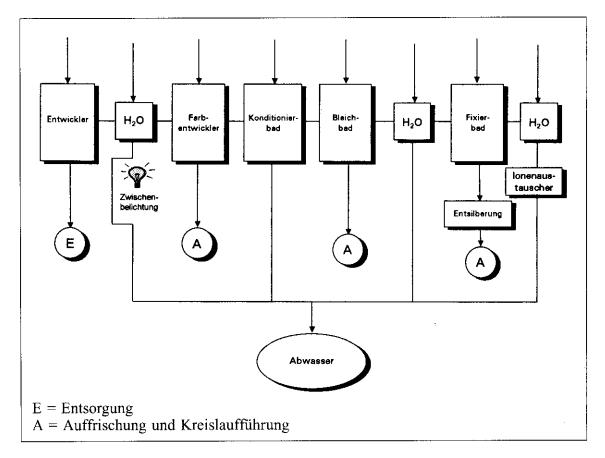


Abb. 7.4-2: Prozeßfließbild R-3, Betrieh D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß R-3 ist in der Abbildung 7.4-2 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Farbentwickler und Bleichbad werden aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und ebenfalls im Kreislauf geführt.
- Das Erstentwicklerbad wird entsorgt.
- Die Wässerungen und das Konditionierbad werden als Abwasser eingeleitet.

Die Wiederaufbereitung des Farbentwicklers erfolgt chargenweise, wobei zuerst in einem Ionenaustauscher das Bromid abgetrennt wird. Anschließend erfolgt eine Analyse des Gehalts an Bromid, Farbentwicklersubstanz und Sulfit, und die fehlenden Einzelchemikalien werden in der vollautomatischen Dosieranlage zugesetzt. 80 % des Entwicklerüberlaufs werden wiederaufbereitet, 20 % werden entsorgt.

Das Bleichbad wird durch Zudosierung von Neuchemikalien in einer Dosieranlage aufbereitet. 90 % des Bleichbadüberlaufs werden wiederaufbereitet, 10 % werden entsorgt. Die Entsilberung und Auffrischung des Fixierbades erfolgt chargenweise, gemeinsam mit den Fixierbädern aus E-6, C-41 und RA-4.

Die im folgenden aufgeführten Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

• Die Wässerungen erfolgen in drei- bis vierstufigen Gegenstromkaskaden. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfung des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-4 zu entnehmen.

	Erst- entwickler	Farb- entwickler	Konditio- nierbad	Bleich- bad	Fixier- bad
Menge pro Ansatz (l)	600	600	600	600	600
Badvolumen (1)	330	660	200	560	330
Standzeit		<u></u>	unbekannt	-	L ,
Badaufbereitung	nein	ja	nein	ja	ja
Badtemperatur (°C)	36	38	Raum- temperatur	38	38
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	527 23	527 23	_	527 25	527 07

Tab. 7.4-4: Betriebsdaten Prozeß R-3

#### 7.4.2.4 Prozeß C-41

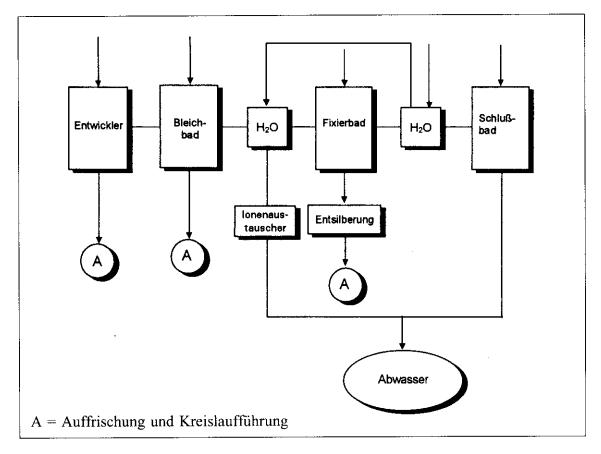


Abb. 7.4-3: Prozeßfließbild C-41, Betrieb D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß C-41 ist in der Abbildung 7.4-3 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Das Entwicklerbad und das Bleichbad werden aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und ebenfalls im Kreislauf geführt.
- Die Wässerungen und das Schlußbad werden als Abwasser eingeleitet.

Die Wiederaufbereitung des Entwicklers erfolgt chargenweise, wobei zuerst in einem Ionenaustauscher das Bromid abgetrennt wird. Anschließend erfolgt eine Analyse des Gehalts an Bromid, Farbentwicklersubstanz und Sulfit, und die fehlenden Einzelchemikalien werden in der vollautomatischen Dosieranlage zugesetzt. Der gesamte Badüberlauf (100%) wird aufbereitet. Es fallen keine Entwicklerabfälle zur Entsorgung aus C-41 an (Ausnahme: Störfälle).

Das Bleichbad wird durch Zudosierung von Neuchemikalien in einer Dosieranlage aufbereitet. 95 % des Bleichbadüberlaufs werden wiederaufbereitet, 5 % werden entsorgt.

Die Entsilberung und Auffrischung des Fixierbades erfolgt ebenfalls chargenweise, gemeinsam mit den Fixierbädern aus den Prozessen E-6, R-3 und RA-4.

Die im folgenden aufgeführten Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

 Bei den Durchlaufmaschinen werden Vakuumabstreifer eingesetzt, d.h., wenn der Film das Bad verläßt, wird er abgesaugt, und die überschüssige Flüssigkeit gelangt über Abstreifer zurück ins Bad. Durch diese Maßnahme konnte die Abwasserbelastung um 80% gesenkt werden.

- Die Wässerungen erfolgen in Gegenstromkaskaden (Schlußwässerung 5 bis 6 Stufen, Zwischenwässerung 2 bis 3 Stufen), wobei der Überlauf der Schlußwässerung in die Wässerung zwischen Bleichbad und Fixierbad geleitet wird. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.
- Die Fixierbäder werden als dreistufige Gegenstromkaskaden geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser erheblich verringert wird. Die Silbergehalte der drei Fixierbadsegmente sind 7 g/l (1. Bad), 2 g/l (2. Bad) und 0,3 g/l (3. Bad).

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfung des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-5 zu entnehmen.

	Entwickler	Bleichbad	Fixierbad	Schlußbad
Menge pro Ansatz (l)	600	600		600
Badvolumen (l)	300	450	450	150
Standzeit		unbe	kannt	
Badaufbereitung	ja	ja	ja	nein
Badtemperatur (°C)	38	38	38	Raumtem- peratur
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	527 23 (nur bei Störfällen)	527 25	527 07	_

Tab. 7.4-5: Betriebsdaten Prozeß C-41

#### 7.4.2.5 Prozeß RA-4

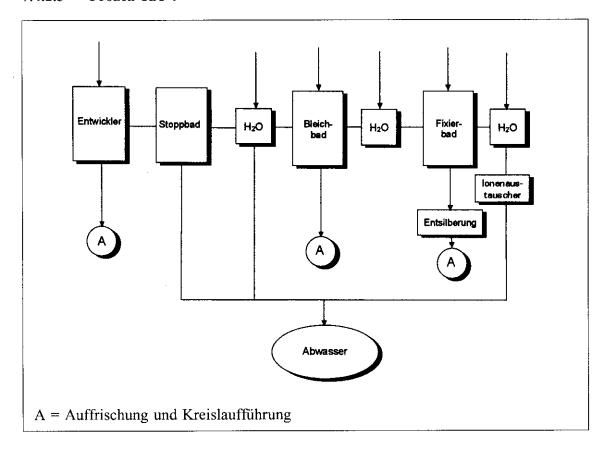


Abb. 7.4-4: Prozeßfließbild RA-4, Betrieb D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß RA-4 ist in der Abbildung 7.4-4 wiedergegeben<sup>23</sup>. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Farbentwickler und Bleichbad werden aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und ebenfalls im Kreislauf geführt.
- Die Wässerungen und das Stoppbad werden als Abwasser eingeleitet.

Die Wiederaufbereitung des Entwicklers erfolgt chargenweise. Der Entwicklerüberlauf wird zur Reinigung über ein Adsorberharz geleitet. Anschließend wird Neuchemie durch eine automatische Dosieranlage zugesetzt. Der gesamte Überlauf wird aufbereitet, d. h. es fällt hier kein Entwicklerabfall an (Ausnahme: Störfall).

Das Bleichbad wird durch Zudosierung von Neuchemikalien in einer Dosieranlage aufbereitet. 90 % des Bleichbadüberlaufs werden wiederaufbereitet, 10 % werden entsorgt. Die Entsilberung und Auffrischung des Fixierbades erfolgt chargenweise, gemeinsam mit den Fixierbädern aus den Prozessen E-6, R-3 und C-41.

Die folgenden Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

• Die Wässerungen erfolgen in drei- bis vierstufigen Gegenstromkaskaden. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.

<sup>23</sup> Die Abbildung gilt für die Leaderbandmaschinen. Die Minilabs arbeiten nicht mit getrenntem Bleich- und Fixierbad, wie in der Abbildung dargestellt, sondern mit Bleichfixierbädern. Der Überlauf dieser Bleichfixierbäder wird nicht wiederaufbereitet, sondern zu 100 % entsorgt.

• Die Fixierbäder werden als zweistufige Gegenstromkaskaden geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser erheblich verringert wird. Die Silbergehalte der beiden Fixierbadsegmente sind 3 g/l (1. Bad) und 0,3 g/l (2. Bad).

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfung des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-6 zu entnehmen.

	Entwickler	Stoppbad	Bleichbad	Fixierbad
Menge pro Ansatz (1)	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Badvolumen (1)	860	430	1 720	860
Standzeit		unbe	kannt	
Badaufbereitung	ja	nein	ja	ja
Badtemperatur (°C)	38	33	33	33
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	527 23	_	527 25	527 07

Tab. 7.4-6: Betriebsdaten Prozeß RA-4

## 7.4.2.6 Prozeß Schwarzweißfilm

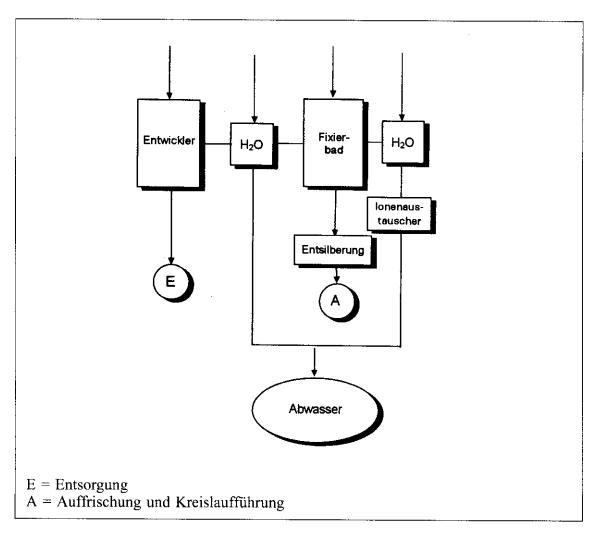


Abb. 7.4-5: Prozeßfließbild Schwarzweißfilm, Betrieb D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß Schwarzweißfilm ist in der Abbildung 7.4-5 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Der Entwickler wird entsorgt.
- Die Wässerungen werden als Abwasser eingeleitet.

Die Auffrischung des Fixierbades erfolgt chargenweise, gemeinsam mit dem Fixierbad aus dem Prozeß SW-Papier. Dazu werden die Fixierbäder zuerst in einer Elektrolyseanlage entsilbert. Anschließend werden die Neuchemikalien in der vollautomatischen Dosieranlage zugesetzt. Über 99 % des Fixierbadüberlaufs werden aufbereitet (pro 1 werden 4 ml entsorgt).

Die im folgenden aufgeführten Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

- Bei den Durchlaufmaschinen werden Vakuumabstreifer eingesetzt, d.h., wenn der Film das Bad verläßt, wird er abgesaugt, und die überschüssige Flüssigkeit gelangt über Abstreifer zurück ins Bad. Durch diese Maßnahme konnte die Abwasserbelastung um 80 % gesenkt werden.
- Die Wässerungen erfolgen in drei- bis vierstufigen Gegenstromkaskaden. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.
- Die Fixierbäder werden als zweistufige Gegenstromkaskaden geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser erheblich verringert wird. Die Silbergehalte der beiden Fixierbadsegmente sind 8 g/l (1. Bad) und unter 2 g/l (2. Bad).

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfung des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-7 zu entnehmen.

	Entwickler	Fixierbad	
Menge pro Ansatz (l)	200 1	k. A.	
Badvolumen (l)	300	300	
Standzeit	unbekannt		
Badaufbereitung	nein	ja	
Badtemperatur (°C)	20	20	
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	5527 23	527 07	

Tab. 7.4-7: Betriebsdaten Prozeß SW-Film

#### 7.4.2.7 Prozeß Schwarzweißpapier

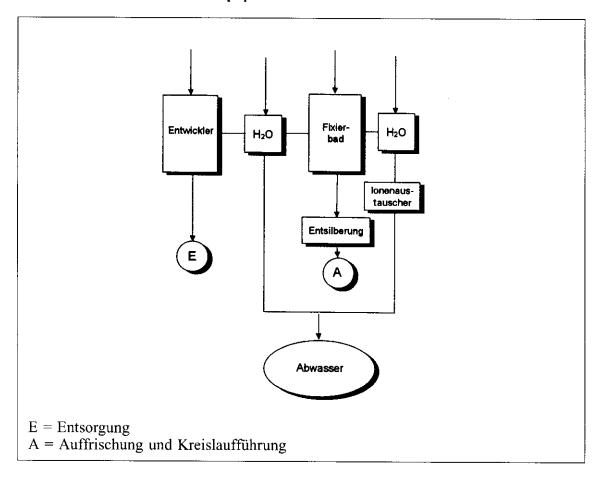


Abb. 7.4-6: Prozeßfließbild Schwarzweißpapier, Betrieb D

Das Prozeßfließbild für den Prozeß Schwarzweißpapier ist in der Abbildung 7.4-6 wiedergegeben. Folgende Besonderheiten gehen aus dem Fließbild hervor:

- Das Fixierbad wird entsilbert, aufgefrischt und im Kreislauf geführt.
- Der Entwickler wird entsorgt.
- Die Wässerungen werden als Abwasser eingeleitet.

Die Auffrischung des Fixierbades erfolgt chargenweise gemeinsam mit dem Fixierbad aus dem Prozeß SW-Film.

Die im folgenden aufgeführten Besonderheiten gehen nicht aus dem Fließbild hervor:

- Die Wässerungen erfolgen in drei- bis vierstufigen Gegenstromkaskaden. Vor dem Einleiten in die Kanalisation werden die silberhaltigen Wässerungen über einen Ionenaustauscher entsilbert und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.
- Die Fixierbäder werden als zweistufige Gegenstromkaskaden geführt, wodurch die Verschleppung des Silbers ins Waschwasser erheblich verringert wird. Die Silbergehalte der beiden Fixierbadsegmente sind 5 g/l (1. Bad) und 1 g/l (2. Bad).

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch densitometrische Prüfung des Prozesses (2 pro Schicht und Maschine) und über Badanalysen beim Auffrischen. Weitere Prozeßdaten sind der Tabelle 7.4-8 zu entnehmen.

	Entwickler	Fixierbad
Menge pro Ansatz (l)	300	k. A.
Badvolumen (l)	400	400
Standzeit	unbel	kannt
Badaufbereitung	nein	ja
Badtemperatur (°C)	30	30
entsorgt als Abfall mit AbfallschlNr.	527 23	527 07

Tab. 7.4-8: Betriebsdaten Prozeß SW-Papier

## 7.4.3 Einsatzstoffe

In der Tabelle 7.4-9 sind die Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse aufgelistet. Es handelt sich dabei i.a. um Konzentrate, die noch mit Wasser auf das Zwei- bis Fünffache zu Arbeitslösungen verdünnt werden. Einige Fotobäder setzen sich aus mehreren Einzelkomponenten zusammen. In diesem Fall sind in der Tabelle die Einzelkomponenten aufgeführt.

Produkt/	Menge pro Jahr			Verpackung/	Prozeß	
Einsatzzweck	1992	1993	1994	Gebindegröße/ Zustand		
Fixierbad	40 400 1	41 800 1	45 600 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	alle	
Erstentwickler	38 600 1	46 800 1	38 000 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	E-6	
Umkehrbad	5 400 1	5 400 1	4 800 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	E-6	
Farbentwickler	2 520 1	840 1	1 050 1	Faß 210 l, flüssiges Konzentrat	E-6	
Farbentwickler	2 100 1	1 680 1	23101	Faß 210 I, flüssiges Konzentrat	E-6, R-3	
Farbentwickler	_	600 1	360 1	10 1	E-6	
Konditionierbad	49 140 1	10 500 1	14 070 1	Faß 210 l, flüssiges Konzentrat	E-6, R-3	
Bleichbad	7 200 1	8 000 1	8 800 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	E-6	
Stabilisierbad	800 1	1 800 1	2 200 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	E-6, C-41	
Erstentwickler	9 240 1	9 870 1	10 500 1	Faß 210 l, flüssiges Konzentrat	R-3	
Farbentwickler A	2 100 1	1 680 1	2 730 1	Faß 210 l, flüssiges Konzentrat	R-3	
Farbentwickler B	1 050 1	1 470 1	2 520 1	Faß 210 I, flüssiges Konzentrat	R-3	
Bleichbad	8 600 1	14 400 1	26 000 1	Faß 200 I, flüssiges Konzentrat	R-3, C-41	
Kalkschutz zur Farbentwickler- aufbereitung	_	_	24 1	11	R-3	
Entwickler A		1 200 1	1 800 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	C-41	
Entwickler B		1 600 1	6 400 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	C-41	
Entwickler C		2 400 1	5 400 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	C-41	
Entwickler A	8 200 1	8 400 1	8 000 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	RA-4	
Entwickler B	4 000 1	7 400 1	7 200 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	RA-4	
Entwickler C	7 800 1	11 000 1	10 400 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	RA-4	
Bleichbad	25 600 1	25 000 1	15 000 1	Faß 200 l, flüssiges Konzentrat	RA-4	
Bleichfixierbad für Minilabs	4 320 1	4 320 1	4 3 2 0 1	Kanister, flüssiges Konzentrat	RA-4	
Entwickler	4 800 1	4 800 1	2 400 1	Pulver	SW-Film	
Entwickler	9 120 1	2 160 1	2 880 I	Kanister 2 × 5 I, flüssiges Konzentrat	SW-Papier	
Kaliumbicarbonat	1 500 kg	900 kg	7 500 kg	25 kg, Pulver	Hilfsmittel	
Gewerbesalz	10 200 kg	19 200 kg	23 400 kg	50 kg, Pulver	Hilfsmittel	
Essigsäure	16 071 kg	23 760 kg	14 789 kg	Faß 800 kg, flüssig	Hilfsmittel	
Parmetol	600 kg	1 440 kg	1 320 kg	Kanister 10 kg, flüssig	Hilfsmittel	

Tab. 7.4-9: Einsatzstoffe für die fotografischen Prozesse

#### 7.4.4 Abfallaufkommen

#### 7.4.4.1 Verbrauchte Fotobäder

Die Bäder werden in Kunststofftanks gesammelt, die in Auffangwannen stehen. Es stehen insgesamt 9 Tanks mit Volumina zwischen 1 000 und 2 000 1 zur Verfügung. Die Sammlung erfolgt sortenrein. Die Mengen der in den Jahren 1992 bis 1994 entsorgten Bäder sind der Tabelle 7.4-10 zu entnehmen. Für 1992 und 1993 konnten nur noch die Gesamtmengen ermittelt werden. Die Entsorgung erfolgte einmal wöchentlich. Der Entsorgungspreis betrug 1,05 DM/l. Die Entsorgungskosten sind der Tabelle ebenfalls zu entnehmen. Nicht enthalten sind Begleitscheinkosten und Silberrückvergütungen.

Bad	entsorgt un- ter Abfall-		Menge in I		behälter und DM	
	schlüssel- Nr.	1992	1993	1994	-kapazität	(nur 1994)
Entwickler	527 23			190 000	5 Tanks zu insgesamt 7 000 1	199 500,—
Bleichbäder	527 07			37 500	2 Tanks zu je 1 000 1	39 375,-
Bleich- fixierbäder	527 07			5 000	1 Tank zu 1 000 1	5 250,-
Fixierbäder	527 07			50 000	1 Tank zu 2 000 1	52 500,-
Summe		240 000	275 000	282 500	9 Tanks zu insgesamt 12 000 l	296 625,-

Tab. 7.4-10: Abfallaufkommen und -kosten, Fotobäder

Seit Februar 1996 wird die Entsorgung von einem anderen Entsorger übernommen. Die Kosten betragen nun nur noch –,40 DM pro l. Hochgerechnet mit den Abfallmengen von 1994 ergeben sich daraus jährliche Entsorgungskosten von 113 000 DM. Das in den Fixier- und Bleichfixierbädern enthaltene Silber wird zu 100 % rückvergütet.

#### 7.4.4.1.1 Entwicklerbäder

Die Entwicklerabfälle bestehen zu 90 % aus Schwarzweißentwickler und zu 10 % aus Farbentwickler. Sie stammen aus den folgenden Prozessen:

- E-6 100 % des Erstentwicklerüberlaufs, 5 % des Farbentwicklerüberlaufs
- R-3 100 % des Erstentwicklerüberlaufs, 20 % des Farbentwicklerüberlaufs
- SW-Film 100 % des Schwarzweißentwicklerüberlaufs
- SW-Papier 100 % des Schwarzweißentwicklerüberlaufs

Aus den Prozessen C-41 und RA-4 entstehen keine Entwicklerabfälle, d. h., 100 % des Entwicklerüberlaufs aus diesen Prozessen wird wieder aufgefrischt und im Kreislauf geführt.

Die Zusammensetzung von Entwicklerbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Entwicklerbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es im wesentlichen durch den hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen (12 000 mg/l) und durch den relativ hohen CSB-Wert von ca. 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

## Entsorgung des Entwicklers

Aus den Überläufen der Entwicklermaschinen gelangen die Entwicklerteilströme, die nicht wiederaufbereitet werden, über eine Falleitung in einen der dafür vorgesehenen Tanks im Keller. Die Entsorgung erfolgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 23.

Die verbrauchten Fotobäder wurden bis Anfang 1996 etwa einmal pro Woche vom damaligen Entsorger abgeholt. Dort wurden sie in einer chemisch-physikalischen Behandlungsanlage in einem mehrstufigen Verfahren (anodische Oxidation, Ozonoxidation) oxidiert und anschließend eingeleitet. Die Kosten betrugen 1,05 DM pro 1.

Seit Februar 1996 wird die Entsorgung von einem anderen Entsorger übernommen. Die Bäder werden einer Naßoxidation unterzogen. Die Kosten betragen –,40 DM pro 1.

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Sämtliche Farbentwickler werden soweit wie möglich im Kreislauf geführt. Daraus resultierend entstehen aus den Prozessen C-41 und RA-4 bei störungsfreiem Betrieb überhaupt keine Entwicklerabfälle. Die Farbentwicklerabfälle aus den Prozessen E-6 und R-3 konnten durch die Aufbereitung um 95 % bzw. 80 % vermindert werden.

Maßnahmen zur Wiederaufbereitung der Erstentwickler (E-6, R-3) und der Schwarzweißentwickler (SW-Film, SW-Papier) werden nicht durchgeführt. Als Erstentwickler im Prozeß E-6 wird ein Low-Rate-Entwickler eingesetzt.

# 7.4.4.1.2 Fixierbäder

Aus allen Prozessen fallen Fixierbadabfälle an, und zwar 4 ml pro 1 Fixierbadüberlauf. Das bedeutet, daß über 99 % des Fixierbadüberlaufs wiederaufbereitet werden.

Die Zusammensetzung von Fixierbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Fixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es neben den hohen Konzentrationen an Thiosulfat, Sulfat- und Sulfitionen insbesondere durch den hohen Silberanteil, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitfähiges Niveau gesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei ca. 120 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt.

Das in den Fixierbädern enthaltene Silber wird zu 100 % rückvergütet. Bei einem Silbergehalt von durchschnittlich 1,6 g/l und einem Silberpreis von 230 DM/kg ergibt sich eine Rückvergütung von 0,37 DM/l, d. h. der Entsorgungspreis übersteigt knapp die Rückvergütung. Im vorliegenden Fall wird die Entsilberung daher als Teil der Entsorgung eingestuft. Aufgrund einer Entsilberung erfolgt also keine Befreiung von der Abgabe.

#### Entsorgung der Fixierbäder

Die Entsorgung der Fixierbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 07.

## Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Sämtliche Fixierbäder werden bis auf 4 ml/l Überlauf im Kreislauf geführt. Dadurch konnte das Abfallaufkommen durch Fixierbäder um weit über 90 % vermindert werden.

#### 7.4.4.1.3 Bleichbäder

Die Bleichbadabfälle stammen aus den folgenden Prozessen:

- E-6 30 % des Bleichbadüberlaufs
- R-3 10 % des Bleichbadüberlaufs
- C-41 5 % des Bleichbadüberlaufs
- RA-4 10% des Bleichbadüberlaufs

Die Zusammensetzung von Bleichbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Bleichbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall (sonstige Konzentrate und Halbkonzentrate) eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es insbesondere durch die in ihm enthaltenen Komplexbildner EDTA oder PDTA, die nicht biologisch abbaubar sind.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

## Entsorgung der Bleichbäder

Die Entsorgung der Bleichbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 25.

#### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Sämtliche Bleichbäder werden soweit wie möglich im Kreislauf geführt. Die Bleichbadabfälle konnten dadurch um die folgenden Anteile vermindert werden:

- E-6 70%
- R-3 90%
- C-41 95%
- RA-4 90%

#### 7.4.4.1.4 Bleichfixierbäder

Bleichfixierbadabfälle entstehen ausschließlich im Prozeß RA-4 in den Minilabs.

Die Zusammensetzung von Bleichfixierbädern ist in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Verbrauchtes Bleichfixierbad ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es durch das in ihm enthaltene, biologisch nicht abbaubare EDTA oder PDTA, außerdem durch die hohen Konzentrationen an Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfitionen sowie durch den hohen Silberanteil, der nur durch wenige Entsilberungsverfahren auf ein einleitefähiges Niveau abgesenkt werden kann. Der CSB-Wert liegt bei etwa 100 000 mg/l.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe gehört es zur Kategorie 2.

Die Entsilberung wird in Baden-Württemberg nur dann als Verwertungsverfahren eingestuft, wenn der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber die Entsorgungskosten übersteigt.

Das in den Bleichfixierbädern enthaltene Silber wird zu 100 % rückvergütet. Bei einem Silbergehalt von durchschnittlich 2 g/l und einem Silberpreis von 230 DM/kg ergibt sich eine Rückvergütung von 0,46 DM/l, d.h., die Rückvergütung übersteigt den Entsorgungspreis. Die Behandlung der Bleichfixierbäder könnte daher u.U. vom Land Baden-Württemberg als Verwertung anerkannt werden.

# Entsorgung der Bleichfixierbäder

Die Entsorgung der Bleichfixierbäder erfolgt auf dieselbe Art und Weise und zu denselben Kosten wie die der Entwicklerbäder unter der Abfallschlüsselnummer 527 07.

#### Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Es werden Bleichfixierbäder mit besonders niedrigen Regenerierraten eingesetzt. Die jetzige Regenerierrate beträgt 54 ml/m² (sonst: 215 ml/m²).

# 7.4.4.2 Sonstige Abfälle

Weitere beim Betrieb D anfallende Abfälle und deren Entsorgung sind der Tabelle 7.4-11 zu entnehmen. Soweit bekannt, sind auch Mengen, Kosten und Erlöse aufgeführt.

Abfallart	Material	Menge pro Jahr	Lager- behälter	Entsorgung/ Verwertung	Gebühren/Erlöse
Kleinbildfilm- dosen	Kunststoff	ca. 200 m <sup>3</sup>		DSD	kostenlos
Filmanschnitt	Kunststoff, Silber	ca. 5 t	Gitterboxen	Degussa	
Fotopapier	Kunststoff, Papier			Wertstoffcontainer, Fa. Pfleiderer	
Kartonagen	Papier, Pappe	24–30 t	Preß- container	Altpapierrecycler	Vergütungserlös 24,– DM/100 kg
Blechpatronen	Weißblech		Container	Schrotthändler	Gebühr 80,- DM/t
sonstige Kunst- stoffabfälle	Kunststoff			DSD	kostenlos
Ionenaustau- scherharze aus Waschwasser- entsilberung	Kunstharze, Silber			Degussa	

Tab. 7.4-11: Abfallaufkommen und -kosten, sonstige Abfälle

# Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Der Betrieb D führt bereits einige VVV-Maßnahmen zur Vermeidung von Verpackungsabfällen (Kunststoff und Papier/Pappe) durch. Beispielsweise werden die Chemikalien nicht mehr, wie früher, in 20-l-Cubitainern angeliefert, sondern in 200-l-Mehrweg-Fässern. Das Fotopapier wird nicht mehr in Kartons, sondern auf Paletten angeliefert, die an den Lieferanten zurückgegeben werden.

Die noch anfallenden Verpackungsabfälle werden soweit wie möglich einer Verwertung zugeführt.

#### 7.4.4.3 Abwasser

In der Tabelle 7.4-12 sind der Wasserverbrauch und das Abwasseraufkommen sowie die Wasser- und Abwassergebühren für 1994 und 1995 angegeben. Für 1992 und 1993 konnte der Betrieb D keine Angaben machen.

		DM pro m <sup>3</sup> Abwasser	Gesamtkosten pro Jal in DM		
1994	1995	1994	1995	1994	1995
38 581	48 588	2,78 + 2,95	3,15 + 3,26	221 069,13	311 449,08

Tab. 7.4-12: Wasserverbrauch und Gebühren 1994 und 1995

# Zusammensetzung

Grundsätzlich kann das Abwasser alle Bestandteile der ins Abwasser eingeleiteten Bäder und der den Wässerungen vorgeschalteten Bäder enthalten. Wässerungen sind den in der Tabelle 7.4-13 aufgeführten Prozeßschritten nachgeschaltet:

Prozeß	E-6	R-3	C-41	RA-4	SW-Film	SW-Papier
vorgeschaltetes Bad	Erstent- wicklerbad	Erstent- wicklerbad	Bleichbad	Stoppbad	Entwickler- bad	Entwickler- bad
Anzahl Tanks	3–4	3–4	2–3	3–4	3–4	3–4
Wässerung	Kaskade	Kaskade	Kaskade*	Kaskade	Kaskade	Kaskade
vorgeschaltetes Bad	Bleichbad	Bleichbad	Fixierbad	Fixierbad	Fixierbad	Fixierbad
Anzahl Tanks	3–4	3–4	56	3–4	3–4	3–4
Wässerung	Kaskade*	Kaskade	Kaskade*	Kaskade	Kaskade	Kaskade
vorgeschaltetes Bad	Fixierbad	Fixierbad	-	-	_	_
Anzahl Tanks	3–4	3–4	-		***	_
Wässerung	Kaskade*	Kaskade	700	_	_	_

<sup>\*</sup> Der Überlauf aus der Schlußwässerung wird in die Wässerung vor dem Fixierbad geleitet

Tab. 7.4-13: Wässerungen der Einzelprozesse

Die folgenden Bäder werden ins Abwasser eingeleitet:

Umkehrbad Prozeß E-6

• Konditionierbad Prozeß E-6

• Schlußbad Prozeß E-6

• Konditionierbad Prozeß R-3

• Schlußbad Prozeß C-41

• Stoppbad Prozeß RA-4<sup>24</sup>

Die Zusammensetzung der den Wässerungen vorgeschalteten Prozeßbäder und der ins Abwasser eingeleiteten Bäder sind in Kap. 4.11 näher beschrieben.

Die Schlußwässerungen enthalten verschlepptes Silber. Die Silberfrachten einiger Prozesse sind von Betrieb D bestimmt worden. Sie betragen:

• C-41 15 mg/m<sup>2</sup> (dreistufige Fixierbadkaskade)

• RA-4 35–45 mg/m<sup>2</sup> (zweistufige Fixierbadkaskade)

• E-6 45 mg/m<sup>2</sup> (zweistufige Fixierbadkaskade)

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Das Stoppbad wird vor dem Einleiten mit Natronlauge neutralisiert.

Des weiteren wird das Eluat aus der Regenerierung der Ionentauscher, die zur Entwickleraufbereitung eingesetzt werden, eingeleitet. Die Regenerierung erfolgt mit NaCl- und KHCO<sub>3</sub>-Lösung. Neben diesen Stoffen enthält das Eluat Bromid aus den Entwicklern.

In der wasserrechtlichen Genehmigung zum Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage sind die folgenden Abwassergrenzwerte festgesetzt worden:

•	Temperatur	max. 35 °C
•	pH-Wert	6,0-9,5
•	absetzbare Stoffe	1 ml/l nach 0,5 h Absetzzeit
•	Sulfit einschl. Thiosulfat	50 mg/l
•	Sulfid	10 mg/l
•	Silber	1,0 mg/l
•	Cyanid (leicht freisetzbar)	0,2 mg/l
•	Nitrit (berechnet als N)	10 mg/l
•	Phenol	100 mg/l
•	Cadmium	l mg/l
•	Chrom (gesamt)	2 mg/l
•	Chrom (VI)	0,5 mg/l
•	Eisen (gesamt)	10 mg/l
•	Aluminium	10 mg/l
•	Zink	5 mg/l
•	Quecksilber	0.05  mg/l
•	Kupfer	2 mg/l
•	Sulfat	400 mg/l

Eine Abschätzung des Abwasseraufkommens der Einzelprozesse kann über die Wässerungsraten der wichtigsten Prozesse (RA-4, C-41, E-6, R-3) getroffen werden. Die Abschätzung für 1994 ist in der Tabelle 7.4-14 zu sehen.

Prozeß	Produktion bzw. Betriebszeit	Wässerung Nr.	Wässerungs- rate	Wasser- verbrauch in m <sup>3</sup>	Summe in m <sup>3</sup>
E-6	374 400 min*	1 2+3	7,5 l/min 7,5 l/min	2 808 2 808	5 616
R-3	200 804 m <sup>2</sup>	1 2 3	5 l/m <sup>2</sup> 5 l/m <sup>2</sup> 5 l/m <sup>2</sup>	1 004 1 004 1 004	3 012
C-41	5 163 137 m Film**	1+2	1 080 ml/m	5 576	5 576
RA-4	1 247 453 m <sup>2</sup> ***	1 2 3	2,15 l/m <sup>2</sup> 2,15 l/m <sup>2</sup> 2,15 l/m <sup>2</sup>	2 682 2 682 2 682	8 046
	2	2,15 l/m <sup>2</sup>	2 682		
Summe in m <sup>3</sup>			1		22 250

<sup>\*</sup> Berechnungsgrundlage: 2 Maschinen arbeiten 52 Wochen/Jahr, 6 Tage/Woche und 10 Stunden/Tag

Tab. 7.4-14: Abschätzung des Wasserverbrauchs der Prozesse E-6, R-3, C-41 und RA-4 (1994)

Der restliche Wasserverbrauch bzw. das restliche Abwasseraufkommen verteilt sich auf die Minilabs aus dem Prozeß RA-4 und die Prozesse SW-Film und SW-Papier, des weiteren auf die Sanitärabwässer aus dem Büro- und Kantinenbereich.

#### Abwasserbeseitigung

Der Betrieb D verfügt über eine Abwasserbehandlungsanlage, in der die den Fixierbädern nachgeschalteten Wässerungen (dazu gehören auch die Zwischenwässerungen aus den Prozessen E-6 und C-41, in die jeweils der Überlauf der Schlußwässerung geleitet wird) über einen Ionenaustauscher entsilbert werden. Anschließend wird das in ihnen enthaltene Thiosulfat mit Wasserstoffperoxid oxidiert, um den CSB-Wert zu verringern. Danach werden die so behandelten Waschwässer mit den anderen Waschwässern vermischt und in die Kanalisation eingeleitet.

Die Ionentauscher aus der Waschwasserentsilberung werden mit NaCl-Lösung regeneriert. Diese wird anschließend elektrolytisch entsilbert und zur Regeneration wiederverwendet.

## Bereits durchgeführte oder geplante VVV-Maßnahmen

Bei Betrieb D werden bereits zahlreiche Maßnahmen zur Verminderung des Abwassers bzw. der Abwasserbelastung durchgeführt. Diese sind im folgenden aufgelistet:

In den Prozessen E-6, RA-4, SW-Film und SW-Papier sind die Fixierbäder als zweistufige Kaskade geschaltet, im Prozeß C-41 sogar als dreistufige Kaskade. Dadurch wird die Verschleppung von Silber ins Abwasser erheblich verringert. Bis Ende 1996 sollen alle zweistufigen Fixierbadkaskaden zu dreistufigen umgebaut werden.<sup>25</sup>

<sup>\*\*</sup> Berechnungsgrundlage: Produktion 1994 184 642 m², Fläche eines Films 540 cm², Länge eines Films 1,51 m

<sup>\*\*\*</sup> Es wird nur das in den Leaderbandmaschinen entwickelte Material betrachtet, das etwa 70 % der Menge aus RA-4 ausmacht.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Es wird erwartet, dadurch die Vorgaben des Anhangs 53 auch ohne Waschwasserentsilberungsanlage erfüllen zu können.

- Alle Durchlaufmaschinen aus den Prozessen E-6, C-41 und SW-Film sind mit Vakuumabstreifern versehen, wodurch die Badverschleppungen ins Abwasser vermindert werden.
- Einsparungen im Wasserverbrauch werden dadurch erzielt, daß alle Wässerungen als mehrstufige Gegenstromkaskaden ausgelegt sind.
- Auch der Betrieb einer eigenen Abwasserbehandlungsanlage ist als Maßnahme zur Verringerung der Abwasserbelastung zu sehen.

Vor einigen Jahren wurde die Möglichkeit einer Kreislaufführung der Wässerungen geprüft. Eine Aufbereitung der Wässerungen mittels Ionentauscher führte schnell zur Veralgung der Ionentauscher. Außerdem war diese Maßnahme nicht Iohnend, da bei der Regeneration der Ionentauscher große Mengen an Eluat anfielen, die ins Abwasser eingeleitet werden mußten.

Eine Kreislaufführung mit einer Umkehrosmoseanlage wurde ebenfalls geprüft. Nur 60 % des Waschwassers konnte mit dieser Methode wiederverwendet werden. Die restlichen 40 % waren so stark verschmutzt, daß sie nicht mehr eingeleitet werden durften, sondern entsorgt werden mußten. Dazu kamen Investitionskosten in Höhe von 700 000 DM, so daß diese Methode aus wirtschaftlichen Gründen verworfen wurde.

#### 7.4.5 VVV-Maßnahmen

Die im Anhang 53 der "Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift – Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)" gemachten Vorgaben zur getrennten Erfassung von Bädern sowie Maßnahmen zur Reduzierung von Badverschleppungen sind im Betrieb D erfüllt.

# 7.4.5.1 Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Abfälle aus fotochemischen Bädern

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Entwicklerabfälle, Fixierbadabfälle und Bleichbadabfälle werden nicht vorgeschlagen. Das Potential zur Vermeidung von Farbentwicklerabfällen wird von Betrieb D bereits durch die betriebsinterne Kreislaufführung voll ausgeschöpft.

Verfahren zur Wiederaufbereitung von Schwarzweißentwicklern bzw. Erstentwicklern gibt es zur Zeit nicht.

Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung der Bleichfixierbadabfälle werden ebenfalls nicht vorgeschlagen. Das zur Zeit verwendete Produkt kann zwar nicht wiederaufbereitet werden, ermöglicht aber eine extrem niedrige Regenerierrate, so daß die Abfallmenge auch durch Verwendung eines anderen, recyclingfähigen Bleichfixierbades nicht verringert werden kann.

# 7.4.5.2 Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung oder Verwertung des Abwassers

# 7.4.5.2.1 Einbau einer Wässerungskaskade, Prozeß RA-4

# Beschreibung der Maßnahme (vgl. Kap. 5.8)

Die Maßnahme sieht vor, die Wässerungen in den Leaderbandmaschinen des Prozesses RA-4 so umzubauen, daß der Überlauf aus dem Schlußbad in den Zulauf der Zwischenwässerung zwischen Bleichbad und Fixierbad geleitet wird (vgl. auch Kap. 5.8).

# Entwicklungsstand, technische Machbarkeit

Die technische Machbarkeit ist gegeben. An den Maschinen der Prozesse E-6 und C-41 wird die Maßnahme bereits durchgeführt.

# Vermeidungspotential

Da an den Entwicklungsmaschinen bisher noch keine Wasseruhren angebracht sind, können keine genauen Angaben über das Vermeidungspotential gemacht werden. Die eingesparte Wassermenge dürfte in etwa der für die Zwischenwässerung benötigten Wassermenge entsprechen.

Unter der Annahme, daß etwa 70 % des im Prozeß RA-4 verarbeiteten Materials, das sind 1,247 Mio. m², in den Leaderbandmaschinen entwickelt wird und bei einer Wässerungsrate von 2,15 l/m² ergibt sich eine eingesparte Wassermenge von etwa 2680 m³ pro Jahr.

#### Wirtschaftlichkeit

# Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Für die Maßnahme fallen keine oder nur geringe Investitionskosten an. Für die Durchführung der zur Umsetzung der Maßnahme notwendigen Versuche und für die Umbauten an den Maschinen entstehen zusätzliche Personalkosten. Es ergibt sich ein einmaliger finanzieller Aufwand zwischen 1 100 und 1 200 DM pro Maschine, das sind insgesamt 3 300 bis 3 600 DM. Demgegenüber können pro Jahr etwa 17 000 DM an Wasserund Abwassergebühren eingespart werden. Die Wirtschaftlichkeit der Maßnahme ist also gegeben.

# 7.4.6 Handlungsempfehlungen

Nr.	siehe auch Kapitel	Maßnahme	Vorteile	Kosten	Um- setzungs- zeitraum
1	5.8	Umbau der Wässerung des Prozesses RA-4	Verminderter Wasserverbrauch, verminderte Abwassermenge	Investitionskosten 3 300 bis 3 600 DM, Einsparung von ca. 17 000 DM/a	6 Monate

# Tab. 7.4-15: Darstellung der VVV-Maßnahmen

• Der Umsetzungszeitraum beträgt 6 Monate, da erst nach der Hauptsaison, die im September zu Ende geht, genügend Zeit für die Umbauten der Maschinen zur Verfügung steht.

# 7.5 Betrieb E (Entsorger)

# 7.5.1 Allgemeines

Der Betrieb E sammelt, lagert und behandelt verbrauchte Fotobäder und gibt sie dann zur Entsorgung weiter. In der Firma sind acht Leute beschäftigt.

Das Einzugsgebiet des Betriebes ist Baden-Württemberg. Der Kundenkreis umfaßt etwa 3 500 Kunden, davon sind etwa 75 % aus dem medizinischen und 25 % aus dem gewerblichen Bereich. Bei den Kunden aus dem medizinischen Bereich handelt es sich um

- eine Universitätsklinik (Badmenge 200 000 1/a)
- ca. 20 bis 30 Krankenhäuser (Badmengen je Krankenhaus ca. 200 l/a)
- ärztliche Großpraxen (Badmengen durchschnittlich 1 000 1/a, bis maximal 8 000 1/a)
- Zahnarztpraxen (Badmengen je Praxis 60 1/a).

Die Kunden aus dem gewerblichen Bereich sind Druckereien, Fotolabore, Minilabs, Reproanstalten und einige Großfirmen, die über eigene Fotolabore verfügen.

Die in der Tabelle 7.5-1 aufgeführten Arten von fotochemischen Bäder werden eingesammelt und/oder behandelt.

Abfall/Reststoff	Abfallschlüssel-Nr.
Fixierbäder	527 07
Bleichfixierbäder	527 07
Entwicklerbäder	527 23
Druckplattenentwickler	527 23 527 25
Bleichbäder	527 25
Copyproof <sup>26</sup>	527 25
Stabilisatorbäder	527 25

Tab. 7.5-1: Eingesammelte fotochemische Bäder

Kleine Badmengen werden in 20-l-Gebinden eingesammelt, die den Kunden gegen eine Pfandgebühr zur Verfügung gestellt werden. Größere Badmengen werden mit Kleinlastwagen transportiert, auf denen jeweils zwei 1 000-l-Tanks installiert sind, in die die Bäder gepumpt werden. Die Bäder werden sortenrein gesammelt.

Im Falle von silberhaltigen Bädern wird direkt beim Kunden eine repräsentative Probe gezogen, die vom Kunden und vom Betrieb E gegengezeichnet wird. Die Probe wird in einer vorbereiteten und adressierten Verpackung zur Post gebracht. Sie wird an einen vereidigten Sachverständigen geschickt, der den Silbergehalt mittels ICP (inductively coupled Plasma) ermittelt. Das Silber wird dem Kunden ab einem Silbergehalt von 1 g/l zu 70 % rückvergütet.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Copyproofverfahren: Entwicklung von Kopiervorlagen z. B. auf Folienbasis (Sofort-Reproprozeß). Mit "Copyproof" sind hier die dabei entstehenden Entwickler- und Bleichbadabfälle gemeint.

Neben der Einsammlung und Behandlung von verbrauchten Fotobädern werden als weitere Dienstleistungen die in der Tabelle 7.5-2 aufgeführten Abfälle und Reststoffe eingesammelt und teilweise auch behandelt.

Abfall/Reststoff	Inhaltsstoffe	Behandlung
Amalgamabscheiderinhalte Amalgamstopfreste Zähne mit Amalgamfüllung Fingersiebe	25 % Silber 50 % Quecksilber	Weitergabe an Edelmetall- verwerter, dort Abtrennung des Silbers und des Quecksilbers Fingersiebe werden gewaschen und zum halben Neupreis wie- derverkauft
Röntgenfilme Negativfilme	ca. 8 kg Silber/t	Weitergabe an Edelmetallver- werter, dort Veraschung und Silberrückgewinnung
Aluminiumdruckplatten (Offsetdruck)	Aluminium	Weitergabe an Aluminiumhütte, dort Aluminiumrückgewinnung
Elektrolytsilber aus Kreislaufanlagen	94–96% Silber	Weitergabe an Edelmetallverwerter, dort Silberrückgewinnung
Bleifolien (Zahnärzte)	Blei	Weitergabe an Schrotthändler
Kunststoffbehälter (Verpackungen)	Kunststoffe	Weitergabe an Kunststoffrecycler

Tab. 7.5-2: Weitere Dienstleistungen

# 7.5.1.1 Installierte und genutzte Kapazität

Zu den Einzelmengen der verarbeiteten Fotobäder möchte der Betrieb E keine Angaben machen. Insgesamt werden pro Jahr zwischen 1 500 und 2 000 m³ verbrauchte Fotobäder behandelt und entsorgt.

Die Anlagen- und Lagerkapazitäten sind in der Tabelle 7.5-3 aufgeführt.

-	Anlage/Lagertank	Kapazität
Anlagen	Elektrolyse 1	800 1
	Elektrolyse 2	600 1
	Verdampfer/Kondensator	10 000 1 in 48 h
Lagertanks	Fixierbäder	25 000 1
	Bleichfixierbäder	4 000 1
	Entwicklerbäder	25 000 1 4 000 1
	Konzentrat	25 000 1
	Zwischenbehälter	3 000 1

Tab. 7.5-3: Anlagen- und Lagerkapazitäten

# 7.5.1.2 Betriebsgröße

Der Betrieb beschäftigt 8 Personen.

### 7.5.1.3 Räumliche Situation

Der Betrieb befindet sich in einer mittelgroßen Stadt in Baden-Württemberg.

#### 7.5.2 Verfahren

Die Systemgrenze umfaßt den Betriebsteil, der mit der Behandlung fotochemischer Bäder befaßt ist (vgl. Tabelle 7.5-1), d. h. Annahme und Behandlung der Bäder sowie Beseitigung der Rückstände. Die sonstigen angebotenen Dienstleistungen (vgl. Tabelle 7.5-2) werden nicht betrachtet.

Aus den silberhaltigen Bädern (Fixierbäder und Bleichfixierbäder) wird das Silber durch Elektrolyse entfernt. Anschließend werden die entsilberten Bäder mit den anderen Bädern (Entwickler, Bleichbäder, Copyproof, Stabilisatorbäder) vermischt. Nach einer pH-Wert-Einstellung wird das Gemisch im Vakuumverdampfer aufkonzentriert.

Ein vereinfachtes Verfahrensfließbild ist in der Abbildung 7.5-1 zu sehen.

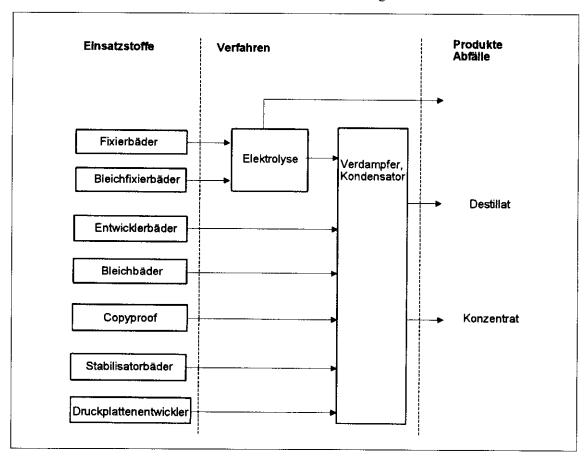


Abb. 7.5-1: Verfahrensschema zur Behandlung verbrauchter fotochemischer Bäder

Der Betrieb E verfügt zur Behandlung der fotochemischen Bäder über die im folgenden aufgeführten Anlagen und Geräte:

- 2 Elektrolysegeräte mit Rundkathode
- Vakuumverdampfer mit Kondensator

Sowohl für die Elektrolysegeräte als auch für den Vakuumverdampfer liegen wasserrechtliche Genehmigungen vor, für den Verdampfer auch noch eine baurechtliche Genehmigung.

Neben den oben genannten Geräten und Anlagen sind bauartzugelassene Tanks aus PPE und PE zur Lagerung, zum Mischen, zur pH-Wert-Einstellung und zur Sedimentation vorhanden. Um bei Beschädigung der Tanks ein Auslaufen der gelagerten Bäder ins Grundwasser zu verhindern, ist der Boden der gesamten Halle mit einem Spezialbeton beschichtet. Zusätzlich ist der Lagerbereich mit 40 cm hohen Auffangwänden ummauert. Für den Lagerbereich gibt es eine wasserrechtliche Zulassung.

# 7.5.2.1 Elektrolyse

Die Elektrolyse (vgl. Kapitel 5.2.2.2) dient zur Rückgewinnung des Silbers aus den silberhaltigen Bädern, d. h. aus den Fixierbädern und aus den Bleichfixierbädern. Dabei wird den Fixierbädern jeweils ein bestimmter Prozentsatz an Bleichfixierbädern zugegeben (bis maximal 30 %). Die Elektrolyse erfolgt chargenweise bei einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5, einer Spannung zwischen 1,5 und 2 V und einer Stromstärke zwischen 100 und 120 A bis zu einem Restsilbergehalt zwischen 15 und 20 mg/l. Dies entspricht einer Elektrolysedauer von etwa 10 Stunden.

Es sind zwei Elektrolysegeräte mit Rundkathoden und rotierenden Anoden vorhanden, deren Betriebsdaten der Tabelle 7.5-4 zu entnehmen sind.

	Gerät 1	Gerät 2
Fabrikat	ARRI	Eigenbau
Volumen	ca. 800 1	ca. 600 l
Stromstärke	bis 100 A	100–120 A
Spannung	1,5-2 V	1,5-2 V
Restsilbergehalt	15–20 mg/l	15–20 mg/l
Energieverbrauch	1,75 kWh	k. A.

Tab. 7.5-4: Betriebsdaten Elektrolyse

Nach beendeter Elektrolyse wird das entsilberte Gemisch in einen weiteren Tank gepumpt, wo es mit den übrigen Bädern (Entwickler, Bleichbäder etc.) vermischt wird. Mit Schwefelsäure oder ggf. Natronlauge wird ein pH-Wert von 6,8 eingestellt.

# 7.5.2.2 Verdampfung

Im Anschluß an die pH-Einstellung wird das Gemisch aus Fotobädern aufkonzentriert. Dies erfolgt in einer selbstgebauten Verdampferanlage. Die Anlage arbeitet vollautomatisch und halbkontinuierlich mit Chargen von 10 000 l. Die Verarbeitungszeit für diese Menge beträgt 48 Stunden. Es werden 5 000 l vorgelegt und während der Verdampfung

(vgl. Kapitel 61) laufen weitere 5000 l kontinuierlich zu. Es wird bei einem Druck von 12 bis 30 mbar und bei einer Temperatur von etwa 30°C gearbeitet. Das Vakuum wird mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Die Abwärme des Verdampfers wird im Winter zur Heizung der Betriebshalle genutzt. Das Wasser aus der Wasserstrahlpumpe wird im Kreislauf geführt.

Das Destillat wird in einem Kondensator mit einer Kältcleistung von 170 kW kondensiert. Die Motorabwärme aus dem Kondensator ist nicht nutzbar. Es wird auf etwa 15 % des Ursprungsvolumens eingedampft. Das entstehende Konzentrat hat eine Dichte von 1,5 bis 1,6 g/cm³. Der Restwasseranteil beträgt noch etwa 25 %. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Wasser mit geringen Mengen an Ammoniak, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat. Schwermetall- und EDTA-Gehalt sind unter der Nachweisgrenze.

Die Betriebsdaten des Verdampfers sind der Tabelle 7.5-5 zu entnehmen.

Fabrikat	Eigenbau
Arbeitweise	halbkontinuierlich
Temperatur	30 °C
Druck	30 mbar
Energieverbrauch	40 kWh
Verdampferleistung	5 000 1 in 24 h 10 000 1 in 48 h
Kondensatorleistung	170 kW

Tab. 7.5-5: Betriebsdaten Verdampfer

### 7.5.3 Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe sind im Falle des Betriebes E die eingesammelten, verbrauchten Fotobäder anzusehen, außerdem geringe Mengen an Natronlauge und Schwefelsäure. Die Einsatzstoffe sind in der Tabelle 7.5-6 aufgeführt.

Einsatzstoff	Menge pro Jahr	Inhaltsstoffe
verbrauchte Fixierbäder	1 500-2 000 m <sup>3</sup>	Ammoniumthiosulfat, Essigsäure, Silber
verbrauchte Bleichfixierbäder		Ammonium-Eisen-EDTA, PDTA- Komplexe oder ADA-Komplexe, Ammoniumthiosulfat, Silber
verbrauchte Entwicklerbäder		Hydrochinon oder Paraphenylen- diaminderivate, Sulfit, Alkalien
verbrauchte Druckplattenentwickler		Alkalisalze, Tenside
verbrauchte Bleichbäder		Ammonium-Eisen-EDTA, PDTA- Komplexe oder ADA-Komplexe
verbrauchtes Copyproof		Hydrochinon, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit
verbrauchte Stabilisatorbäder		Borsäure, Netzmittel
Schwefelsäure	Kleinmengen	Schwefelsäure
Natronlauge		Natronlauge

Tab. 7.5-6: Einsatzstoffe

#### 7.5.4 Abfallaufkommen

Als Abfall aus der Behandlung der verbrauchten fotochemischen Bäder fallen pro Jahr 225 bis 300 m<sup>3</sup> Konzentrat aus der Verdampfung an.

Für das Destillat, das ebenfalls bei der Verdampfung der Fotobäder entsteht, existiert eine Einleitgenehmigung in die örtliche Kläranlage, d. h. das Destillat zählt nicht als Abfall, sondern als Abwasser. Es fallen pro Jahr zwischen 1 275 bis 1 700 m³ Destillat an.

Abwässer aus der Wasserstrahlpumpe des Verdampfers fallen nicht an, da das Wasser im Kreislauf geführt wird.

Als weitere Abfälle müssen jedes Jahr geringe Mengen an unbrauchbar gewordenen 20-l-Kunststoffkanistern entsorgt werden.

### 7.5.4.1 Konzentrat

Das Konzentrat entsteht beim Eindampfen der Fotobäder. Es fällt direkt in der Verdampferanlage an. Nachdem der Verdampfungsprozeß abgeschlossen ist, wird das Konzentrat in den dafür vorgesehenen 25 000-1-Tank gepumpt, wo es bis zur weiteren Entsorgung verbleibt.

Die Zusammensetzung des Konzentrates variiert, je nachdem in welchem Mischungsverhältnis die Fotobäder im Verdampfer vorgelegt worden sind. Generell kann es alle in der Tabelle 7.5-6 aufgeführten Inhaltsstoffe enthalten. Weitere Charakteristika sind der Tabelle 7.5-7 zu entnehmen.

Dichte	1,5–1,6 g/cm <sup>3</sup>
Wassergehalt	25 %
Schwefelgehalt  - Sulfat  - Sulfit  - Thiosulfat	17 %
CSB	ca. 1 000 000 mg/kg

Tab. 7.5-7: Eigenschaften des Konzentrats

Das Konzentrat ist als besonders überwachungsbedürftiger Abfall eingestuft. Seinen umweltschädlichen Charakter erhält es unter anderem durch seinen hohen CSB-Wert von 1 000 000 mg/kg.

Bezüglich der Sonderabfallabgabe ist es in die Kategorie 2 eingestuft. Die Sonderabfallabgabe muß vom Betrieb E allerdings nicht entrichtet werden, da sie bereits für die verbrauchten Fotobäder von den Abfallerzeugern (Fotolabor, Arztpraxis, etc.) bezahlt worden ist.

# Entsorgung des Konzentrates

Das Konzentrat wird zwischengelagert und in gewissen Zeitabständen von einem Tankzug abgepumpt. Die Abholmengen liegen jeweils zwischen 22 und 23 Tonnen. Das Konzentrat wird in eine Hochdrucknaßoxidationsanlage eingespeist. Diese Anlage arbeitet bei einem Druck von 150 bar und einer Temperatur von > 380 °C. Dabei werden die Bestandteile des Konzentrats zu Metalloxiden und Schwefelsäure aufoxidiert. Die Kosten belaufen sich zur Zeit auf 550,- DM pro Tonne Konzentrat (inkl. 50,- DM Transportkosten). Die Entsorgung erfolgt unter der Abfallschlüsselnummer 527 25.

### 7.5.4.2 Sonstige Abfälle

#### 7.5.4.2.1 Kunststoffkanister

Bei den Kunststoffkanistern, die als Abfälle anfallen, handelt es sich um beschädigte oder durch sichtbare Ablagerungen unbrauchbar gewordene Pfandgebinde. Die Kunststoffkanister werden zur Volumenverringerung in einer Ballenpresse gepreßt und an einen Kunststoffrecycler abgegeben. Die Entsorgungskosten liegen bei 750,- DM pro Tonne.

Um die Menge an Kunststoffabfällen möglichst klein zu halten, verwendet der Betrieb E zum Sammeln der Fotobäder Mehrweggebinde, die er seinen Kunden gegen eine Pfandgebühr von 5,– DM pro Stück zur Verfügung stellt.

#### 7.5.4.3 Abwasser: Destillat

Das Destillat entsteht beim Eindampfen der Fotobäder und fällt im Kondensator an. Es wird in einem Sammeltank zwischengelagert.

Die Meßstelle für die Einhaltung der Überwachungswerte ist der Ablauf der Behandlungsanlage bzw. der Abwassersammeltank. Die Einhaltung der Überwachungswerte wird 6- bis 8mal pro Jahr vom Gewerbeaufsichtsamt (unangemeldet) überprüft.

An die Inhaltsstoffe des eingeleiteten Destillats werden laut Abwasserbescheid des zuständigen Landratsamtes die folgenden Anforderungen gestellt:

• Temperatur an der Einleitungsstelle	maximal 35 °C
• pH-Wert	6-8,5
• Cyanid (leicht freisetzbar)	0,2 mg/l
• Kohlenwasserstoffe	20 mg/l
• Ammonium/Ammoniak (berechnet als N)	2 500 mg/l
• Sulfid	2 mg/l
• Sulfit/Thiosulfat 2 500 mg/l	
• Sulfat	600 mg/l
• Silber	0,7 mg/l
• Quecksilber	0,05 mg/l
• AOX	0,5 mg/l
• Cyanid ges.	2 mg/l
• EDTA	n. n.

Die Einleitungsauflagen werden durch die Forderung ergänzt, daß das anfallende Abwasser nicht in die Kanalisation eingeleitet werden darf, sondern direkt zur Sammelkläranlage gebracht werden muß und dort nach Absprache mit dem Anlagenbetreiber dem Zulauf zudosiert oder in einen Sammeltank überführt werden muß.

Das Destillat wird per Tankwagen in die örtliche Kläranlage verbracht und dort entweder nach Absprache mit dem Anlagenbetreiber dosiert dem Zulauf zugegeben oder in einen Sammeltank überführt (siehe oben).

# 7.5.5 VVV-Maßnahmen

Weitere Maßnahmen als die bei Betrieb E durchgeführten Verfahren zur Entsorgung verbrauchter Fotobäder sind entweder technisch nicht möglich oder zwar technisch möglich, aber wirtschaftlich und ökologisch nicht sinnvoll.

#### Konzentrat

Eine Verwertung des Konzentrats in einer eigenen Hochdrucknaßoxidationsanlage ist technisch möglich und wurde vom Betrieb E intensiv geprüft. Die Investitionskosten für die Anlage können nicht genau beziffert werden. Sie würden etwa bei 1 000 000

Schweizer Franken liegen. Die Kosten für vorbereitende Untersuchungen werden auf 20 000 bis 30 000 Schweizer Franken geschätzt. Aus finanziellen Gründen hat der Betrieb E die Pläne zur Errichtung einer Hochdrucknaßoxidationsanlage daher wieder aufgegeben.

Aus ökologischer Sicht macht es keinen Unterschied, ob das Konzentrat in einer hauseigenen oder in einer fremden Anlage oxidiert wird. Einerseits würde bei einer hauseigenen Anlage der Transport wegfallen, andererseits wird das Verfahren bei dem zur Zeit beauftragten Unternehmen seit Jahren durchgeführt, so daß ein störungsfreier Betrieb gesichert ist.

### Abwasser

Eine Abwasserreinigung mittels Umkehrosmose wurde ebenfalls schon von Betrieb E geprüft, hat aber zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt. Es konnte keine ausreichende Trennwirkung erzielt werden, so daß auch das Permeat nicht in die Kanalisation eingeleitet werden darf. Das Retentat war so stark belastet, daß es entsorgt werden mußte. Die Umkehrosmose wurde daher aus technischen und finanziellen Gründen wieder aufgegeben.

# Index

$\mathbf{A}$		Entsorgung
Abfallaufkommen	28	Entwicklerrecycling
Abfallmengen	28	Entwicklersubstanz 44
Abstreifer	50	Erstentwickler
Abtropfzeit	51	Externe Aufbereitung 87
Abwasserquelle	94	
Algenwachstum	60	F
Allgemeine Rahmen-Abwasser-		Fällung 54, 71
verwaltungsvorschrift	25	Fällungsverfahren 62
Altfilmanfall	93	Farbentwickler
Altfilmaufarbeitung	93	Festbettelektrolyse 58
Ammonium-Eisen-EDTA	46	Fixierbad 54, 55
Ammoniumthiosulfat	44	Fotobäder
Anhang 53	25	Fotografische Prozesse
Anionenaustauscher	59	
Anode	55	G
Anreicherungsverbot	67	Gesetze
Austauscherharz	60	Granulat
B		Н
Badaufbereitung	74	Hochdrucknaßoxidation 102, 112
Bäderwechsel	50	Hydrochinon 45
Badverschleppung	50	Hydrochinon-Monosulfonat 46
Bleichbad	80	
Bleichbäder	21	ī
Bleichfixierbad	32	Inhaltsstoffe
Bromid	33	Ionenaustauscher
Bundesimmissionsschutzgesetz	21	Ionenaustauscheranlage 54
Bundesrecht	16	Ionenaustauscherharz
C		
Chemikalien	21	K
Color-Umkehrpapierprozeß	35	Kaliumhexacyanoferrat 46
Color-Negativ-Entwicklungsprozeß	55	Kaskadenwässerung 99
	31	Kathode 55
C-41	31	Kationenaustauscher 59
Color-Papier-Entwicklungsprozeß		Komplexbildner 46
EP-2	32	Konditionierbäder
Color-Papier-Entwicklungsprozeß	J 4.	Kosten
RA-4	33	Kosten von Fotobädern 47
Color-Papier-Prozesse	32	Kreislaufführung 57
Color-Umkehrfilmprozeß	35	Kunststoffabfall 93
		_
D		L
Deponierung	103	Low-Rate-Chemie 90
Digitale Bildverarbeitung	31	
Digitaltechnik	41	M
		Metol
E		Minilabs 40
Eisen-PDTA	46	
Elektrolyse 54	l, 55	N
Entsilberung		Negativ-Prozeß zur Entwicklung
Entsilberungsverfahren		von Kinc- und Fernsehfilmen 41

Nitrat	Stabilisierbad 40
Nitrit	
NTA 46	
	T
0	Transportminimierung 67
On-line-Entsilberung 96	
Oxidation	
Oxidationsschutz51	
	Umkehrbäder
P	Umkehrfilm-
Phenidon	
Phosphat	6-F
Positiv-Prozeß zur Entwicklung	Umkehrpapier-
von Kine- und Fernsehfilmen 41	* *
	Umkehrprozeß zur Entwicklung
R	von Kine- und Fernsehfilmen 41
Recyclingchemie 87	
Regenerat	
Regenerierung 61	
Restsilbergehalt	
Röntgenbereich 43	1
	Vermeidung
S	Vermeidungspotential 86
Schlußwässerung 95	Vermischungsverbot 67
Schwarzweiß-	Verringerung
Negativ-/-Positiv-Prozesse 37	Verwertung
Schwarzweiß-Umkehrprozeß 38	
Silberfarbbleichverfahren	
Silberfracht	
Silberpreis	B
Silbersulfid	
Silberthiosulfatkomplex 81	Wassersparschaltung 98
Sonderabfallverbrennungsanlage 108	
Spritzschutzvorrichtung 51	Z
Spiilwasser 63	<del>_</del>

# Glossar

#### Abschwächerbad

Wenn Negative zu lange entwickelt worden sind (zu dichte Negative), lassen sie sich nur schwer kopieren. Ihre optische Dichte kann in einem Abschwächerbad vermindert werden. Dabei wird ein Teil des Bildsilbers herausgelöst oder in eine Verbindung geringerer optischer Dichte überführt. Bestandteile eines Abschwächerbades sind z.B. Kaliumhexacyanoferrat(III) oder Natriumthiosulfat.

#### **ADA**

ADA ist Alanindiessigsäure. Der Eisen-ADA-Komplex ist als biologisch leicht abbaubare Bleichsubstanz als Alternative zu den nicht abbaubaren Eisen-EDTA- und -PDTA-Komplexen in sogenannten LIGHT-Produkten auf dem Markt.

#### Adsorberharz

Adsorberharze dienen zur Entfernung von organischen Substanzen, die weder anionisch noch kationisch sind, die also keine elektrische Ladung besitzen. Sie bestehen ähnlich wie Ionentauscher aus Kunstharzen, enthalten aber im Gegensatz zu den Ionentauschern keine funktionellen Gruppen. In der Fotografie werden sie dazu benutzt, beim Recycling von Entwicklerbädern organische Bestandteile wie z.B. Spaltprodukte und Oxidationsprodukte der Entwicklersubstanz aus dem aufzuarbeitenden Entwicklerbad zu entfernen.

# Allgemein anerkannte Regeln der Technik (a. a. R. d. T.)

Technikniveau für ein Verfahren, das in der praktischen Anwendung erprobt worden ist, wobei die Mehrheit der auf einem Gebiet tätigen Fachleute die diesem Verfahren entsprechenden Vermeidungsmaßnahmen als richtig ansieht. So orientieren sich z.B. die Mindestanforderungen an Abwassereinleitungen nach § 7a WHG an den a.a. R. d. T. [47].

#### Anion

Negativ geladenes Ion. Beispiele für Anionen sind Chlorid (Cl<sup>-</sup>), Fluorid (F<sup>-</sup>), Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ), Sulfit ( $SO_3^{2-}$ ), Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ) und Sulfid ( $S^{2-}$ ).

### Anode

Die Anode ist bei der Elektrolyse der positive Pol. Die Anionen, die zur Anode wandern, werden hier durch Elektronenaufnahme oxidiert.

# Anolyt

Wenn bei einer Elektrolyse Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt sind, heißt der Elektrolyt im Anodenraum Anolyt. Bei der Festbettelektrolyse ist der Anolyt salzhaltiges Wasser (leitfähig).

### **AOX**

Summarische Stoffkenngröße für die adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenverbindungen bei der Untersuchung von Wasser, Abwasser und Schlamm.

#### Ausschluß- oder Sonderabfälle

Der Stadt- oder Landkreis kann per Satzung Abfälle von der kommunalen Sammlung ausschließen, z. B. Abfälle, die die Deponiearbeiter unzumutbar belästigen. Diese Ab-

fälle werden teilweise auch als Sonderabfälle bezeichnet, sie sind jedoch zu unterscheiden von den Sonderabfällen im Sinne besonders überwachungsbedürftiger Abfälle. Hier verwenden wir den Begriff "Sonderabfall" ausschließlich im Sinne von "besonders überwachungsbedürftiger Abfall".

# Besonders überwachungsbedürftige Abfälle

Darunter versteht man Abfälle, die den Menschen oder unsere Umwelt (Pflanzen, Tiere, Wasser, Boden) in besonderem Maß gefährden können. Landläufig bezeichnet man sie auch als Sonderabfälle. Sie dürfen nicht zusammen mit dem hausmüllähnlichen Gewerbeabfall entsorgt werden. Entsorgungspflichtig ist der Abfallerzeuger, z. B. ölverschmutzte Kunststoffe; verbrauchte, nicht verwertbare Kühlschmierstoffe.

#### Bleichbad

Beim Entwickeln von Farbfotomaterial entsteht neben dem Farbbild ein Silberbild. Dieses muß entfernt werden. Dazu verwendet man Bleichsubstanzen, die das metallische Silber wieder zum Silberion oxidieren. Dieses wird anschließend im Fixierbad entfernt. Die gebräuchlichsten Bleichsubstanzen und damit Hauptkomponenten von Bleichbädern sind dreiwertige Eisenverbindungen. Vor allem werden Ammonium-Eisen-EDTA und im Kine- und Fernsehbereich Kaliumhexacyanoferrat(III) verwendet. Im Bleichbad des Schwarzweiß-Umkehrprozesses werden als Oxidationsmittel Dichromat oder Permanganat eingesetzt.

### Bleichfixierbad

Verbindet die Eigenschaften von Bleichbad und Fixierbad in einem Bad, d. h. oxidiert das Silber zum Silberion und entfernt es anschließend durch Bildung eines Silberthiosulfatokomplexes. Vorteilhaft ist die kürzere Verarbeitungszeit. Hauptkomponenten in Bleichfixierbädern sind Ammonium-Eisen-EDTA (Bleichsubstanz) und Ammonium-thiosulfat (Fixiersubstanz).

### Bleichvorbad

Bleichvorbäder werden bei der Verarbeitung von Farbumkehrfilmen eingesetzt. Sie haben die Aufgabe, den Bleichprozeß zu beschleunigen. Eine andere Bezeichnung ist Konditionierbad. Bestandteile sind z. B. EDTA, Kaliumsulfit und 1-Thioglycerin.

# BSB<sub>5</sub>

Biologischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen. Der BSB5 ist ein Maß für die Verschmutzung des Abwassers mit biologisch abbaubaren Substanzen.

### C-41

Verfahren zur Color-Negativfilmentwicklung. C-41 beinhaltet die Prozeßschritte Entwickler, Bleichbad, Wässerung, Fixierbad, Wässerung und Schlußbad (Stabilisierbad). Die Agfa-Bezeichnung dieses Prozesses lautet AP-70.

#### C-42

Modifikation des Prozesses C-41. Im Prozeß C-42 wird Kaliumhexacyanoferrat verwendet, und er enthält ein zusätzliches Stoppbad.

# **CSB**

Chemischer Sauerstoffbedarf. Der CSB ist ein Maß für die Oxidierbarkeit der organischen und anorganischen Abwasserinhaltsstoffe, d. h. er ist ein Maß für die sauerstoffzehrende Wirkung der Abwasserinhaltsstoffe.

#### Densitometrie

Unter Densitometrie oder densitometrischer Bestimmung versteht man die Messung der optischen Dichte auf einem entwickelten fotografischen Teststreifen. Die Densitometrie erfolgt zur Überprüfung der Stabilität des Entwicklungsprozesses und wird meistens einmal täglich durchgeführt.

### Diaphragma

Durchlässige Scheidewand (Membran oder Keramik) an der Kontaktgrenze zwischen zwei flüssigen Elektrolyten, die den Austausch der Flüssigkeiten erschwert, den Durchfluß des elektrischen Stromes aber dennoch erlaubt.

#### DOC

Dissolved Organic Carbon (engl.). Der DOC gibt die Gesamtmenge des in gelöster Form vorliegenden organischen Kohlenstoffs an. Nicht im DOC-Wert inbegriffen sind Carbonate, Hydrogencarbonate etc.

### **DTPA**

DTPA ist Diethylentriaminpentaessigsäure. Es ist ein Komplexbildner. DTPA-Komplexe werden als Antischleiermittel (verhindern die Bildung unerwünschter Entwicklungskeime) verwendet. Sie sind biologisch nicht abbaubar.

#### E-6

Verfahren zur Color-Umkehrfilmentwicklung. E-6 besteht aus den Prozeßschritten Erstentwickler, Wässerung, Umkehrbad, Farbentwickler, Konditionierbad (Bleichvorbad), Bleichbad, Fixierbad, Wässerung, Schlußbad (Stabilisierbad). Die Agfa-Bezeichnung ist AP-44.

# ECN-2

Verfahren zur Negativentwicklung von Kine- und Fernsehfilmen. ECN-2 besteht aus den Prozeßschritten Vorbad, Farbentwickler, Stoppbad, Wässerung, Bleichbad, Wässerung, Fixierbad, Wässerung und Stabilisierbad.

#### ECP-2

Verfahren zur Negativ/Negativentwicklung von Kine- und Fernsehfilmen. ECP-2 besteht aus den Prozeßschritten Vorbad, Farbentwickler, Stoppbad, Wässerung, erstes Fixierbad, Wässerung, Bleichbeschleuniger, Bleichbad, Wässerung, zweites Fixierbad, Wässerung und Stabilisierbad.

#### **EDTA**

Abkürzung für Ethylendiamintetraessigsäure und seiner Salze. EDTA ist ein Komplexbildner und wird in Bleichbädern, Bleichfixierbädern und Bleichvorbädern (Konditionierbädern) verwendet. Wegen seiner nicht vorhandenen biologischen Abbaubarkeit ist die Verwendung von EDTA besonders problematisch.

#### Elektrolyse

Zerlegung einer Salzlösung durch elektrischen Gleichstrom. Die Anionen wandern hierbei zur Anode, wo sie oxidiert werden (z. B. Sulfit zu Sulfat), und die Kationen zur Kathode, wo sie reduziert werden (z. B. Silberionen zu Silber).

# Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist ein elektrisch leitfähiges Medium. Seine Leitfähigkeit beruht darauf, daß Ionen sich in ihm bewegen können. Im Falle der Silberelektrolyse ist das zu entsilbernde Fixierbad oder Waschwasser der Elektrolyt.

#### Eluat

Ein Eluat ist die bei der Regeneration einer Ionenaustauschersäule aus der Säule austretende Lösung. Im Eluat sind die Ionen, die vorher aus verdünnten Lösungen am Austauscherharz absorbiert worden sind, in konzentrierter Form enthalten.

# Entwicklerbad

Entwicklerbäder haben die Aufgabe, die Silberhalogenidteilchen, die das während der Belichtung gebildete latente Bild enthalten, zu Silber zu reduzieren. Wichtigste Bestandteile des Entwicklerbades sind daher Reduktionsmittel (Beispiele: Hydrochinon, Phenylendiaminderivate CD 3 oder CD 4). Daneben sind dem Entwickler aber auch eine Reihe von Hilfsstoffen zugesetzt (Oxidationsschutzmittel, Komplexbildner, Antischleiermittel).

#### EP-2

Verfahren zur Color-Papierentwicklung. EP-2 besteht aus den Prozeßschritten Entwickler, Bleichfixierbad und Wässerung. Anstelle des Bleichfixierbades werden manchmal auch getrenntes Bleichbad und Fixierbad angewendet. Der Prozeß verliert durch den neuen Prozeß RA-4 zunehmend an Bedeutung.

#### Erstentwickler

Erstentwickler sind Schwarzweißentwickler und werden bei der Verarbeitung von Umkehrfilmen im ersten Prozeßschritt verwendet. Bei der Erstentwicklung wird (negativ) so weit entwickelt, daß die Lichter bzw. Weißen maximale Schwärzung erreichen. Entwicklersubstanz ist z. B. Hydrochinon.

# **Eutrophierung**

Überdüngung der Oberflächengewässer mit Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphat- und Stickstoffverbindungen. Die Überdüngung geht zum größten Teil auf die Gewässerbelastung von Wasch- und Reinigungsmitteln, zum geringeren auf Düngemittel- und Futtermittelabfälle zurück.

# **Fällung**

Verfahren zur Silberrückgewinnung. Hierbei werden die Silberionen durch Zugabe von Natriumsulfid oder einer organischen Schwefelverbindung, z.B. Trimercaptotriazin, in schwerlösliches Silbersulfid oder TMT-Silber überführt, das aus der Lösung ausfällt und durch Filtration abgetrennt werden kann.

#### Farbentwicklerbad

Prozeßschritt bei Umkehrentwicklungsprozessen. Bei der Farbentwicklung oder Zweitentwicklung wird das bei der Erstentwicklung nicht reduzierte Silberhalogenid entwikkelt. Es entsteht das positive Farbbild.

### Fixierbad

Im Fixierbad werden unbelichtete und daher nicht entwickelte Silberverbindungen aus der Emulsionsschicht entfernt. Fixiersubstanz ist Ammoniumthiosulfat oder Natriumthiosulfat. Gebrauchte Fixierbäder enthalten daher einen beträchtlichen Anteil an gelöstem Silber.

# Hausmüllähnliche Gewerbeabfälle

Darunter versteht man Abfälle aus dem Gewerbe, die zusammen mit dem Hausmüll entsorgt werden können, z.B. nicht verwertbare Kunststoffe und eingetrocknete Lackreste. Entsorgungspflichtig ist der Stadt- oder Landkreis.

#### **ICP**

Inductiveley Coupled Plasma = spektroskopische Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen.

#### Ion

Atom oder Molekül mit einer positiven oder negativen elektrischen Ladung.

#### Ionenaustauscher

Ionenaustauscher bestehen aus Kunstharzen, Cellulose oder anderen Stoffen und enthalten funktionelle Gruppen (basische oder saure Gruppen). In ihnen können bestimmte Ionen gegen andere (meist H+ oder OH-) ausgetauscht werden. Sie werden z. B. zur Restentsilberung von Fixierbädern oder zur Waschwasserentsilberung verwendet. Allgemein: Wasserenthärtung.

# In-situ-Präzipitation

Variante der Entsilberung mittels Ionenaustauscher, bei der das adsorbierte Silberthiosulfat durch Zugabe von Schwefelsäure ausgefällt und damit auf dem Austauscherharz fixiert wird. Da das Harz nur einmal verwendet werden kann und anschließend verbrannt wird, ist die Methode sehr teuer und wird entsprechend selten eingesetzt.

# Kaskaden- oder Gegenstromwässerung

Wässerungsmethode, bei der frisches Wasser in den letzten Wässerungstank der Entwicklungsmaschine läuft. Von dort aus fließt es über den vorletzten bis um ersten Tank. Das zu bearbeitende Film- oder Papiermaterial läuft diesem Wasserstrom entgegen und erreicht so von Tank zu Tank immer saubereres Wasser.

#### Kathode

Die Kathode ist bei der Elektrolyse der negative Pol. Die Kationen wandern zur Kathode und werden hier reduziert. Beispiel: Silberionen werden an der Kathode zu metallischem Silber reduziert.

#### Katholyt

Wenn bei einer Elektrolyse Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt sind, heißt der Elektrolyt im Kathodenraum Katholyt. Bei der Festbettelektrolyse ist der Katholyt das zu entsilbernde Waschwasser.

# Kation

Positiv geladenes Ion. Beispiele für Kationen sind das Silberion (Ag<sup>+</sup>), das Natriumion (Na<sup>+</sup>) und das Ammoniumion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### Klärbad

Klärbäder dienen zur Entfernung von Bleichsubstanzresten aus der Emulsionsschicht. Sie enthalten hauptsächlich Natriumsulfit.

#### Kolloid

Ein Kolloid ist eine Flüssigkeit, in der sehr kleine, fein verteilte Feststoffteilchen enthalten sind. Der Teilchendurchmesser liegt zwischen 10<sup>-7</sup> und 10<sup>-5</sup> m. Aufgrund ihrer

physikalischen Eigenschaften können die Kolloidteilchen nicht mehr zu Boden sinken, was bei Fällungsreaktionen mit anschließender Feststoffabtrennung zu Schwierigkeiten führen kann. Durch Zusatz von Flockungsmitteln wird die Teilchengröße so weit erhöht, daß die Teilchen wieder zu Boden sinken können.

### Konditionierbad

Konditionierbäder werden bei der Verarbeitung von Umkehrfilmen eingesetzt. Sie haben die Aufgabe, den Bleichprozeß zu beschleunigen. Eine andere Bezeichnung ist Bleichvorbad. Sie enthalten z. B. EDTA, Kaliumsulfit und 1-Thioglycerin.

### Linienpaare

In der Fotografie wird die Bildauflösung in Linienpaaren (LP) pro mm angegeben. Für Röntgenbilder ist z.B. von der Kassenärztlichen Vereinigung eine Auflösung von 10 LP/mm vorgegeben.

# Low-flow-Wässerung

Spezielles Wässerungsverfahren, das im Anschluß an das Fixierbad oder Bleichfixierbad angewendet werden kann. Das fertig entwickelte und fixierte fotografische Material wird mit dem Waschwasser besprüht oder durchläuft einen kleinen Tank mit wenig Wasserzulauf. Daraus resultiert eine erhebliche Reduzierung der benötigten Wassermenge bei gleichzeitiger Aufkonzentration des Salzgehaltes in einem kleinen Wasservolumen. Bei einer Low-flow-Wässerung kann das Waschwasser in gleicher Weise regeneriert werden wie ein Verarbeitungsbad. Voraussetzung sind mindestens drei Wässerungstanks, besser vier oder mehr.

#### **MAK-Wert**

Maximale Arbeitsplatz-Konzentration. Der MAK-Wert ist die höchstzulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff, die bei täglicher achtstündiger Einwirkung und einer Wochenarbeitszeit von 40 bis 42 Stunden die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt.

### Minilab

Ein Minilab ist ein kompaktes Kleinlabor für Farbfilme und -papierbilder. Minilabs stehen zumeist in Kaufhäusern und haben den Vorteil, daß Filmentwicklung und Bildherstellung binnen Stundenfrist erfolgt. Moderne Minilabs arbeiten "anschlußlos", d.h. ohne Wässerung.

#### Osmotischer Druck

Der osmotische Druck baut sich dann auf, wenn zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen, durch ein halbdurchlässiges Medium wie z.B. eine Membran voneinander getrennt, aneinandergrenzen. Er entsteht dadurch, daß Lösungsmittelmoleküle der verdünnteren Lösung bestrebt sind, in die konzentriertere Lösung herüberzudiffundieren.

# Ozon (O<sub>3</sub>)

Modifikation des Sauerstoffs. Ozon ist äußerst reaktiv und eines der stärksten Oxidationsmittel. Es wird durch Einwirkung von UV-Strahlung oder durch stille elektrische Entladung aus dem Sauerstoffmolekül O<sub>2</sub> gebildet.

### **PDTA**

PDTA ist Propylendiamintetraessigsäure. Es ist ein Komplexbildner. PDTA-Komplexe werden z.B. als Bleichsubstanz verwendet. Sie sind biologisch nicht abbaubar, können aber in geringeren Mengen als EDTA eingesetzt werden (bis zu 50 %).

#### Permeat

Als Permeat bezeichnet man die bei der Umkehrosmose oder bei der Ultrafiltration durch die Membran tretende Flüssigkeit, meistens gereinigtes Wasser.

#### R-3

Verfahren zur Color-Umkehrpapierentwicklung (Positivabzüge vom Dia). R-3 besteht aus den Prozeßschritten Erstentwickler, Wässerung, Farbentwickler, Wässerung, Bleichbad, Fixierbad und Wässerung. Bleichbad und Fixierbad sind teilweise auch in einem Bleichfixierbad zusammengefaßt. Vor der Farbentwicklung erfolgt eine Zweitbelichtung.

#### RA-4

Aktuelles Verfahren zur Color-Papierentwicklung. RA-4 beinhaltet die Prozeßschritte Entwickler, Bleichfixierbad und Wässerung. RA-4 hat eine höhere Verarbeitungsgeschwindigkeit als EP-2 und es werden z.T. andere Chemikalien verwendet. Das Papier enthält Silberchlorid anstelle von Silberbromid, was ein Entwicklerrecycling vereinfacht.

# Regenerat

Als Regenerat bezeichnet man ein wieder aufgefrischtes, d.h. ein gereinigtes und anschließend mit Auffrischlösung, ggf. auch Chemikalienzusätzen, versetztes Fotobad.

# Regenerierung

Bei der Regenerierung werden dem Bad die Stoffe wieder zugeführt, die während des Entwicklungsprozesses verbraucht worden sind.

### Reststoffe

Darunter versteht man Produktionsrückstände, die verwertet werden können, z. B. verwertbare Kunststoffe.

# Schlußbad

Anderes Wort für Stabilisierbad. Ein Schlußbad läßt Filme schneller und gleichmäßiger trocknen, härtet die Emulsionsschicht und neutralisiert verbleibende chemische Substanzen.

# Schwarzweiß-Negativ-/-Positiv-Prozeß

Prozeß zur Entwicklung von Schwarzweißfilmen oder -papier. Der Prozeß besteht aus den Schritten Entwickler, Wässerung, Fixierbad und Wässerung. Die erste Wässerung entfällt bei Röntgen- und Reproprozessen.

#### Schwarzweiß-Umkehr-Prozeß

Prozeß zur Umkehrentwicklung von Schwarzweißfilmen (SW-Diapositive). Die Verfahrensschritte sind Entwickler, Bleichbad, Klärbad, Entwickler, Fixierbad und Wässerung.

### Stabilisierbad

Ein Stabilisierbad läßt Filme schneller und gleichmäßiger trocknen, härtet die Emulsionsschicht und neutralisiert verbleibende chemische Substanzen. Inhaltsstoffe sind meist Formaldehyd und Netzmittel.

#### Stand der Technik

Der Stand der Technik ist nach § 3 Abs. 6 BlmSchG der Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung einer Maßnahme zur Begrenzung von Emissionen gesichert erscheinen läßt. Bei der Bestimmung des Standes der Technik sind insbesondere vergleichbare Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen heranzuziehen, die mit Erfolg im Betrieb erprobt worden sind.

# Stoppbad

Wenn ein Film das Entwicklerbad verlassen hat, kann die Entwicklung aufgrund anhaftender Entwicklersubstanzen noch einige Zeit weitergehen. Stoppbäder sollen diese Nachentwicklung verhindern. Sie bestehen im allgemeinen aus Essigsäure.

#### Tonerbad

In einem Tonerbad kann ein Positiv mit einer bestimmten Tönung (z. B. braun, blau, grün, gelb, rot) versehen werden. Verwendet werden u. a. Eisen-, Kupfer-, Blei-, Selen- und Antimonsalze.

#### Turnover

Der Turnover-Punkt ist erreicht, wenn in ein Bad genau das Volumen regenerierter Flüssigkeit nachgelaufen ist, welches das Bad selbst besitzt.

### Ultrafiltration

Technisches Verfahren zur Abwasserreinigung, bei dem das Wasser unter hohem Druck durch eine UF-Membran gepreßt wird. Makromoleküle und Kolloide können die Poren der Membran nicht passieren und werden zurückgehalten, während die kleinen Wassermoleküle durch die Membran wandern.

# Umkehrbad

Umkehrbäder sind bei der Umkehrfilmentwicklung notwendig. Im Umkehrbad soll das nicht entwickelte Silberhalogenid, aus dem das Positivbild entsteht, durch Verschleierung entwickelbar gemacht werden. Umkehrbäder enthalten beispielsweise Propionsäure und deren Natriumsalz, Zinn(II)chlorid und Natriumphosphonat. Bei einigen Umkehrprozessen erfolgt anstelle des Umkehrbades eine Zweitbelichtung.

#### Umkehrosmose

Technisches Verfahren zur Abwasserreinigung mittels selektiv permeabler, also halbdurchlässiger Wände. Die Trennungswirkung beruht auf der verschiedenen Durchtrittsmöglichkeit von Wasser und im Wasser gelösten Stoffen durch die Membran. Die zu reinigende Lösung wird unter hohem Druck, etwa 20 bis 100 bar, durch eine semipermeable (= halbdurchlässige) Membran gedrückt, wobei auf der anderen Seite reines Wasser austritt. Mit der Umkehrosmose können Ionen und kleine Moleküle abgetrennt werden.

### Verstärkerbad

Wenn Negative nicht ausreichend lang entwickelt worden sind oder "zu dünn" sind, d. h. wenn die Schwärzung nicht ausreichend ist, können sie durch ein Verstärkerbad verbessert werden. Verstärkerbäder enthalten Quecksilberchlorid, Chrom und Kupfer.

### VE-Wasser

Vollentionisiertes Wasser. VE-Wasser ist durch das Durchlaufen eines Anionentauschers und eines Kationentauschers oder eines Mischbettes von allen Ionen (Salzen) befreit.

### VNF-1

Gebräuchlichstes Umkehrverfahren zur Entwicklung von Kine- und Fernsehfilmen. Verfahrensschritte sind Vorbad, Entwickler, Wässerung, Farbentwickler, Wässerung, Bleichbad, Fixierbad und Wässerung.

### Vorbad

Vorbäder werden bei der Entwicklung von Kine- und Fernsehfilmen eingesetzt (ECN-2, ECP-2, VNF-1). Sie haben die Aufgabe, die Lichthofschutzschicht zu entfernen. Sie enthalten vorwiegend Natriumsulfat und Borax.

# Wässerung

Bei der Wässerung werden Chemikalienreste aus der fotografischen Schicht mit Wasser herausgelöst.

# Zementation

Verfahren zur Entsilberung von Fixierbädern, bei dem das Bad durch Stahlwolle geleitet wird, wobei das Silber sich abscheidet und statt dessen Eisen in Lösung geht.

# Literaturverzeichnis

# [1] Hodecek, P.

Verwertung und Entsorgung fotochemischer Abfälle Österreichisches Bundesamt für Gesundheitswesen, Wien 1990

### [2] anonym

Erläuterungen zum 53. Anhang der Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift "Fotografische Prozesse" (Silberhalogenid-Fotografie), Entsorgung der flüssigen Rückstände aus diesen Prozessen vom 1.7.1993

# [3] Dähne, W.

In reiner Form zurück Umwelt & Technik 6/92, S. 18

# [4] Knothe, M.

Restabtrennung von Silber aus Fixiersalzlösungen mittels Ionenaustauscher Neue Hütte, 35. Jg. 6, (1990), S. 224

# [5] Hartinger, L.; Krauß, B.

Gewerbliche Fotolaborbetriebe

Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik

Hrsg.: Abwassertechnische Vereinigung St. Augustin, 3. Aufl. 1985, S. 534-560

### [6] Baumann, W.

Fotochemikalien, Daten und Fakten zum Umweltschutz Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl. 1994

### [7] anonym

Der umweltfreundliche MLE-Entsilberer für Fixier- und Bleichfixierbäder Werbeprospekt der Firma Martin Lausch Entsilberer, Steinkirchen

# [8] Takabayashi, N.; Koboshi, S.; Goto, N.; Makida; Y.

Method of recovering silver from photographic processing solution and apparatus therefor

Eur. Pat. Appl. 35 pp, EP 329275, 23.08.1989

### [9] Goto, N.; Koboshi, S.; Takabayashi, N.; Makida, Y.

Method and apparatus for recovering silver from waste photographic processing solution

Eur. Pat. Appl. 19 pp, EP 387907, 19.09.1990

# [10] Dorfner, K.

Ionenaustauscher

Verlag Walter de Gruyter & Co. Berlin, 3. Auflage 1970

# [11] Christen, H. R.

Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie Verlag Sauerländer Aarau, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 3. Auflage 1971

# [12] Beyer, H.

Lehrbuch der organischen Chemie S. Hirzel Verlag Stuttgart, 17. Auflage 1973

# [13] Jander, G.; Blasius, E.

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie S. Hirzel Verlag Stuttgart, 11. Auflage 1979

[14] Engels, H.M.; Scheerders, M. J.; de Ruijter, D. F.; Verlinden, B. J.; Jansen, B. J. Silver recovery device

Eur. Pat. Appl. 23 pp, EP 430323 A1, 05.06.1991

# [15] De Rycke, G. L.

Process and apparatus for the removal of dissolved silver complex anions from aqueous liquids

Eur. Pat Appl. 8 pp, EP 252185 A1, 13.01.1988

[16] Hamann, C. H.; Vielstich, W.

Elektrochemie I VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985

# [17] MacKay, M. T.

Replaceable core silver recovery equipment and method of making and using US Pat. 16 pp, US 005112390 A, May 12, 1992

### [18] Cairns, G. J. W.

Metal recovery process PCT Int. 27 pp, PCT/AU 88/00479, 29 June 1989

### [19] anonym

TMT 15 für die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern Werbeprospekt der Firma Degussa, Hanau 1987

# [20] anonym

Vorbehandlung fotografischer Abwässer Firmenschrift der Firma Kodak AG, Referat Umweltschutz, Stuttgart 1991

# [21] Betz, G.

Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von flüssigen Rückständen aus fotografischen Prozessen Ger. Offen. 10 pp, DE 4031609 A1, 19.9. 1991

# [22] Hartinger, L.

Metallverarbeitende Industrie Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik Hrsg.: Abwassertechnische Vereinigung St. Augustin, 3. Aufl. 1985, 195–486

### [23] Branch, D. A.

Silver Recovery Methods for Photoprocessing Solutions Journal of Imaging Technology 14 (6), 160-6, 1988

# [24] Cooley, A.C.

Siver Recovery Using Steel Wool Metallic Replacement Cartridges Journal of Imaging Technology 14 (6), 167–173 (1988)

# [25] Külps, H. J.; Gellermann, S. T.

Verfahren zur gemeinsamen Aufarbeitung von verbrauchten fotografischen Entwickler- und Fixierlösungen Ger. Offen. 6 pp, DE 3440894 C1, 5.6.1986

# [26] Külps, H. J.; Gellermann, S. T.; Neugebauer, H.

Sckundärrohstoffe aus Abfallösungen UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (3), S. 132–135 (1992)

# [27] Schmid-Bauer, E.; Jaumann, S.; Schestag, R.

Betrieblicher Umweltschutz Fotografen Druckschrift des Informationszentrums für betrieblichen Umweltschutz 1. Aufl. 1992

# [28] Jafari, S.; Kammel, R.; Steppke, H.-D.

Entsilberung und Regenerierung von Fixierlösungen durch spannungskontrollierte Fließbettelektrolyse Metall, 38. Jahrgang, Heft 7, Juli 1984, S. 624–630

# [29] Valentin, G.; Giron, M.; Storck, A.; Guerlet, J. P.

Un nouveau réacteur électrochimique pour la récupération d'argent dans lesbains de fixage photographique Revue Generale de l'electricité, 3, 47–55 (1992)

# [30] LaPerle, R. L.

Removal of Metals from Photographic Effluent by Sodium Sulfide Precipitation J. Appl. Photographic Eng., 2 (3), 134–146 (1976)

### [31] Uhlenbrock, Ch.; Penzc, E.

Persönliche Mitteilung, März 1993

# [32] de Munck, P.

Persönliche Mitteilung, April 1993

# [33] Neugebauer, H.

Erfassung, Bereitstellung und Einsammeln von fotochemischen Abfällen Verwertung und Entsorgung von fotochemischen Abfällen Fortbildungsveranstaltung, Mainz 1988

# [34] anonym

Silber/Degussa-Verkaufspreise/Monats- und Jahresdurchschnitte Mitteilung der Degussa AG, Geschäftsbereich Edelmetalle, 1993

### [35] Liden, C.

Occupational dermatoses from photographic chemicals with special reference to contact allergy and lichenoid reaction to colour developing agents Arbetsmiljeoinstitutet, Feorlagstjeanst, 17184 Solna, Sweden 1990

# [36] National Association of Photographic Manufactors

Environmental Effect of the Photoprocessing Chemicals NAPM Volume 1 und 2, 1974

# [37] Lebendig, W.

Persönliche Mitteilung, Juni 1993

# [38] Firma Zeller

Persönliche Mitteilung, April 1993

### [39] Oft, B.

Art und Zusammensetzung von fotochemischen Abfällen Verwertung und Entsorgung von fotochemischen Abfällen Fortbildungsveranstaltung, Mainz 1988

[40] Baumann, G.; Fathmann, H.; Hebbel, G.; Klapproth, H.; Klockner, D.; Krause, G.; Malle, K.-G.; Mann, T.; Skalicky, H.

Abwasserreinigung durch Naßoxidation Verfahrensberichte zur physikalisch-chemischen Behandlung von Abwässern, zusammengestellt vom Arbeitskreis "Physikalisch-Chemische Abwasserreinigungsverfahren" des Ausschusses Wasser und Abwasser (AWA) beim Verband der Chemischen Industrie e.V.

# [41] Herter, W.

Persönliche Mitteilung, Mai 1993

[42] Lahmeyer International GmbH, Referat Umwelttechnik

Stand der Technik bei chemisch-physikalischen Verfahren in der Abfallbehandlung UBA-Forschungsbericht 10302121, 1991

[43] Betz, G.

Vorbehandlung fotografischer Abwässer Vortrag, Referat Umweltschutz, Juli 1993

### [44] anonym

Entsilberungsgeräte CPAC Werbeprospekt der Firma Calbe Fotochemie, Calbe/Saale

# [45] anonym

Entsorgerkatalog Baden-Württemberg, LfU

# [46] anonym

Handbuch zu Recycling- und Verwertungsanlagen, ABAG, 1996

[47] Dreyhaupt, Franz Josef

VDI-Lexikon Umwelttechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994