

Anhang 53

Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)

Ergänzende Hinweise und Erläuterungen

**zu den Hinweisen und Erläuterungen
(Hintergrundpapier) des Bundesumweltministeriums
und der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser**

1. ZIEL UND VERANLASSUNG	4
2. EINLEITUNG	5
2.1. Anwendungsbereich	5
2.2. Anfallstellen von fotografischen Abwässern	6
2.3. Marktübersicht	8
2.4. Umweltbelastungen durch fotografische Prozesse	9
2.5. Inhaltsstoffe der Fotobäder	10
3. WASSERRECHTLICHE ANFORDERUNGEN	11
3.1. Wasserhaushaltsgesetz (WHG)	11
3.2. Landeswassergesetz (LWG)	11
3.3. Anhang 53 der Abwasserverordnung	12
3.3.1. Allgemeine Anforderungen des Anhangs 53	14
3.3.1.1. Getrennte Erfassung von Bädern	14
3.3.1.2. Minimierung der Badverschleppung	14
3.3.1.3. Spülwassereinsparung	16
3.3.1.4. Badrückführungen / Badrecycling	17
3.3.1.4.1. Elektrolyse	21
3.3.1.5. Organische Komplexbildner	21
3.3.1.6. Adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen (AOX)	23
3.3.2. Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung	23
3.3.2.1. Anforderungen an das Abwasser aus der Behandlung von fotografischen Bädern	24
3.3.2.2. Anforderungen an das Spülwasser	26
3.3.2.3. Bestimmung der Silberfracht im Spülwasser	28
3.3.2.4. Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung	30
4. GRUNDLAGEN DER SILBERHALOGENID-FOTOGRAFIE	34
4.1. Fotografie	34
4.2. Funktionsweise der Silberhalogenid-Fotografie	34

4.3.	Entwicklung von belichtetem Fotomaterial	35
4.4.	Farbfotografie	37
4.5.	Minilabs	37
4.6.	Entwicklungsmaschinen	38
5.	FOTOGRAFISCHE PROZESSE	39
5.1.	Fotografische Prozesse der Schwarzweißfotografie	40
5.2.	Wichtigsten Verfahren der Farbfotografie	42
5.2.1.	Chromogene Verfahren	43
5.2.1.1.	Color-Negativfilm-Prozeß (C-41 oder AP-70)	43
5.2.1.2.	Color-Papier-Prozesse (EP-2 oder AP-92, RA-4 oder AP-94)	45
5.2.1.3.	Color-Umkerfilmprozess (E-6 oder AP-44)	47
5.2.1.4.	Color-Umkehrpapierprozess (R-3 oder AP-63)	49
5.2.2.	chromolytische Verfahren, Silberfarbbleich-Verfahren	50
5.2.3.	Farbstoff-Diffusion	51
6.	SILBER	53
	Literaturverzeichnis	54
	Glossar	55

1. Ziel und Veranlassung

Diese ergänzenden Hinweise und Erläuterungen bieten den Gemeinden und den Verbänden eine Hilfestellung bei der Umsetzung des § 33 des Landeswassergesetzes (LWG) ¹ im Bereich der Silberhalogenid-Fotografie.

Die Silberhalogenid-Fotografie ist das herkömmliche analoge Fotoverfahren zur Erzeugung von Bildern (Papierabzüge und Dias) und Filmen (Kino-, Fernseh-, Mikro-, Röntgenfilme und grafische Filme). Der mengenmäßige Umfang ist jedoch in den letzten Jahren aufgrund der zunehmenden digitalen Fotografie, die nicht in den Anwendungsbereich des Anhanges 53 fällt, leicht rückgängig.

Diese hier vorgelegten ergänzenden Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 53 „Silberhalogenid-Fotografie“ stellen für die zuständigen Behörden eine weitere Erkenntnisquelle zur einheitlichen Umsetzung dieses Anhanges in Schleswig-Holstein dar. Darüber hinaus wird aufgezeigt, in welchen Fällen eine Indirekteinleitung genehmigt bzw. unter welchen Voraussetzungen diese als genehmigt gilt.

In den nachfolgenden Kapiteln, werden die Grundlagen der Silberhalogenid-Fotografie erläutert und die verschiedenen fotografischen Prozesse sowie die sich hieraus ergebenden Abwasserströme und Belastungen beschrieben.

Im Anhang 1 ist ein umfangreiches Glossar aufgenommen worden um Ihnen den Zugang in die fachliche Welt der Fotografie zu vereinfachen.

2. Einleitung

2.1. Anwendungsbereich

Der am 01.01.1999 in Kraft getretene Anhang 53 der Abwasserverordnung (AbwV)² gilt für Abwasser, dessen Schmutzfracht im Wesentlichen aus fotografischen Prozessen der Silberhalogenid-Fotografie oder aus der Behandlung von flüssigen Rückständen dieser Prozesse stammt. Somit gelten die Anforderungen des Anhangs 53 sowohl für das Abwasser, welches beim Erzeuger anfällt, als auch für die Abwässer, die bei Entsorgungsunternehmen für fotografische Bäder entstehen.

Für Kleinstbetriebe dieser Branche enthält der Anhang 53 eine Bagatellregelung. So unterliegen Betriebe mit einem Jahresdurchsatz von weniger als 200 m² Film- und Papier **nicht** den Anforderungen des Anhangs 53, sofern bei der Behandlung der fotografischen Bäder kein Abwasser anfällt. Hierzu **können** beispielsweise Ärzte, Zahnärzte, Gesundheitsämter und Vermessungsämter gehören. Um auf einen Jahresdurchsatz an Film- und Papiermaterial von mehr als 200 m² zu kommen, müsste z.B. in einer Zahnarztpraxis ungefähr 1,7 Millionen Röntgenbilder im Format 3 x 4 cm oder mehr als 5,3 Tausend Röntgenbildern im Format 12,5 x 30 cm pro Jahr angefertigt werden.

Das Abwasser aus indirekten Kühlsystemen und der Betriebswasseraufbereitung unterliegt den Anforderungen des Anhangs 31 der Abwasserverordnung.

Neben der Silberhalogenid-Fotografie gibt es noch andere Verfahren zur Herstellung von Farbfotos, die ohne Silberhalogenid als lichtempfindlich wirkende Substanz (A-gens) auskommen, wie z.B. Fotolacke (Fotoresist siehe Glossar Anhang 1). Diese Verfahren spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle und sind bisher nur als Weiterentwicklung in der Forschung zu betrachten. Für diese Verfahren gelten die Anforderungen des Anhangs 53 nicht.

2.2. Anfallstellen von fotografischen Abwässern

Die Einsatzbereiche der Fotografie sind vielfältig. So fallen nicht nur in Fotolaboren, sondern in vielen anderen Bereichen fotografische Abwässer an. Die typischsten Anfallstellen für fotografische Abwässer sind:

- Fotolabore (Fotofachlabore, Fotogroßlabore, Farblabore, Film- und Fotostudios)
- Druckereibetriebe (Fotosatz, Druckerplattenherstellung, Verlage, Repro-Anstalten, grafische Betriebe)
- Medizinischer Bereich (Krankenhäuser, Zahnkliniken, Gesundheitsämter, Arztpraxen z.B. Radiologen, Orthopäden, Lungenfacharzt)
- Textilindustrie (Textildruck)
- Leiterplattenherstellung
- Mikroverfilmung (Mikrofilmbetriebe, Bibliotheken, Archive zur Dokumentation)
- Materialprüfungen (Prüfanstalten)
- Kartografie (kartografische Institute, Vermessungsämter) (SAM³)

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die ungefähr zu erwartenden Mengen des jährlichen Film- und Papierdurchsatzes. Im Einzelfall ist jedoch die tatsächliche jährliche Film- und Papiermenge zu ermitteln.

Bei der Ermittlung des Film- und Papierdurchsatzes ist die jeweilige Gesamtfläche des Trägermaterials einschließlich eventuell **unbelichteter** Randbereiche zu berücksichtigen. Bei beidseitig beschichtetem Material ist jedoch nur die einfache Grundfläche des Papiers oder des Films für die Einstufung maßgeblich.

	Geschätzter jährlicher Film- und Papierdurchsatz in [m ² /a]
Zahnärzte Vermessungsämter Gesundheitsämter	< 200
kleinere Fotofachlabore Arztpraxen (radiologisch tätige Ärzte) Mikrofilmbetriebe	200 - 3.000
Fotofachlabore Repro-Anstalten (grafische Betriebe) kleinere Zeitungsverlage Krankenhäuser Zahnkliniken Radiologische Praxen	3.000 - 30.000
Großfinischer Fotofachlabore Fotogroßlabore Großkliniken Große Zeitungsverlage Kino- und Fernsehfilmentwicklungsstudios	> 30.000

Tabelle 1: Überblick über die ungefähr zu erwartende Menge des jährlichen Film- und Papierdurchsatzes der verschiedenen Branchen (Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft⁴)

In den nachfolgenden genannten Branchen mit Abwässern anderer Herkunftsbereiche können auch Abwasserteilströme aus der Silberhalogenid-Fotografie anfallen. Für diese fotografischen Abwässer gelten ebenfalls die Anforderungen des Anhangs 53.

- Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (Anh. 27)
- Textilherstellung und Textilveredelung (Anhang 38)
- Leiterplattenherstellung (Anhang 40)
- Zahnbehandlung (Anhang 50)
- Druckereien, Verlage (Anhang 56)

Entsorgungsunternehmen, die verbrauchte Fotobäder und/oder Abwässer bzw. Abfälle aus dem Bereich der Silberhalogenid-Fotografie sammeln und aufbereiten bzw. entsorgen, müssen ebenfalls die Anforderungen des Anhangs 53 erfüllen, wenn sie dieses Abwasser einleiten. Die jeweilige Betriebsgröße solcher Unternehmen muss rechnerisch ermittelt werden. Der Nachweis der Betriebsgröße kann über Einkaufsbelege oder einem Betriebsbuch, in dem die Einkäufe von Film- und Papiermaterial der Kunden sowie die angenommenen Mengen der verbrauchten fotografischen Bänder festgehalten werden, erbracht werden.

2.3. Marktübersicht

Der Motor des Wachstums in der Fotobranche ist zurzeit die digitale Fotografie. Der Absatz von Digitalkameras hat sich in Deutschland mit 4,9 Millionen Geräten im Jahr 2003 gegenüber dem Vorjahr verdoppelt. Hingegen hat sich der Umsatz bei Analogkameras mit 1,93 Mio. verkauften Geräten im Jahr 2003 um 30 % im Vergleich zum Vorjahr (2,81 Mio.) reduziert. Durch die zunehmende Digitalisierung kommt es im Bereich der Silberhalogenid-Fotografie (Filmverkauf und damit verbunden auch der Filmentwicklung und die Fertigung von Colorpapierbildern) zu Umsatzeinbußen. Gerade im Bereich der medizinischen Fotografie wird zunehmend auf digitale Techniken umgestellt. Der Photoindustrie Verband e.V. geht jedoch davon aus, dass der geringfügige Rückgang im Colorpapiermarkt in Zukunft durch die vermehrte Nutzung des Verbrauchers von Dienstleistungsangeboten der Branche, z.B. Bilder von digitalen Datenträgern in bewährter Fotoqualität (Papierbilder auf Silberhalogenid-Basis) herstellen zu lassen, kompensiert wird.

Diese Vermutung wird durch Zahlen der Branche belegt. Der Verkauf von Filmen nahm im Jahr 2003 mit 154 Mio. Filmen um etwas mehr als 9 % im Vergleich zum Vorjahr (2002 ca. 170 Mio. verkaufte Filme) ab. Im Bereich des Colorpapiermarktes kam es 2002 erstmals seit vielen Jahrzehnten zu einem fünfprozentigen Rückgang gegenüber dem Vorjahr. So wurden im Jahr 2002 insgesamt ca. 5 Milliarden Colorpapierbilder; annähernd 61 Bilder pro Kopf der deutschen Bevölkerung; produziert. Trotz des neunprozentigen Rückganges beim Filmverkauf sank die Produktion von Colorpapierbildern 2003 nur um weitere 5 % auf 4,8 Milliarden Stück. Die Herstellung von Colorpapierbildern von digitalen Speichermedien stieg aber von 2002 auf 2003

von 65.000 auf 350.000 Stück an. (Zahlen vom Photoindustrie Verband e.V. und aus www.handelswissen.de)⁵

2.4. Umweltbelastungen durch fotografische Prozesse

Grundsätzlich können alle in der Fotografie eingesetzten Substanzen durch Abwasser, durch Entsorgung der Abfälle (Deponie oder Müllverbrennung) und durch Verdampfen während der Verarbeitung in die Umwelt gelangen. Aus diesem Grund gibt es für alle Stoffströme Vorschriften und Grenzwerte, um einer potenziellen Umweltverschmutzung vorzubeugen.

Die Vermeidung und Verminderung von Abwässern, Abfällen und Schadstoffen in der Abluft steht grundsätzlich immer im Vordergrund.

Wenn dieses nicht möglich sein sollte, müssen die gesetzlichen Anforderungen nach dem Stand der Technik grundsätzlich so erreicht werden, dass keine Verlagerung von Umweltbelastungen in andere Umweltmedien stattfindet.

Das Abwasser der Fotobranche setzt sich generell aus mehreren verschiedenen Teilströmen mit recht unterschiedlichen Belastungen zusammen. Diese Belastungen entstehen aus den verschiedenen Prozessbädern und den Suspensionsschichten der Fotomaterialien. Entwicklungsbäder haben deshalb meist einen hohen Gehalt an organischen Substanzen, die sich jedoch häufig gut biologisch abbauen lassen. Andere Bäder hingegen wie z.B. Verarbeitungsbäder, Spülwässer und Fixierbäder haben einen hohen Silberanteil und müssen entsilbert werden, da sich das Silber an Feststoffen des gebrauchten Fixierbades anlagert und als Schlamm dann spätestens in der Kläranlage ausfallen würde. (Mehr zu Silber finden Sie in Kapitel 6.)

Welche Inhaltsstoffe in den verschiedenen Bädern enthalten sind und wie mit diesen verfahren werden soll, ist in den nachfolgenden Kapiteln 2.5 und 3.3.1.4 erläutert.

2.5. Inhaltsstoffe der Fotobäder

Die wichtigsten fotografische Bäder und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle 2 dargestellt.

Stoff	Konzentrationen von Badinhaltsstoffen				
	Entwicklerbäder	Bleichbäder	Fixierbäder	Bleichfixierbäder	Spülwasser
Silber ¹	max. 10 mg/l ²	max. 300 mg/l	max. 15 g/l ³	max. 10 g/l ³	0,1 - 200 mg/l
Eisen	-	max. 16 g/l	-	max. 10 g/l	max. 100 mg/l
Ammonium	-	max. 35 g/l	max. 40 g/l	max. 25 g/l	max. 300 mg/l
Sulfat	max. 2 g/l	-	max. 10 g/l	-	
Sulfit	max. 10 g/l	-	max. 30 g/l	max. 15 g/l	
Thiosulfat	-	-	max. 150 g/l	max. 60 g/l	max. 800 mg/l
Bromid/Chlorid	max. 3 g/l	max. 120 g/l	-	max. 25 g/l	
Entwicklungs- substanzen (Hydrochinon, Phenidon, Farb- entwickler CD 3/CD 4)	max. 12 g/l ⁴	-	- ⁵	- ⁵	
Komplexbildner (EDTA, PDTA, ADA, DTPA, NTA)	-	max. 90 g/l	-	max. 80 g/l	max. 800 mg/l
CSB	max. 100 g/l	max. 80 g/l	max. 120 g/l	max. 80 g/l	max. 2500 mg/l
BSB5	max. 60 g/l	max. 20 g/l	max. 25 g/l	max. 20 g/l	max. 1400 mg/l
PH-Wert	10 – 13	4 - 6	3,5 – 7,5	5 - 7	

Tabelle 2: Badinhaltsstoffe von fotografischen Bädern (Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 53 ⁶)

¹ Bad im Gebrauchszustand

² i. d. R. deutlich weniger

³ Durchschnittswerte bei 2 – 3 g/l

⁴ Farbentwickler bis 7 g (ber. als schwefelsaures Salz)

⁵ bei fehlender Zwischenwässerung nach dem Entwickeln enthalten diese Bäder im Gebrauchszustand Anteile des Entwicklerbades

3. Wasserrechtliche Anforderungen

3.1. Wasserhaushaltsgesetz (WHG) ⁷

Das Wasserhaushaltsgesetz ist der bundesrechtliche Rahmen für den Gewässerschutz. Der § 7a befasst sich mit den „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser“. Hier ist im Absatz 1 bestimmt, dass die Bundesregierung durch Rechtsverordnung mit Zustimmung des Bundesrates Anforderungen festlegt, die dem Stand der Technik entsprechen. Diese Anforderungen sind in der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, der Abwasserverordnung (AbwV), festgeschrieben.

3.2. Landeswassergesetz (LWG)

Abwasser, für das die AbwV Anforderungen vor Vermischung mit anderen Abwässern festlegt, darf in Schleswig-Holstein nach § 33 des LWG **nur mit Genehmigung** in das öffentliche Kanalnetz eingeleitet werden. Für Abwasser aus der Silberhalogenid-Fotografie sind solche Anforderungen im Teil D des Anhangs 53 der AbwV festgelegt.

Die Genehmigung gilt gemäß § 33 LWG als **widerruflich erteilt**, wenn

1. zur Verminderung der Schadstofffracht nach § 7 a Abs. 1 Satz 1 WHG eine serienmäßig hergestellte Abwasservorbehandlungsanlage eingebaut, aufgestellt und betrieben wird, für die eine Bauartzulassung nach § 35 Abs. 3 LWG oder ein Verwendbarkeitsnachweis nach § 35 Abs. 2 Nr. 3 LWG oder eine Zulassung im Sinne von § 35 Abs. 2 Nr. 2 LWG vorliegt,
2. die Anforderungen aus Teil D (1)1 des Anhangs 53 mit Hilfe der Abwasservorbehandlungsanlage mit Prüfzeichen eingehalten werden oder kein Abwasser aus der Behandlung von Bädern anfällt,
3. diese Abwasservorbehandlungsanlage gemäß der Zulassung gewartet, sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird,

4. dem Träger der Abwasserbeseitigungspflicht die geplante Einleitung in die öffentliche Abwasseranlage unter Vorlage der erforderlichen Pläne und Unterlagen spätestens einen Monat vor Inbetriebnahme angezeigt worden ist
5. und die Anforderungen nach Teil B des Anhangs 53 eingehalten werden.

Die bauaufsichtliche Zulassung einer Abwasserbehandlungsanlage durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) offeriert dem Betreiber nicht zwingend eine Genehmigung nach § 33 LWG. Unter welchen Voraussetzungen die Einleitung von fotografischen Abwässern als genehmigt gilt, wird in Kapitel 3.3.2.4 erläutert.

3.3. Anhang 53 der Abwasserverordnung

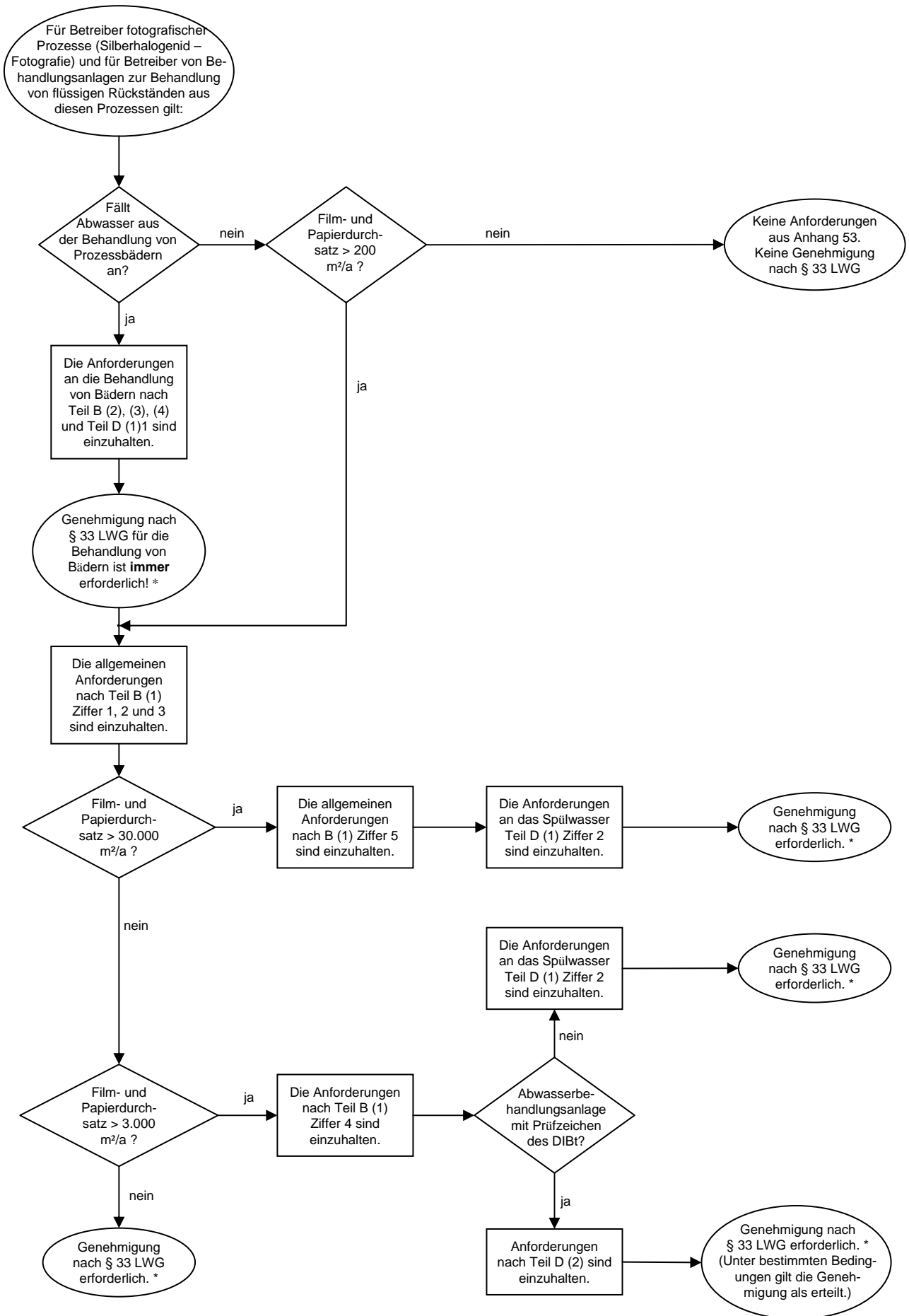
Bei der Silberhalogenid-Fotografie fallen verschiedene Abwässer an. Sie lassen sich prinzipiell in vier Gruppen einteilen.

- silberhaltiges Spülwasser
- sonstiges Spülwasser mit geringer Silberkonzentration
- behandlungsbedürftige fotografische Bäder
- nicht behandlungsbedürftige fotografische Bäder

Auf Grund der unterschiedlichen Abwässer umfasst der Anhang 53 der AbwV eine ganze Reihe von Anforderungen und Maßnahmen zur Schadstofffrachtminimierung. Er schreibt den Ausschluss bestimmter Stoffgruppen vor und enthält spezielle Forderungen an Teilströme. Um die verschiedenen Anforderungen übersichtlicher zu gestalten und für den Betreiber, sowie den Genehmigungs- und Überwachungsbehörden eine leichtere Einordnung des jeweiligen Betriebes zu ermöglichen, sind die Anforderungen des Anhangs 53 in dem nachfolgenden Flussdiagramm dargestellt.

Erläuterungen zum Flussdiagramm der **Abbildung 1**:

Die blauumrandeten Rechtecke enthalten die gesetzlichen Anforderungen der Abwasserteilströme. Durch Anklicken dieser Kästchen erscheinen die jeweiligen Anforderungen des Anhangs. Alle genehmigungspflichtigen Teilströme eines Betriebes sind in einer Genehmigung zusammenzufassen.



* Hinweis für die Genehmigungsbehörde: Alle erforderlichen Genehmigungen für das Einleiten von Abwässern aus fotografischen Betrieben in einem Bescheid zusammenfassen.

Abbildung 1: Die Anforderungen des Anhangs 53 der AbwV.

3.3.1. Allgemeine Anforderungen des Anhangs 53

Zur Verdeutlichung und Erläuterung der allgemeinen Anforderungen des Anhangs 53 Teil B werden einige Anforderungen näher erklärt.

3.3.1.1. Getrennte Erfassung von Bädern

Fotografische Bäder wie Fixier-, Entwickler-, Bleich- und Bleichfixierbäder sowie deren Badüberläufe müssen getrennt erfasst und vom Spülwasser separat gehalten werden. Um die Anforderungen des Teils D Abs. 1 Nr. 1 des Anhangs 53 einzuhalten, müssen verbrauchte Bäder je nach Fotoprozess, Film- und Papierdurchsatz intern oder extern aufbereitet und wieder eingesetzt werden. (Siehe hierzu Badrecycling Kapitel 3.3.1.4)

3.3.1.2. Minimierung der Badverschleppung

Badverschleppungen sind so gering wie möglich zu halten, da die Prozessstabilität der einzelnen Bäder durch Verunreinigungen abnimmt. Zur Vermeidung von Badverschleppungen gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Bei Rollentransportmaschinen (siehe Kapitel 4.6) muss das zu verarbeitende Material, sowie auch eventuell vorhandene Transportbänder, vor Eintauchen in ein neues Bad über geeignete Abstreif- oder Abquetschvorrichtungen geleitet werden. Die Abstreif- und Abquetschvorrichtungen müssen regelmäßig gereinigt, gewartet und erneuert werden.

Bei Walzentransportmaschinen (siehe Kapitel 4.6) wird das Fotomaterial über Walzen geführt und dabei abgequetscht. Somit ist nicht nur das Fotomaterial, sondern auch die Walze für das Verschleppen von Bädern mit verantwortlich. Die Walzen müssen regelmäßig gewartet und ausgetauscht werden.

Bei neueren Entwicklungsmaschinen kommen meist pneumatisch arbeitende Abstreifvorrichtungen zum Einsatz. Diese saugen oder blasen die am Fotomaterial anhaftende Flüssigkeit ab und leiten sie in das Bad zurück. Pneumatisch arbeitende

Abstreifer können auch mechanische Abstreif- oder Abquetschvorrichtungen unterstützen und so die Badverschleppung weiter verringern.

Badverschleppungen können schon durch Einbau eines zweiten Tanks pro Bad deutlich reduziert werden. Nachrüstungen sind jedoch meistens technisch sehr aufwendig.

Bei Hängemaschinen (siehe Kapitel 4.6) kann die Badverschleppung nur durch Einstellung einer längeren Abtropfzeit verringert werden. Da die Abtropfzeit jedoch nicht beliebig verlängerbar ist, ist eine Minimierung der Badverschleppung nur im geringen Umfang möglich. Daher sollten Hängemaschinen nur für kleine Durchsätze und spezielle Anforderungen (siehe Kapitel 4.6) eingesetzt werden.

Durch hohe Transportgeschwindigkeiten und Maßnahmen zur Homogenisierung der Bäder können benachbarte Bäder auch durch Spritzer verunreinigt werden. Können diese nicht vermieden werden, müssen geeignete Spritzschutzvorrichtungen vorhanden sein bzw. die Bäder abgedeckt werden.

Badverschleppungen werden als Verschleppungsraten in ml Flüssigkeit pro m² Film bzw. Papier angegeben. Die Verschleppungsrate gibt das Flüssigkeitsvolumen an, welches an einem Quadratmeter Fotomaterial haften bleibt und somit in das nächste Bad verschleppt wird.

Material / Maschine	Verschleppungsmenge
Film	80 ml/m ²
Color-Papier	60 ml/m ²
Hängemaschinen	100-150 ml/m ²

Tabelle 3: Verschleppungsraten verschiedener Materialien bzw. Maschinen mit regelmäßig gewarteten Abstreifvorrichtungen nach W. Baumann⁸

3.3.1.3. Spülwassereinsparung

Unabhängig von der Betriebsgröße, also auch für kleinere Betriebe mit einem Film- und Papierdurchsatz von 200 m²/a bis 3000 m²/a, ist generell die Einsparung von Spülwasser in den allgemeinen Anforderungen des Anhangs 53 verlangt. Dies kann mit Hilfe von Kaskadenspülungen, Wassersparschaltungen und Kreislaufführungen erfolgen.

Bei der Kaskadenspülung (auch Gegenstromwässerung genannt) durchläuft das Fotomaterial entgegen der Fließrichtung des Spülwassers mehrere nacheinander geschaltete einzelne Spülbehälter (Kaskaden). Der letzten Kaskade wird das frische Wasser zugegeben. Bis zur ersten Kaskade steigt die Konzentration stetig an. Nach Fixier- bzw. Bleichfixierbädern befinden sich meist 3– bis 4-fach Kaskaden.

Eine Low-flow-Wässerung ist eine gesonderte Stufe vor einer Kaskadenspülung. Diese Wässerungsstufe wird mit einer kleinen Menge des Waschwassers aus der Kaskade betrieben. Das Material wird entweder durch eine gering durchflossene Spüle geleitet oder es wird durch Aufsprühen vorgereinigt. Das Waschwasser einer Low-flow-Wässerung ist durch Badverschleppung so aufkonzentriert, dass es in gleicher Weise regeneriert werden kann, wie das vorherige Verarbeitungsbad.

Um Spülwassermengen zu reduzieren, kann der Frischwasserzulauf über den Silbergehalt des Spülwassers gesteuert werden. Eine weitere Möglichkeit ist eine Kontaktschaltung des Frischwasserzulaufs, die den Zulauf erst in Betrieb setzt, wenn sich Fotomaterial in der Entwicklungsmaschine befindet. Bei älteren Entwicklungsmaschinen ohne Spülwassersparschaltung lässt sich dieses einfach und preisgünstig nachrüsten.

Das Arbeitsaufkommen in der fotografischen Industrie unterliegt großen Saisonal- und Tagesschwankungen sowie stündlichen Schwankungen. Dem zufolge sind die Entwicklungsmaschinen oft nicht voll ausgelastet. Von welchen Spülwassermengen bei Vollauslastung der Entwicklungsmaschinen ausgegangen werden kann, ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

	Richtwerte
Schwarzweiß-Film	30-60 l/m ²
Schwarzweiß-Papier	1-10 l/m ²
Colornegativ-Film (C 41)	20-60 l/m ²
Colornegativ-Papier (Rollen- verarbeitung)	0,3 - 8 l/m ²
Colornegativ-Papier (Einzel- blatt-Verarbeitung)	bis 15 l/m ²
Colorumkehr-Film (E6)	bis 200 l/m ²

Tabelle 4: Spülwassermengen bei Vollaustlastung der Entwicklermaschinen (ATV M 769⁹)

3.3.1.4. Badrückführungen / Badrecycling

Für Betriebe mit einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 3.000 m² pro Jahr, ausgenommen der Röntgen- und Mikrofilmbereich, wird eine Rückführung von Fixierbädern in einem Recyclingprozess vorgeschrieben. Der Röntgen- und Mikrofilmbereich wurde aus Qualitätssicherungsgründen von dieser Vorschrift ausgenommen, da beispielsweise Röntgenbilder auch zur Beweissicherung herangezogen werden können und deshalb über einen längeren Zeitraum (z.B. in der Medizin 30 Jahre) aufbewahrt werden müssen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass eine Entsilberung des Fixierbades mit Elektrolysegeräten bisher zu keinen Qualitätsverlusten bei den Röntgenbildern geführt hat. Vorgeschrieben ist eine Entsilberung jedoch nicht.

Bei Betrieben mit einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 30.000 m² pro Jahr müssen Fixier-, Bleich-, Bleichfixierbäder und Farbentwickler recycelt werden. Meist findet dieses innerbetrieblich mit Hilfe einer Aufbereitung und Kreislaufführung statt. Die Bäder können jedoch auch an Dritte zur Aufbereitung mit dem Ziel der Wiederverwendung abgegeben werden.

Fixierbadregenerierung:

Mit Hilfe des Fixierbades wird das nicht reduzierte Silberhalogenid aus dem fotografischen Material entfernt. Daher enthalten gebrauchte Fixierbäder einen hohen Anteil an gelöstem Silber in Form eines Silberthiosulfatkomplexes $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. In der Re-

gel wird das Fixierbad online elektrolytisch entsilbert (Elektrolyse Kapitel 3.3.1.4.1), so dass die Silberkonzentration relativ konstant auf 0,5 mg/l gehalten werden kann. Mit der Abscheidung von elementarem Silber aus dem Silberthiosulfatkomplex an der Elektrode, wird das Thiosulfatkomplexion wieder für eine erneute Bildung eines Silberions aktiviert. Auf diese Weise wird die wichtigste Wirksubstanz des Fixierbades ständig erneuert. Durch Zugabe einer Auffrischlösung ist das Fixierbad wieder einsatzbereit. Eine zu geringe Silberkonzentration im Fixierbad (Entsilberung unter 0,2 bis 0,3 mg/l) kann zur Bildung von Silbersulfid beitragen. Dieses muss vermieden werden, da Silbersulfid das Fixierbad unbrauchbar macht. Eine offline (Chargenweise) Entsilberung ist auch möglich, hat jedoch einen stark schwankenden Silbergehalt im Fixierbad zur Folge.

Bleichbadregenerierung:

Die aktiven Substanzen in Bleichbädern sind Oxidationsmittel. Das im fotografischen Material enthaltene Silber wird im Bleichbad zu Silberionen oxidiert. Als Oxidationsmittel wird überwiegend dreiwertiges Eisen verwendet (Ammonium-Eisen-EDTA¹ oder -PDTA²), welches sich beim Bleichen zu zweiwertigem Eisen reduziert. Durch Belüftung des gebrauchten Bleichbades wird das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem Eisen reoxidiert. Nach Zugabe einer Auffrischlösung ist das Bleichbad wieder einsatzfähig.

Bleichfixierbadregenerierung:

Das Bleichfixierbad fasst die Schritte Fixieren und Bleichen zusammen. Somit enthalten gebrauchte Bleichfixierbäder Silber in Form des Silberthiosulfatkomplexes und reduzierte Bleichsubstanzen. Bei der Aufbereitung werden die Bleichfixierbäder erst entsilbert und dann belüftet. Nach Zugabe einer Auffrischlösung können die Bleichfixierbäder wieder eingesetzt werden.

Farbentwicklerregenerierung:

Bei Entwicklungsprozessen mit Silberbromid als aktive Substanz im fotografischen Material (C-41, EP-2, R-3 und E-6 siehe Kapitel 5.2.1 und folgende) gelangt Bromid

¹ (EDTA) -Ethyldiamintetraessigsäure

² (PDTA) -Popylendiamintetraessigsäure

in den Farbentwickler. Für die Entwicklung ist eine bestimmte Konzentration von Bromid notwendig. Im Laufe der Zeit wirkt die zunehmende Bromidkonzentration jedoch hemmend auf die Entwicklung. Zur Entfernung von nichtionischen, organischen Bestandteilen, wie z.B. Oxidations- und Spaltprodukten, kann der Entwickler mit einem Absorberharz behandelt werden. Anschließend wird das Bromid mit einem Anionenaustauscher aus dem Entwickler entfernt. Hierbei werden die Bromidionen durch Carbonat- oder Hydrogencarbonationen ersetzt. Nach der Zugabe verbrauchter Substanzen kann der Farbentwickler wieder eingesetzt werden.

Die Aufbereitung von chlorhaltigen Farbentwicklerlösungen (RA-4, siehe Kapitel 5.2.1.2) ist wesentlich einfacher. Hier genügt ein Auffrischen mit Chemikalien.

Erstentwickler (R3-, E6 und s/w- Prozess siehe Kapitel 5.2.1.4 und 5.2.1.3) sind bisher nicht aufbereitbar.

Stoppbäder:

Im Anhang 53 wird selbst für große Betriebe mit einem Flächendurchsatz von mehr als 30.000 m²/a **keine** Aufbereitung der Stoppbäder gefordert. Stoppbäder beenden den Entwicklungsprozess durch Senkung des pH-Wertes. Sie bestehen im wesentlichen aus Essigsäure. Der Überlauf von Stoppbädern kann regeneriert werden. Die Verunreinigungen durch verschleppte Entwicklersubstanzen können mit Anionenaustauschern entfernt werden. Nach Zugabe eines Regenerates (Auffrischlösung) kann das Stoppbad wieder verwendet werden. Die CSB-Belastung des Abwassers kann durch die Rückführung der Essigsäure erheblich reduziert werden.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Regenerierungen der verschiedenen Bäder kurz dargestellt:

	Verfahren	Rücklaufquoten
Farbentwickler	<ul style="list-style-type: none"> * Filtration * Entfernung von Bromidionen durch: Ionenaustausch Absorberharz 	Ionenaustauscher bis 60 % Ionenaustauscher und Absorption bis 90 %
Bleichbäder	<ul style="list-style-type: none"> * Oxidation (Belüftung) * Zudosierung von Auffrischlösung 	mindestens 50 %
Fixierbäder	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrolytische Entsilberung * Zudosierung von Auffrischlösung 	bis 75 %
Bleichfixierbäder	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrolytische Entsilberung bei hoher Stromdichte oder Zementation (Siehe Anhang 1) * Oxidation (Belüftung) * Zudosierung von Auffrischlösung 	bis 70 %
Stoppbäder	<ul style="list-style-type: none"> * Entfernung von verschleppten Entwicklersubstanzen durch Anionenaustauscher * Zudosierung von Auffrischlösung 	bis 90 %

Tabelle 5: Vergleich betriebsinterner Badaufbereitungsverfahren

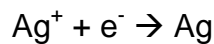
Low-Rate Chemie:

Als Low-Rate Chemie werden Regenerate (Auffrischlösungen) mit einer wesentlich höheren Wirkstoffkonzentration und niedrigerer Wasserkonzentration bezeichnet. Bei ihrem Einsatz wird weniger Regenerat zugeführt, wodurch sich das Volumen des Badüberlaufes reduziert. Der Einsatz von Low-Rate Chemie setzt eine präzise Dosierung und einen ausreichend hohen Durchsatz voraus. In Einzelfällen ist eine Reduzierung des Volumens des zu entsorgenden Badüberlaufs bis zu 50% möglich. Neuere überlaufarme Regeneriersysteme können einem Badrecycling gleichwertig sein. Der Nachweis hierfür muss vom Betreiber erbracht werden. Er gilt als erbracht, wenn der Chemikalieneinsatz pro Quadratmeter verarbeitetes Fotomaterial nicht höher ist, als bei herkömmlichen Recyclingverfahren.

3.3.1.4.1. Elektrolyse

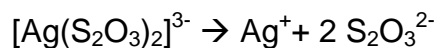
Das häufigste Verfahren zur Entsilberung der gebrauchten Fixierbäder ist die Elektrolyse. Werden in eine wässrige Lösung Elektroden eingehängt, an denen eine Spannung (Gleichstrom) angelegt wird, so wandern die Kationen (positiv geladene Ionen) zur Kathode (Minuspol) und die Anionen (negativ geladenen Ionen) zur Anode (Pluspol) und entladen sich dort.

Enthält die wässrige Lösung positiv geladene Silberionen, so nehmen diese Ionen bei Überschreitung einer bestimmten Spannung Elektronen von der Kathode auf und lagern sich an dieser als Silber ab.



Natürlich finden auch Reaktionen an der Anode statt, die hier jedoch nicht näher betrachtet werden, da sie keinen Einfluss auf die Entsilberung haben.

In gebrauchten Fixierbädern liegt Silber in gelöster Form überwiegend als Dithiosulfatkomplex vor, der mit Silberionen im Gleichgewicht steht.



Werden der Lösung Silberionen entzogen, so bilden diese sich aus dem Dithiosulfatkomplex nach, so dass die Lösung immer Silberionen enthält.

Um möglichst reines Silber an der Kathode zu bekommen, sollte der Silbergehalt der Lösung nicht kleiner als 1g/l sein und die angelegte Spannung 1,3 Volt betragen. Ist der Silbergehalt niedriger, so muss die Spannung erhöht werden. Je höher die angelegte Spannung ist, desto mehr störenden Nebenreaktionen treten an der Kathode auf. Zur elektrolytischen Entsilberung eignen sich besonders Silberlösungen mit Silberkonzentrationen die größer als 1 g/l sind, wie z.B. verbrauchte Fixierbäder und Bleichfixierbäder.

3.3.1.5. Organische Komplexbildner

Der Anhang 53 fordert, dass das Abwasser aus der Behandlung von Bleich- und Bleichfixierbädern keine organischen Komplexbildner enthalten darf, die nicht den geforderten DOC-Abbaugrad (80 % nach 28 Tagen) erreichen. EDTA¹ und PDTA²

¹ (EDTA) Ethylendiamintetraessigsäure

² (PDTA) Popylendiamintetraessigsäure

gehören zu diesen schwer abbaubaren Komplexbildnern. Verbrauchte Bleich- und Fixierbäder, die schwer abbaubare Komplexbildner enthalten, dürfen nicht mit Fixier- oder Entwicklungsbädern gemischt und müssen als Abfall ordnungsgemäß entsorgt werden. Eine vorherige Reduzierung des Volumens durch Eindampfung ist sinnvoll.

Sollten diese Stoffe im Betrieb keine Verwendung finden, kann der Betreiber durch Führung eines Betriebsbuches, in dem alle Betriebs- und Hilfsstoffe aufgeführt sind und deren Verwendung belegt wird, den Nachweis erbringen, dass sein Abwasser frei von diesen Stoffen ist. Von allen Betriebs- und Hilfsstoffen müssen dem Betreiber Herstellerangaben vorliegen, aus denen ersichtlich ist, dass die oben genannten unerwünschten Stoffe im Abwasser nicht enthalten sind.

Viele Fotobäder enthalten in kleinen Mengen Komplexbildner als Kalkbindemittel. In Bleich- und Bleichfixierbädern werden ihre Eisenkomplexe als Bleichsubstanzen verwendet. Am häufigsten wurde hierfür Ammonium-Eisen-EDTA eingesetzt. Auf Grund seiner großen Stabilität ist die Aufarbeitung von Bleichbädern mit EDTA (nur durch belüften) besonders leicht. Im Hinblick auf die Abwasser- und Umweltbelastung ist seine Stabilität jedoch ein entscheidender Nachteil. Ammonium-Eisen-EDTA ist nicht biologisch abbaubar. Selbst nach Uferfiltration und nach der Behandlung mit Aktivkohle und Ozon ist es im Trinkwasser noch nachweisbar. Zum Einsatz kommt auch das Eisen-PDTA welches wirkungsvoller ist und damit geringer dosiert eingesetzt werden kann (Reduzierungen bis zu 50 % möglich). Da es jedoch ebenfalls nicht biologisch abbaubar und nicht in der Papierverarbeitung einsetzbar ist, stellt es keine wirkliche Alternative zu EDTA dar.

Drei Verbände der Fotobranche (Fachverband der Photochemischen Industrie e.V., Bundesverband der Photo-Großlaboratorien e.V. und Verband der Fotofachlabore e.V.) haben im Januar 1998 gegenüber dem Bundesministerium für Umwelt eine Selbstverpflichtung zur Reduzierung der schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA / PDTA abgegeben. Die Hersteller von Fotochemikalien haben sich verpflichtet neue Bleich- und Bleichfixierbäder auf den Markt zu bringen, die einen um 50 % reduzierten Gehalt an schwer abbaubaren Komplexbildnern aufweisen. Als Ausgangskonzentrationen wurden die von 1995 üblichen Werte gewählt. Seit 2001 sind Produkte

mit biologisch leicht abbaubaren Komplexbildnern (ADA¹, MIDA² und EDDS³) erhältlich. Die Anwender haben sich verpflichtet, diese neuen Bäder innerhalb eines Jahres einzusetzen oder im gleichen Zeitraum durch andere Maßnahmen eine vergleichbare Reduzierung des Eintrags an schwer abbaubaren Komplexbildnern zu erreichen.

Auf Grund dieser Selbstverpflichtung der Fotobranche hat sich die Fracht von schwer abbaubaren Komplexbildnern (in mg schwer abbaubarer Komplexbildner je Quadratmeter Film und Papier) um mehr als 50% reduziert.

3.3.1.6. Adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen (AOX)

Chlor oder Hypochlorit als Oxidationsmittel darf bei der Aufbereitung der Bäder nicht eingesetzt werden, da es hierdurch zur AOX-Bildung kommen kann.

Auch hier kann der Nachweis, dass das Abwasser frei von diesen Stoffen ist, mit einem Betriebsbuch erbracht werden, in dem alle Betriebs- und Hilfsstoffe zur Aufbereitung der Bäder aufgeführt und deren Verwendung belegt wird. Von allen diesen Betriebs- und Hilfsstoffen müssen dem Betreiber Herstellerangaben vorliegen, aus denen ersichtlich ist, dass sie kein Chlor und Hypochlorit als Oxidationsmittel enthalten.

3.3.2. Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

Im Teil D des Anhangs 53 der AbwV werden Anforderungen an Abwasser aus der Behandlung von Bädern so wie an Spülwässern gestellt. Diese Anforderungen sind **vor der Vermischung mit anderen Abwässern** einzuhalten.

¹ (ADA) Alanindiessigsäure

² (MIDA) Methyliminodiacetat

³ (EDDS) Ethylendiamindisuccinat)

3.3.2.1. Anforderungen an das Abwasser aus der Behandlung von fotografischen Bädern

Die Einleitung von Abwässern aus der Behandlung von fotografischen Bädern unterliegt **keiner** Bagatellregelung. Jede Abwassereinleitung aus der Behandlung von fotografischen Bädern, unabhängig von der Menge, der Beschaffenheit und der Betriebsgröße, bedarf einer Genehmigung. Die einzuhaltenden Überwachungswerte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Sie sind vor einer Vermischung mit anderen Abwässern einzuhalten.

	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden- Mischprobe mg/l	Stichprobe mg/l
Silber	0,7	-
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	-	0,5
Chrom, gesamt	0,5	-
Chrom VI	-	0,1
Zinn	0,5	-
Quecksilber	0,05	-
Cadmium	0,05	-
Cyanid, gesamt	2	-

Tabelle 6: Überwachungswerte für Abwasser aus der Behandlung von fotografischen Bädern.

Im Genehmigungsbescheid sollten nur die Werte aufgenommen werden, die im Abwasser zu erwarten sind. Die Tabelle 7 zeigt, aus welchen möglichen Quellen die Abwässer stammen, die die Festlegung der Überwachungswerte nach sich ziehen.

Stoff / Stoffgruppe	Vorkommen
Silber	Film- und Papiermaterial, insbesondere Fixier- und Bleichfixierbäder, fotografische Bäder, Spülwasser
AOX	Reinigungsmitteln
gesamt Chrom / Chromat	chromatsensibilisierte Fotoschichten auf Filmmaterial und Papier, Bleichbäder, Entwicklerbäder, Verstärkerbäder, Härte- und Stabilisierbäder, Tankreiniger, Abschwächer
Zinn	Umkehrbäder (Zinn-II-chlorid)
Quecksilber	lichtempfindliches Agens in Film- und Papiermaterial, Verstärkerbäder
Cadmium	Fixierbäder, lichtempfindliches Agens in Film- und Papiermaterial, seltener als Gradationsverbesserer in der Emulsionsschicht von Film- und Papiermaterial importierter Spezialfilme,
gesamt Cyanid	Bleichbäder (Hexacyanoferrat) in der Kinefilmentwicklung, Abschwächer

Tabelle 7: Mögliche Quellen von Stoffen bzw. Stoffgruppen, die die Festlegung von Überwachungswerten nach sich ziehen

Bei den im Kapitel 3.3.1.4 beschriebenen internen Auffrisch- und Regenerierungsverfahren fallen in der Regel keine Abwässer an. Weitergehende Behandlungen verbrauchter Bäder werden nur in seltenen Fällen intern vorgenommen. Im Allgemeinen werden verbrauchte Bäder, zum Teil nach Eindampfung (zur Volumenreduzierung), an spezielle Entsorgungsunternehmen abgegeben. Die nicht wieder regenerierbaren Bäder werden hier in erster Linie durch elektrolytische Entsilberung, Zementation (siehe Anhang 1) oder Fällung entsilbert und dann entsorgt. Die Hauptentsorgungsverfahren sind die Verdampfung und die Oxidation.

Verdampfung:

Bei der Verdampfung werden die Bäder auf ca. 10 bis 25% des Ursprungvolumens eingedampft. Dieses Kondensat kann in einer Untertagedeponie deponiert, in einer Sonderabfallverbrennungsanlage verbrannt oder in einer Hochdrucknassoxidation (siehe Anhang 1) behandelt werden.

Oxidation:

Mit einer mehrstufigen Oxidation ist es möglich Entwicklungsbäder, Fixierbäder und Bleichfixierbäder so vorzubehandeln, dass die Möglichkeit besteht, sie unter Einhaltung der Grenzwerte in die öffentliche Kanalisation einzuleiten. Die Bäder müssen hierfür als thiosulfatfreie und thiosulfathaltige Bäder (Fixierbäder und Bleichfixierbäder) getrennt gesammelt werden. Da mit Hilfe der Oxidation kein Silber zurückgewonnen werden kann, müssen die Bäder vorentsilbert sein.

3.3.2.2. Anforderungen an das Spülwasser

Der Anhang 53 schreibt für die Einleitung von Spülwasser aus der Silberhalogenid-Fotografie als Überwachungswerte produktionspezifische Frachtwerte in mg Silber pro m² entwickeltem Film bzw. Papier vor. Diese Silberfrachtwerte sind nach Betriebsgröße und Art der Fotomaterialien (Schwarz/Weiß- bzw. Farbfotografie) gestaffelt. Da es in der Fotoindustrie zu großen Saisonal- und Tagesschwankungen kommt (z.B. durch allgemeine Urlaubszeiten), sind die Entwicklungsmaschinen nur in den seltensten Fällen voll ausgelastet. Oft werden diese nur zu ca. 5 bis 20% ausgelastet. Deshalb können bei der Festlegung der Überwachungswerte keine Konzentrationswerte (ermittelt aufgrund der maximalen Maschinenkapazität) herangezogen werden.

Für die Anforderungen aus dem Anhang 53 an das Spülwasser werden fotografische Betriebe in folgende Betriebsgrößen eingeteilt:

- Für Betriebe mit einem Fotomaterialverbrauch von **weniger als 200 m² bis zu 3.000 m² pro Jahr** gibt es in Bezug auf Spülwasser keine Auflagen aus dem Anhang 53. Das Spülwasser darf ohne Vorbehandlung eingeleitet werden. Für Indirekteinleiter gelten natürlich die Anforderungen aus der kommunalen Satzung. Basierend auf dem Merkblatt M115¹⁰ der DWA liegt der Grenzwert für Silber in den meisten Satzungen bei 1 mg/l.
- Für Betriebe mit einem Fotomaterialverbrauch **von 3.000 m² bis 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 einem Fotomaterialverbrauch von **mehr als 30.000 m² pro Jahr** darf die Silberfracht 30 mg/m² nicht überschreiten.

*Sind in Betrieben mehrere Entwicklungsmaschinen vorhanden, gelten die Anforderungen des Anhangs 53 jeweils für die Summe der Entwicklungsmaschinen, die in einem betrieblichen Zusammenhang stehen. Ein **betrieblicher Zusammenhang** besteht für die Entwicklungsmaschinen,*

- *deren Spülwasser gemeinsam in einer Anlage vorbehandelt wird **oder***
- *die an einer gemeinsamen Anlage zur Entsilberung oder zur Aufbereitung der Regenerierlösungen angeschlossen sind.*

Für die Einhaltung der Silberfrachtwerte im Spülwasser stehen den Betrieben folgende Möglichkeiten der Reduzierung zur Verfügung:

- Verminderung der Badverschleppung
(Methoden zur Verminderung der Badverschleppung werden in Kapitel 3.3.1.2 erläutert)
- Fixierbadentsilberung
(Siehe hierzu Methoden zur Fixierbadregenerierung im Kapitel 3.3.1.4)
- Entsilberung des Spülwassers

Durch geringe Badverschleppungen und Online-Entsilberung des Fixierbades können im Allgemeinen in Betrieben mit einem Papier- und Filmdurchsatz bis zu 30.000 m²/a die Silberwerte im Spülwasser eingehalten werden. In Betrieben die vermehrt mit Hängemaschinen entwickeln (siehe Kapitel 4.6), ist dieses meistens jedoch nicht möglich, da es keine geeigneten Maßnahmen zur Reduzierung der Badverschleppung gibt. Bei Betrieben mit einem Papier- und Filmdurchsatz über 30.000 m²/a kann in der Regel durch eine zusätzliche Entsilberung des Spülwassers der Überwachungswert für Spülwasser eingehalten werden.

3.3.2.3. Bestimmung der Silberfracht im Spülwasser

Zur Bestimmung der Silberfracht im Spülwasser können verschiedene Methoden angewandt werden. Zur Berechnung der Silberfrachten werden die Tagesabflussmengen der Spülwässer (m³/d) benötigt. Um den Aufwand zur Bestimmung der Silberfrachten dauerhaft gering zu halten, ist es sinnvoll, zumindest die Spülwasserabflüsse aller Entwicklungsmaschinen ohne allgemeine bauaufsichtliche Zulassung zusammen zu führen und mit einem summierenden Durchflussmessgerät zu versehen. Sollten diese Spülwasserabflussmengen jedoch nicht messbar sein, kann auch mit den täglichen Frischwasserzuläufen zu den jeweiligen Entwicklungsmaschinen gerechnet werden. Der entsprechende tägliche Film- und Papierdurchsatz ist grundsätzlich dem Betriebsbuch zu entnehmen.

Fall 1: Gemeinsamer Spülwasserabfluss

Für den Fall, dass es einen gemeinsamen Spülwasserabfluss gibt, kann die Silberfracht F_{Ag} wie folgt ermittelt werden:

$$F_{Ag} = \frac{C \cdot Q}{D}$$

C = Silberkonzentration in der nicht abgesetzten, homogenisierten qualifizierten Stichprobe im Spülwasser in mg/l

Q = Abwasser aus den Spülbädern am Tag der Messung in Litern

D = gesamter Film- und Papierdurchsatz am Tag der Messung in m².

Die Messstelle für die Probenahme des Spülwasserabflusses muss nach der Zusammenführung aller Spülwasserzuflüsse bzw. nach einer eventuell vorhandenen gemeinsamen Entsilberung eingerichtet sein.

Fall 2: Getrennte Spülwasserabflüsse

Besteht keine Möglichkeit die Spülwasserabläufe zusammen zu führen, müssen die Silberkonzentrationen und Spülwassermengen an den einzelnen Anfallstellen ermittelt werden. Zur Ermittlung der Silberfracht im gesamten Spülwasser F_{AG} gilt folgende Formel:

$$F_{Ag} = \frac{C_1 \cdot Q_1 + C_2 \cdot Q_2 + C_3 \cdot Q_3 + \dots + C_n \cdot Q_n}{D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n}$$

$C_{1...n}$ = Silberkonzentration in der nicht abgesetzten, homogenisierten qualifizierten Stichprobe im Spülwasser einer Entwicklungsmaschine in mg/l.

$Q_{1...n}$ = Abwasser aus den Spülbädern einer Entwicklungsmaschine am Tag der Messung in Litern.

$D_{1...n}$ = gesamter Film- und Papierdurchsatz am Tag der Messung in m².

Fall 3: Ermittlung durch Badverschleppung

Für Betriebe ohne Spülwasserentsilberung kann die Silberkonzentration des Spülwassers auch mit Hilfe der Verschleppungsraten der einzelnen Entwicklungsmaschinen ermittelt werden. Sollten keine Herstellerangaben über die Verschleppungsraten der einzelnen Entwicklungsmaschinen vorhanden sein, oder es Hinweise für eine nicht mehr einwandfreie Funktion der Vorrichtungen zur Vermeidung von Verschleppung (Abstreif-, Abquetschvorrichtungen, pneumatisch arbeitende Abstreifvorrichtungen siehe hierzu auch Kapitel 3.3.1.2) vorliegen, dann muss die Verschleppungsrate der jeweiligen Entwicklungsmaschine vom Betreiber ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Silberfracht im gesamten Spülwasserabfluss müssen die Silberkonzentrationen der Fixierbäder bzw. der Bleichfixierbäder der einzelnen Entwicklungsmaschinen ermittelt werden. Zur Berechnung der Silberfracht F_{AG} im Spülwasserabfluss wird dann folgende Formel verwendet:

$$F_{Ag} = \frac{C_{fix1} \cdot R_{fix1} \cdot D_1 + C_{fix2} \cdot R_{fix2} \cdot D_2 + C_{fix3} \cdot R_{fix3} \cdot D_3 + \dots + C_{fixn} \cdot R_{fixn} \cdot D_n}{D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n}$$

$C_{fix1...fixn}$ = Silberkonzentration in der nicht abgesetzten, homogenisierten qualifizierten Stichprobe im letzten Tank des Fixierbads einer Entwicklungsmaschine in mg/l.

$R_{fix1...fixn}$ = Verschleppungsvolumen aus dem letzten Tank des Fixierbads in das nachfolgende Spülbad einer Entwicklungsmaschine in l/m².

$D_{1...n}$ = Film- bzw. Papierdurchsatz einer Entwicklungsmaschine in m²/a.

3.3.2.4. Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung

Für Betriebe mit einem Film- und Papierdurchsatz zwischen 3 000 und 30 000 m²/a bietet der Anhang 53 der AbwV im Teil D Absatz 2 die Möglichkeit eine Abwasserbehandlungsanlage mit allgemein bauaufsichtlicher Zulassung (oder nach Landesrecht zugelassene Abwasserbehandlungsanlage oder eine andere gleichwertige Zulassung) zur Minderung der Silberfracht im Spülwasser zu betreiben. Bei Verwendung einer entsprechenden Anlage und Einhaltung von speziellen Randbedingungen gelten die Mindestanforderungen für Silber im Abwasser als eingehalten.

Die allgemein bauaufsichtliche Zulassung wird vom Deutschen Institute für Bautechnik in Berlin (DIBt) vergeben.

Die Anlagen zur Begrenzung des Silbergehaltes in Abwässern aus fotografischen Verfahren mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung des DIBt lassen sich in zwei Anlagentypen unterteilen. Es gibt Elektrolysegeräte, die Silber aus Fixierbadlösungen auf elektrolytischem Weg abscheiden. Durch den geringeren Silbergehalt im Fixierbad gelangt durch nicht vermeidbare Badverschleppung weniger Silber ins Spülwasser. Die vorgeschriebenen Grenzwerte werden somit eingehalten.

Bei anderen Anlagentypen handelt es sich um Entwicklungsmaschinen, bei denen die Silberkonzentration des Spülwassers durch eine meist zweistufige Fixierbadkaskade gering gehalten wird. Das zu entwickelnde Fotomaterial durchläuft zwei Fixierbadtanks. Im ersten Tank ist die Fixierung meist schon abgeschlossen und der Silbergehalt recht hoch. Im zweiten Fixierbadtank ist der Silbergehalt wesentlich niedriger und durch Badverschleppung kann somit nur wenig Silber in das nachfolgende Spülwasser gelangen.

In Schleswig-Holstein darf nach § 33 LWG silberhaltiges Spülwasser aus fotografischen Prozessen nur **mit Genehmigung** in das öffentliche Kanalnetz eingeleitet werden. **Diese Genehmigung gilt jedoch als widerruflich erteilt, wenn**

1. zur Verminderung der Schadstofffracht nach § 7 a Abs. 1 Satz 1 des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) eine serienmäßig hergestellte Abwasservorbehandlungsanlage eingebaut, aufgestellt und betrieben wird, für die eine Bauartzu-

lassung nach § 35 Abs. 3 LWG oder ein Verwendbarkeitsnachweis nach § 35 Abs. 2 Nr. 3 LWG oder eine Zulassung im Sinne von § 35 Abs. 2 Nr. 2 LWG vorliegt,

2. der Film- und Papierdurchsatz zwischen 3 000 und 30 000 m²/a liegt,
3. kein Abwasser aus der Behandlung von Bädern anfällt,
4. die Abwasservorbehandlungsanlage gewartet sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird und
5. dem Träger der Abwasserbeseitigungspflicht die geplante Einleitung in die öffentliche Abwasseranlage unter Vorlage der erforderlichen Pläne und Unterlagen spätestens einen Monat vor Inbetriebnahme angezeigt worden ist.

Werden die Voraussetzungen, die in den Punkten 1 bis 5 beschrieben sind, **nicht** erfüllt, muss der Einleiter einen Antrag auf Genehmigung stellen. Erfüllt der Betreiber der Abwasservorbehandlungsanlage die o. g. Voraussetzungen, hat er seine Einleitung spätestens einen Monat vor Inbetriebnahme anzuzeigen. Sowohl für den Antrag auf Einleitung als auch die Anzeige vor Inbetriebnahme steht das Formblatt 1 (Formblatt 1: Fotografische Abwässer aus der Silberhalogenid-Fotografie) im Indirekteinleiterhandbuch (im Internet) zur Verfügung.

Geräte mit einer derartigen allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung tragen als Kennzeichen das Übereinstimmungszeichen „Ü“ (Ü-Zeichen).

Die bauaufsichtliche Zulassung des DIBt ist zeitlich begrenzt. Diese Befristung gilt für die Herstellerfirma und kann auf deren Antrag (erneute Prüfung durch das DIBt) verlängert werden. Ist eine bauaufsichtliche Zulassung für eine Abwasserbehandlungsanlage abgelaufen und wird vom Hersteller dieser Anlage keine Zulassungsverlängerung für diesen Anlagentyp beim DIBt gestellt, so muss überprüft werden, ob sie noch den allgemein anerkannten Regeln der Technik entspricht. Sofern sich die Anforderungen nach der AbwV nicht verändert haben, ist davon auszugehen, dass Abwasserbehandlungsanlagen zur Minimierung der Silberfracht, die ordnungsgemäß betrieben, gewartet und überprüft werden und keinen Defekt aufweisen nach Ablauf ihrer Frist unter den Bedingungen der Zulassung die Anforderungen an die Einleitung noch erfüllen.

Einige Röntgenentwicklungsmaschinen und elektrolytische Entsilberungsgeräte für Fixierbäder haben bereits eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung. In der Tabelle 8 sind alle derzeit dem LANU (Landesamt für Natur und Umwelt) bekannten zugelassenen oder als zugelassen geltende Abwasserbehandlungsanlagen zur Minimierung der Silberfracht aufgeführt. Sollten in dieser Tabelle Abwasserbehandlungsanlagen fehlen (z.B. ältere Anlagen, deren Zulassung vom DIBt abgelaufen ist oder Anlagen die gerade neu zugelassen wurden), die die Anforderungen des Anhang 53 der AbwV erfüllen, so bitten wir Sie dieses dem LANU, Hamburger Chaussee 25, 24220 Flintbek mitzuteilen. Die zurzeit gültigen Zulassungen sind auch im Internet auf den Seiten des DIBt unter www.DIBt.de einsehbar.

Zulassungsnummer	Geltungsdauer bis	Zulassungsgegenstand	Antragsteller	Anlagenart
Z-77.42-7	01.08.2008	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehalts in Abwässern aus fotografischen Verfahren Elektrolysegeräte „Kodak X-OMAT Fixer Manager II“	KODAK GmbH	Elektrolysegerät zur Entsilberung von Fixierbadlösungen aus fotografischen Verfahren (Röntgenfilme bzw. Filmen mit geringem Silbergehalt und Farb-Fotofilmmaterial) < 30.000 m ² /a und > 30.000 m ² /a
Z-77.41-1 12.08.1998	11.08.2003	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehalts in Abwässern aus fotografischen Verfahren, Röntgenentwicklungsmaschinen mit Fixierbadkaskade Typ „Agfa Curix HT 530 EOS“	Agfa-Gevaert AG Kaiser-Wilhelm-Allee 51373 Leverkusen	Entwicklungsmaschine mit zweistufiger Gegenstrom-Fixierbadkaskade für Röntgenfilme 3000 – 30000 m ² /a
Z-77.41-3	13.06.2005	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehalts in Abwässern aus fotografischen Verfahren Entwicklungsmaschine mit Fixierbadkaskade Typ „Agfa Structurix NDT S ECO“	Agfa-Gevaert AG Kaiser-Wilhelm-Allee 51373 Leverkusen	Entwicklungsmaschine mit Fixierbadkaskade für Röntgenfilme bzw. Filmen mit geringem Silbergehalt 3000 – 30000 m ² /a
Z-77.41-2	26.09.2004 wurde um 5 Jahre verlängert	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehalts in Abwässern aus fotografischen Verfahren Röntgenfilm-Entwicklungsmaschine mit Fixierbadkaskade Typ „Classic E.O.S.“ und „Compact E.O.S.“	Agfa-Gevaert AG Kaiser-Wilhelm-Allee 51373 Leverkusen	Röntgenfilm-Entwicklungsmaschine mit Fixierbadkaskade 3000 – 30000 m ² /a
Z-77.42-4	08.05.2002	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehaltes in Abwässern aus fotografischen Verfahren Elektrolysegeräte Typ „DORYS-mini“	Heidloph Elektro GmbH & Co, KG Starenstraße 23 93309 Kehlheim/Donau	
Z-77.42-5	14.05.2002	Anlagen zur Begrenzung des Silbergehaltes in Abwässern aus fotografischen Verfahren Elektrolysegeräte Typ „DORYS-EC“	Heidloph Elektro GmbH & Co, KG Starenstraße 23 93309 Kehlheim/Donau	Elektrolysegerät zur Entsilberung von Fixierbädern aus fotografischen Verfahren (Röntgenfilme, Farbfilme mit getrennten Bleich- und Fixierbädern, S/W-Filme und grafische Entwicklungsprozesse)

Tabelle 8: Derzeitig vom DIBt zugelassene Abwasserbehandlungsanlagen zur Begrenzung des Silbergehalts in Abwässern aus fotografischen Verfahren

4. Grundlagen der Silberhalogenid-Fotografie

4.1. Fotografie

Fotografie „mit Licht gemaltes Bild“ ist die Gesamtheit der Verfahren zur Herstellung von dauerhaften Abbildungen durch Einwirkung von Strahlung. Sie dient der Erfassung, Speicherung und Wiedergabe von optisch darstellbaren Informationen. Es gibt eine ganze Reihe von fotografischen Verfahren. In diesen Erläuterungen wird jedoch nur auf die Silberhalogenid-Fotografie, auch Silberfotografie genannt, eingegangen.

4.2. Funktionsweise der Silberhalogenid-Fotografie

Die für die Silberhalogenid-Fotografie notwendigen Substanzen sind in eine, auf Gelatinebasis bestehende Suspensionsschicht eingebettet. Diese Suspensionsschicht ist auf einem Trägermaterial (je nach Anwendung Kunststoff oder Papier) aufgebracht. Eine weitere Schutzschicht schirmt die Suspensionsschicht gegen äußere Einwirkungen ab und eine Haftschrift sorgt für die Befestigung am jeweiligen Trägermaterial.

In der Suspensionsschicht sind lichtempfindliche Silberhalogenidkristalle, in Form von feinst verteilten unlöslichen Körnern, Farbkuppler im Colorbereich und zahlreiche Hilfsstoffe eingebettet. Silberhalogenidkristalle sind ca. $0,2/1000$ bis $2/1000$ mm groß und bestehen aus ca. 20 Milliarden Silberionen und ebensovielen Halogenidionen. Bei Farbfilmern kann die Suspensionsschicht aus bis zu 15 Einzelschichten bestehen. Durch Einwirkung von Strahlung (sichtbares Licht, für Spezialzwecke auch Infrarot-, Ultraviolett-, Röntgen- oder Elektronenstrahlen) wandern Silberionen durch das Silberhalogenidkristall und verbinden sich zu Clustern, den so genannten Latentbildkeimen Ag_n . Für das menschliche Auge sind diese Keime unsichtbar, da sie nur aus wenigen Silberionen bestehen. Die angesammelte Menge Silber ist der Strahlungseinwirkung proportional. Das belichtete Material enthält nun ein latentes (verborgenes) Bild, welches bei der fotografischen Entwicklung verstärkt und somit für das menschliche Auge sichtbar wird. (Siehe Abbildung 2)

4.3. Entwicklung von belichtetem Fotomaterial

Die Entwicklung eines belichteten Fotomaterials besteht aus verschiedenen hintereinander ablaufenden chemischen Reaktionsschritten. Am Beispiel eines Schwarz/Weiß Filmes werden nachfolgend die wichtigsten Abläufe einer Entwicklung dargestellt. (Siehe Abbildung 2)

I. Entwickeln

Entwicklerbäder reduzieren die Silberhalogenidkristalle in der Suspensionsschicht, die einen Latentbildkeim Ag_n tragen, mit einem Reduktionsmittel (Entwicklersubstanz) zu metallischem Silber. Die Latentbildkeime wirken dabei als Katalysatoren. Auf Grund ihrer katalytischen Wirkung werden die belichteten Silberhalogenidkristalle wesentlich schneller reduziert als unbelichtete Silberhalogenidkristalle.

II. Stoppen

Als Stopfbad wird eine schwach saure Lösung (z.B. sehr verdünnte Essigsäure; pH \approx 5) verwendet, die den Entwicklungsvorgang beendet. Dieses ist notwendig um zu vermeiden, dass auch unbelichtete Silberhalogenidkristalle entwickelt werden. Mit dem Stopfbad werden Entwicklersubstanzen und vom Entwicklungsgang zurückgehaltene Alkaliionen aus der Schicht entfernt. Auf diese Weise wird das Fixierbad nicht verunreinigt.

III. Fixieren

Das bei der fotografischen Entwicklung nicht reduzierte Silberhalogenid (Silberhalogenid ohne Latentbildkeim) wird im Fixierbad aus der Gelatineschicht entfernt, um diese lichtunempfindlich zu machen. Als Fixiermittel werden Stoffe verwendet, die das Silberhalogenid unter Komplexbildung aus der Schicht herauslösen. Überwiegend werden hierfür Fixiersalze wie Natriumthiosulfat oder Ammoniumthiosulfat eingesetzt. Gebrauchte Fixierbäder enthalten einen beträchtlichen Anteil an gelöstem Silber.

IV. Wässern

In der Wässerung werden überschüssige Fixiersalze und andere noch verbliebene lösliche Chemikalienreste aus der fotografischen Schicht entfernt. Dieses ist wichtig

für eine längere Haltbarkeit des Fotomaterials. Das so entstandene Bild führt zu einem in den Helligkeitswerten gegenüber dem Original negativen Bild, dem so genannten Negativ.

V. Trocknung

Um das Bild weiter bearbeiten zu können, muss das Negativ zunächst einmal getrocknet werden. Durch das entziehen des Wassers geht die zuvor aufgequollene Gelatineschicht auf ihr ursprüngliches Volumen zurück. Der fotografische Prozess ist damit abgeschlossen.

Um ein Positiv zu erhalten, wird das Negativ auf Fotopapier belichtet. Das Fotopapier wird im Prinzip einer gleichartigen Verarbeitung wie in den oben erläuterten Schritten I - V unterworfen.

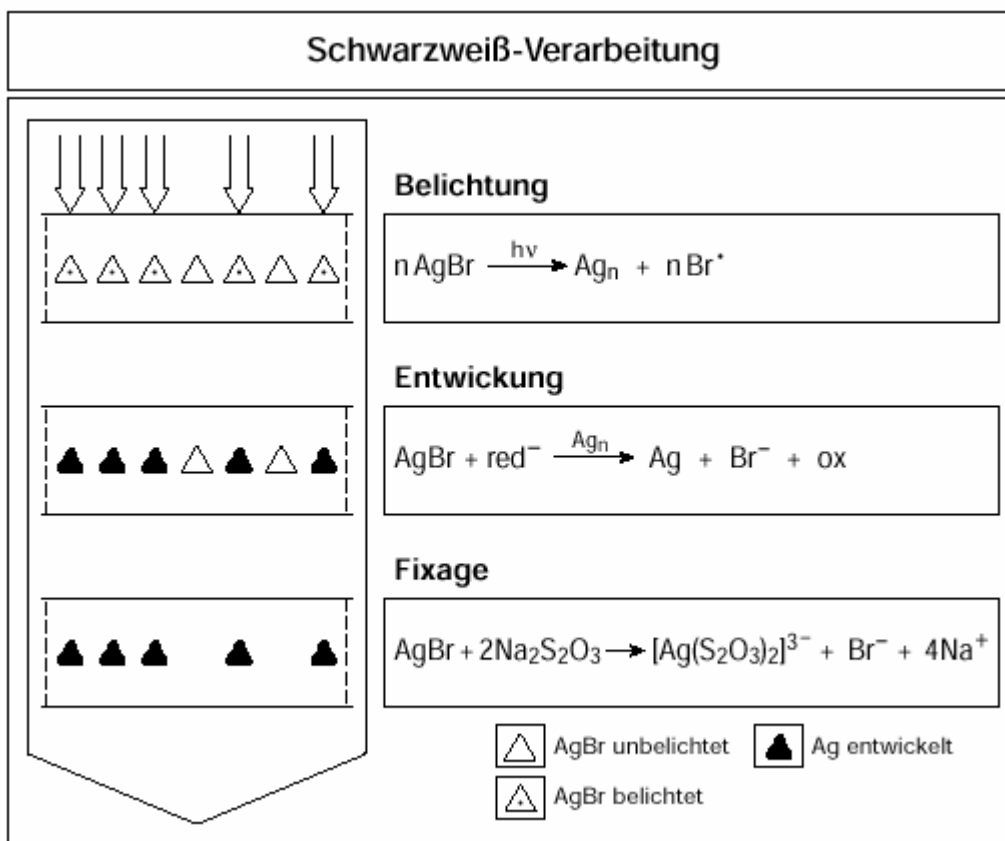


Abbildung 2: Bildliche Darstellung der Verarbeitungssequenz beim Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozesses. (Fond der chemischen Industrie)¹¹

4.4. Farbfotografie

Silberhalogenide sind nur für Licht im ultravioletten bis blauen Spektralbereich empfindlich. (Die Eigenfarbe von AgCl ist weiß, von AgBr blassgelb und die von AgI ist gelb). Voraussetzungen für die Farbfotografie wie auch für die Schwarzweiß-Wiedergabe aller Farben (panchromatische Schwarzweiß-Filme) sind Sensibilisatoren, die in kleinen Konzentrationen die Silberhalogenidkristall-Oberfläche monomolekular bedecken. Diese Sensibilisatoren machen die Silberhalogenide für energieärmeres (langwelligeres) grünes und rotes Licht empfindlich. Die genaue Funktionsweise der Farbfotografie sowie die verschiedenen Prozesse sind in Kapitel 6.3 ff beschrieben.

4.5. Minilabs

Ein Minilab ist ein kompaktes Kleinlabor zur Entwicklung von Colornegativ-Filmen und zur Herstellung von Papierbildern (RA4-Prozess) für den Amateurbereich. Sie stehen meistens in Kaufhäusern und Fotogeschäften und haben den Vorteil, dass Filmentwicklung und Bildherstellung in kurzer Zeit (ca. 1 Stunde) erfolgt. Minilabs arbeiten „anschlusslos“, d. h. abwasserfrei, da alle benötigten Bäder nach Gebrauch durch ein Entsorgungsunternehmen abgeholt und extern behandelt werden. Die Badabfolge eines RA4-Prozesses in einem Minilab besteht im allgemeinen aus einem Farbentwicklungsbad und nachfolgend einem Bleichfixierbad. Anstelle der gründlichen Wässerung folgen nun ein Stabilisierbad und danach die Trocknung. Verbrauchte Stabilisierbäder aus Minilabs können durch geeignete Vorreinigungen (z.B. Filtration) zum Neuansatz oder auch zur Verdünnung von Bleichfixierbädern genutzt werden. Somit ist es möglich ca. 50 % der Stabilisierbadabfälle zu vermeiden ohne Verminderung der Entwicklungsqualität. (SAM)

Inzwischen gibt es Minilabs, die von digitalen Datenträgern Papierbilder herstellen. Deshalb werden neue Minilabs in digitale und analoge Minilabs unterteilt.

4.6. Entwicklungsmaschinen

Grundsätzlich werden Entwicklungsmaschinen in *Hänge- und Durchlaufmaschinen* unterteilt. Hängemaschinen werden überwiegend im Fotolaborbereich eingesetzt. Hier werden die zu entwickelnden Rollfilme, Planfilme oder auch Fotopapiere in Rahmen eingehängt und dann maschinell oder manuell von Bad zu Bad transportiert und eingetaucht. Die Badverschleppung ist bei dieser Methode recht groß, da ein abquetschen des Materials vor dem Weitertransport in das nächste Bad nicht möglich ist. Daher ist diese Art der Entwicklung nur in Ausnahmefällen, z.B. ungewöhnliche Formate (Poster), Filme mit Perforation oder bei besonderen, künstlerischen Anforderungen an die Bildqualität oder bei Entwicklung von wichtigen Originalen einzusetzen.

Durchlaufmaschinen haben eine geringere Badverschleppung. Es gibt zwei verschiedene Arten von Durchlaufmaschinen. Zum einen die *Rollentransportmaschine*. Hier laufen viele aneinander geklebte Filme von Rollen durch die verschiedenen Entwicklungsbäder. Bei diesem Verfahren gelangt nur das zu entwickelnde Material in verschiedene Bäder. Die Rollen dienen nur zum Ab- oder wieder Aufrollen des Filmes bzw. der Bilder. Diese Rollentransportmaschinen werden hauptsächlich im Fotogroßlaborbereich zur Entwicklung von Filmen und Bildern aus dem Amateurbereich benutzt. Es gibt auch Rollentransportmaschinen bei denen die Film- bzw. Papierbänder durch festklammern an Transportbändern durch die Bäder befördert werden.

Zum anderen werden *Walzentransportmaschinen*, hauptsächlich im Röntgen-, Mikrofilm- und Grafikbereich (Druckereien, Repro-Anstalten), eingesetzt. Hierbei werden einzelne Filmfolien mit Hilfe einer Walze durch die Bäder transportiert.

5. Fotografische Prozesse

Die meisten fotografischen Prozesse haben sich weltweit standardisiert. Als gebräuchlichste Abkürzungen für die verschiedenen Prozesse haben sich die Prozessbezeichnungen von der Firma Kodak durchgesetzt. Es gibt daneben aber auch Kurzbezeichnungen von anderen Firmen, wie z.B. der Agfa-Gevaert AG, die ebenfalls bei Prozessbeschreibungen zu finden sind. Einen Überblick der wichtigsten fotografischen Prozesse und ihrer Bezeichnungen gibt die nachfolgende Tabelle 9:

Fotografischer Prozess	Bezeichnung Kodak	Bezeichnung Agfa	Bezeichnung Ilford
Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozess	D-76		ID-11
Color-Papier-Entwicklung	EP-2	AP-92	
Color-Papier-Entwicklung (mit Bleich-Fixierbad)	RA-4	AP-94	
Negativfilm- Entwicklung	C-41	AP-70	
Umkehrfilm-Entwicklung	E-6	AP-44	
Umkehrpapier-Entwicklung	R-3	AP-63	
Kine- und Fernsehfilm-Negativ-Prozeß	ECN-2		
Kine- und Fernsehfilm-Positiv-Prozeß	ECP-2		
Direkt-Positiv-Verfahren Silberfarbbleichverfahren			P3, P3x, P4, P22
Die nachfolgenden Kino- und Fernsehfilm-Umkehrprozesse sind verschieden und nicht kompartibel			
Kine ¹ - und Fernsehfilm-Umkehrprozeß	VNF-1		
Kine- und Fernsehfilm-Umkehrprozeß	CR-1		
Kine- und Fernsehfilm-Umkehrprozeß		Gevakrome-2	

Tabelle 9: Übersicht der gebräuchlichsten Kurzbezeichnungen verschiedener fotografischer Prozesse der Firmen Kodak, Agfa und Ilford.

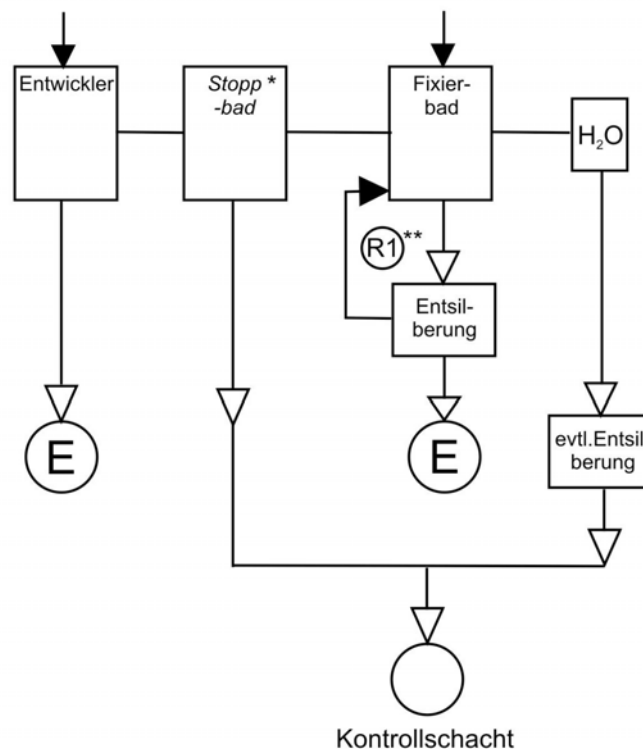
Die grundlegenden Vorgänge bei der Entwicklung von belichteten Fotomaterialien sind im Kapitel 4.3 anhand eines **Schwarzweiß-Negativ/Positiv Prozesses** erläutert.

In den nachfolgenden Kapiteln sind die wichtigsten fotografischen Prozesse erklärt. Unterteilt sind sie in Schwarzweiß- und Farbfotografie.

¹ Kinefilm: Kommt von Kinematograph. Der erste Apparat zur Aufnahme und Wiedergabe von bewegten Bildern. (Kurzform Kino)

5.1. Fotografische Prozesse der Schwarzweißfotografie

Obwohl gerade in Kapitel 5 von der Standardisierung der Prozesse geschrieben wurde, gibt es diese bei den Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozessen kaum. Es sind etwa vierzig verschiedene Entwicklerrezepturen bekannt, die unter Kurzbezeichnungen wie ID-11 (Ilford) oder D-76 (Kodak) in der Literatur veröffentlicht sind. Die Anzahl der eingesetzten Stoffe in diesen Rezepturen ist im Vergleich zur Farbfotografie relativ beschränkt, jedoch die Anzahl der möglichen Bäderrezepturen groß, da diese sich hauptsächlich durch Variationen der Mengenverhältnisse unterscheiden. In der nachfolgenden Abbildung 3 ist der Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozess als Fließbild dargestellt.



* entfällt überwiegend bei Repro- und Röntgenprozessen

** entfällt bei Röntgen- und Mikrofilmprozessen

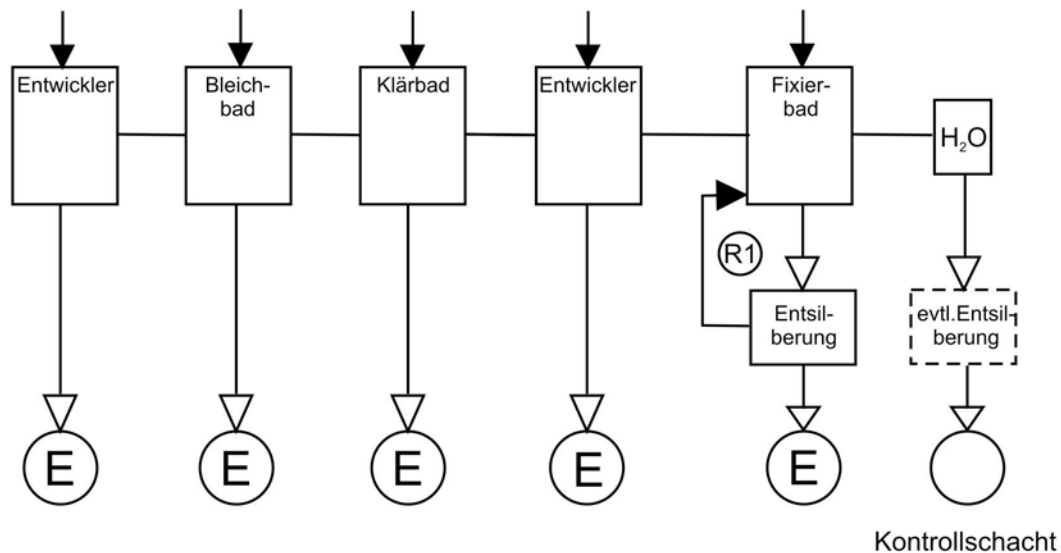
R1 = zu recyceln ab 3.000 m²/a Durchsatz

E = Entsorgung des Überschussvolumens aus dem Recyclingprozess

Abbildung 3: Schwarzweiß-Negativ/Positiv-Prozess

Mit Hilfe spezieller Prozessführung können Schwarzweißfilme auch direkt zu positiven Bildern entwickelt werden. Diese **Schwarzweiß-Umkehrverarbeitung** wird bei Schwarzweiß-Diafilmen oder für Schwarzweiß-Kinofilme eingesetzt. Dieser Prozess setzt sich aus den in der nachfolgenden Abbildung 4 dargestellten Prozessschritten zusammen.

Nachdem das negative Silberbild entwickelt ist, wird es im Bleichbad zu löslichem Silbersulfat oxidiert. Als Oxidationsmittel wird hier Dichromat oder Permanganat eingesetzt. Im Klärbad werden Bleichsubstanzreste mit Natriumsulfit aus der Gelatineschicht entfernt. Durch flächige Zweitbelichtung und Zweitentwicklung entsteht nun ein positives Silberbild, welches noch fixiert und gewässert wird.



R1 = zu recyceln ab 3.000 m²/a Durchsatz

E = Entsorgung des Überschussvolumens aus dem Recyclingprozess

Abbildung 4: Schwarzweiß-Umkehrprozess

5.2. Wichtigsten Verfahren der Farbfotografie

Die Farbfotografie lässt sich in additive und subtraktive Verfahren unterteilen. Hierbei handelt es sich um zwei lichtphysikalisch unterschiedliche Verfahren. Jeweils ein Drittel des sichtbaren Lichtspektrums, das blaue, rote und grüne Licht, bildet die Grundlage der additiven Farbmischung. Werden die drei Lichtquellen im richtigen Verhältnis gemischt (addiert), ergibt sich weißes Licht. Nach diesem Prinzip funktioniert z.B. das Farbfernsehen.

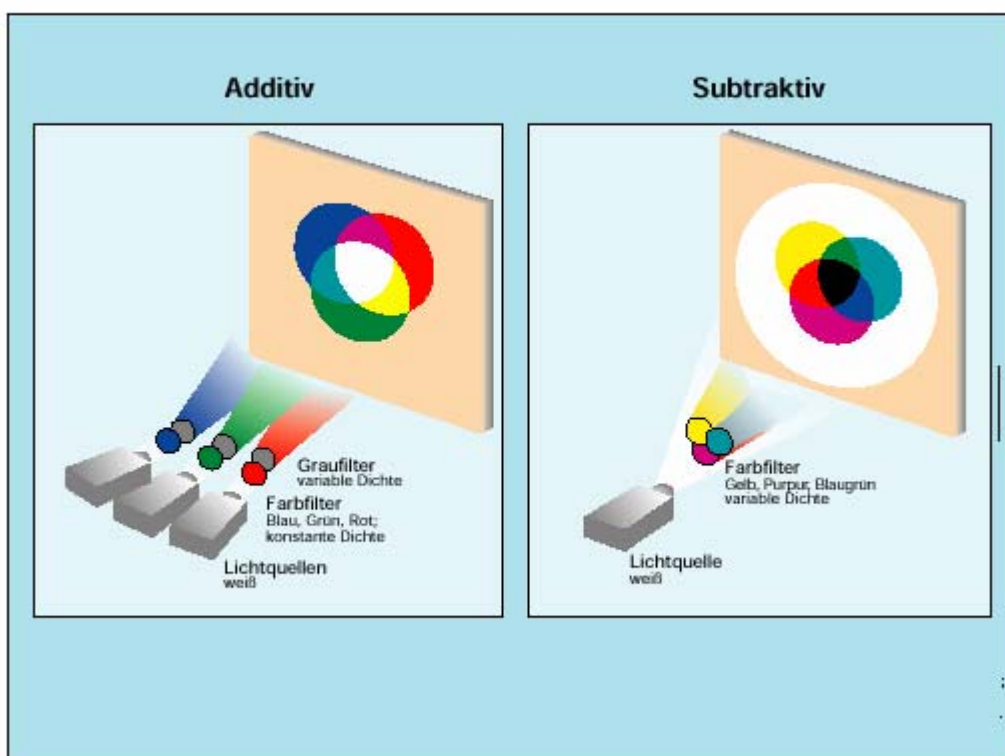


Abbildung 5: Additive und subtraktive Farbmischungen des Lichtes (Fond der chemischen Industrie)

In der Fotografie haben sich die subtraktiven Verfahren durchgesetzt. Bei diesen Verfahren entstehen durch Farbstoffe (gelbe, purpurfarbige und blaugrüne), die sich durch Belichtung und Entwicklung im Fotomaterial auf- oder abbauen, die verschiedenen Farbnuancen und Helligkeitsstufen. Je nach Art der Bilderzeugung werden die subtraktiven Verfahren in drei Verfahren unterschieden:

- Chromogene Verfahren (bildmäßiger Aufbau von Farbstoffen)
- Chromolytische Verfahren oder auch Silberfarbbleich-Verfahren (bildmäßiger Abbau von vorhanden Farbstoffen)
- Farbstoff-Diffusion (bildmäßige Diffusion vorhandener Farbstoffe)

5.2.1. Chromogene Verfahren

Die größte Verbreitung haben die chromogenen Verfahren gefunden. Bei der chromogenen Entwicklung ist der Reaktion des Entwicklers mit dem belichteten Silberhalogenid eine farbstoff erzeugende Reaktion nachgeschaltet. Der Entwickler reduziert die belichteten Silberhalogenidkristalle zu metallischem Silber. Auch hier wirken die Latentbildkeime als Katalysatoren. Der nun oxidierte Entwickler reagiert mit dem, im Fotomaterial eingelagerten unterschiedlichen Kupplern zu Farbstoffen. An den belichteten Stellen werden somit Farbstoffe aufgebaut.

5.2.1.1. Color-Negativfilm-Prozeß (C-41 oder AP-70)

Die einfachste Form eines Colornegativfilms würde aus drei übereinander liegenden lichtempfindlichen Schichten und einer Gelbfilterschicht bestehen. Jede dieser drei lichtempfindlichen Schichten enthält ein für ein anderes Lichtspektrum sensibilisiertes Silberhalogenid und einen darauf abgestimmten Kuppler. Somit sind die drei Schichten für unterschiedliche Wellenlängen des Lichtes sensibel und können durch Entwicklung die jeweilige komplementäre Farbe nachbilden.

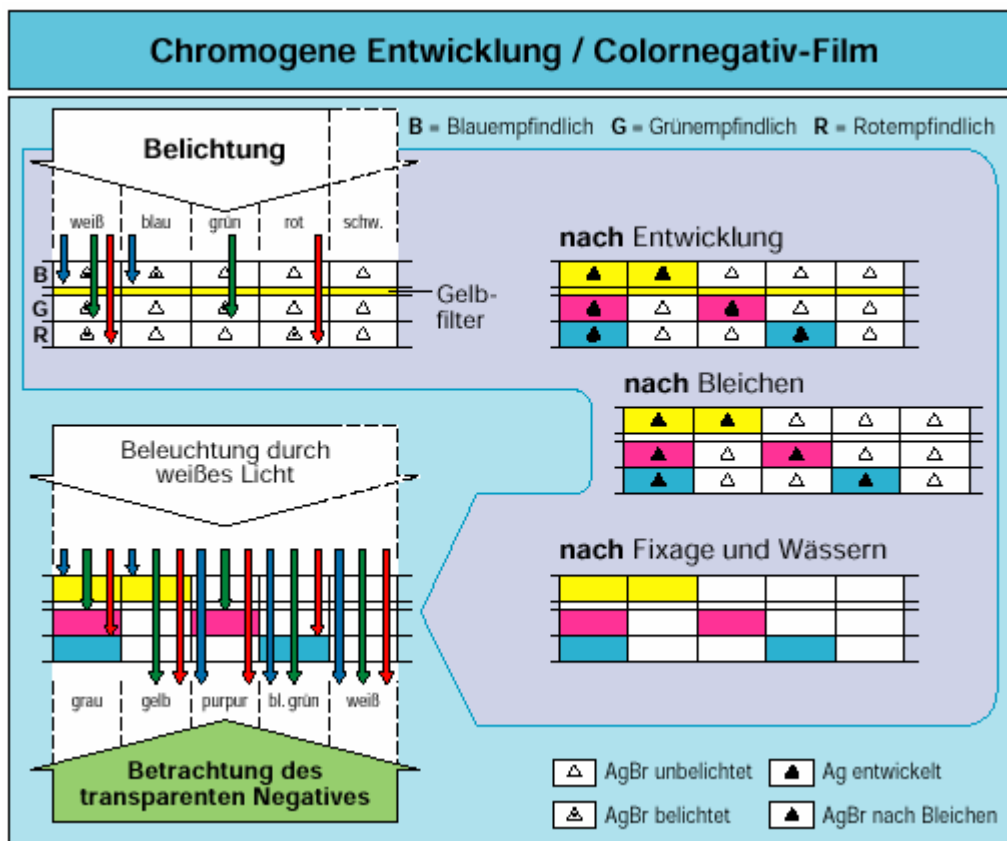
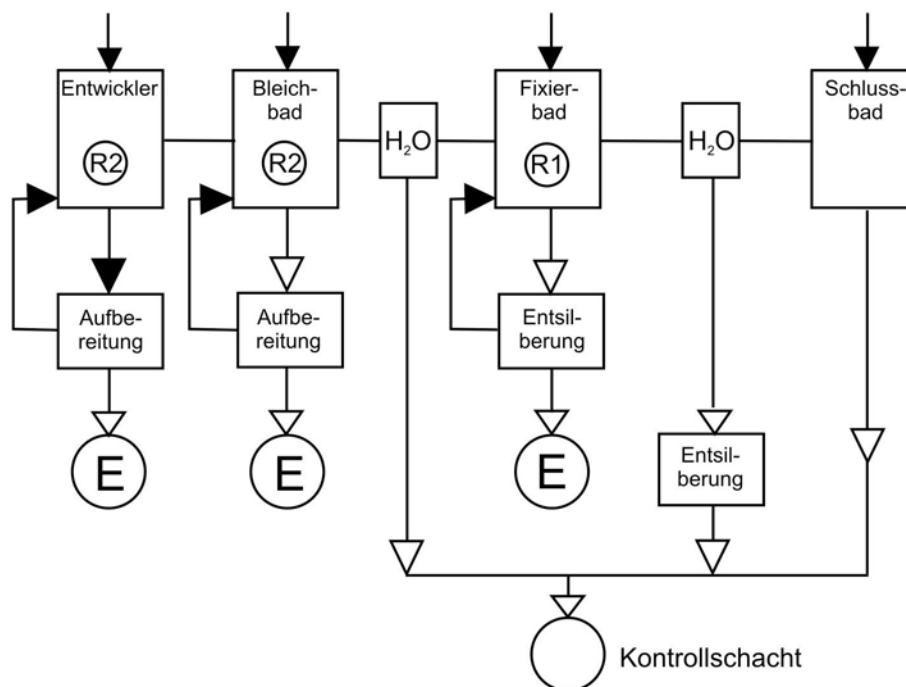


Abbildung 6: Chromogene Entwicklung eines Colornegativ-Filmes. (Fond der chemischen Industrie)

Nach der Entwicklung des Filmmaterials liegt an den belichteten Stellen, in den verschiedenen Schichten entwickeltes Silber neben den gekuppelten Farbstoffen vor. Im Bleichbad erfolgt eine Oxidierung des Silbers zu Silberhalogenid. Als Bleichmittel werden z.B. Fe(III)-Salze wie $\text{Fe}_4[\text{EDTA}]_3$ oder Persulfat eingesetzt. Im Fixierbad werden die Silbersalze aus den Schichten gelöst. Zurück bleibt ein in Helligkeit und Farbe negatives Farbbild.

Ein vollständiger Verarbeitungsprozess eines Color-Negativfilmes besteht aus den Schritten Entwickeln, Bleichen, Wässern, Fixieren, ein zweites Mal wässern und einem Schlussbad.



R1= zu recyceln ab 3.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

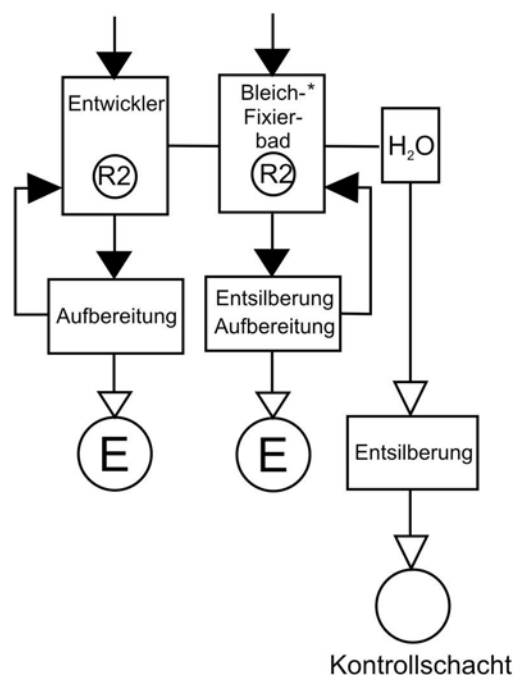
E = Die Überschussvolumen aus den Recyclingprozess oder die Badüberläufe werden entsorgt.

Abbildung 7: Color-Negativfilm-Prozeß (C-41 oder AP-70)

5.2.1.2. Color-Papier-Prozesse (EP-2 oder AP-92, RA-4 oder AP-94)

Mit den Prozessen EP-2 und RA-4 (Agfa-Benennung AP-92 und AP-94) werden von Negativfilmen positive Papierabzüge hergestellt.

EP-2 oder AP-92



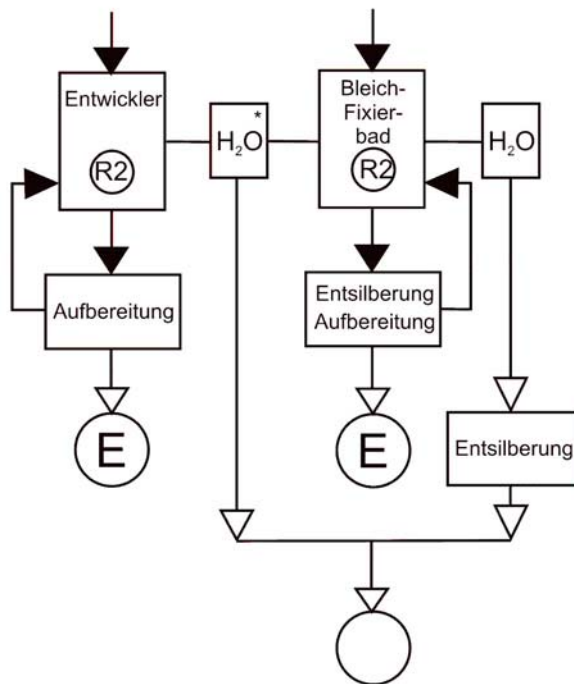
* kann auch mit getrennten Bleich- und Fixierbädern betrieben werden
R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz
E = Die Überschussvolumen aus den Recyclingprozess oder die Badüberläufe werden entsorgt.

Abbildung 8: Color-Papier-Prozesse (EP-2 oder AP-92)

Aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeit läuft der Verarbeitungsprozess bei EP-2 meist mit Bleichfixierbädern ab. Der Nachteil von Bleichfixierbädern liegt in ihrer schwereren Aufbereitung gegenüber getrennten Bleich- und Fixierbädern.

RA-4 oder AP-94

RA-4 ist ein neuerer Entwicklungsprozess. Er kann wie EP-2 in den Schritten Entwickler, Bleichfixierbad und Wässerung betrieben werden (siehe Abbildung 9) oder mit getrennten Bleich- und Fixierbädern, wobei dann nach dem Entwickler ein Stoppbad und eine Zwischenentwässerung notwendig ist.



kann auch mit getrennten Bleich- und Fixierbädern betrieben werden

* nicht unbedingt erforderlich

R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

E = Die Überschussvolumen aus dem Recyclingprozess und die Bad-
überläufe werden entsorgt.

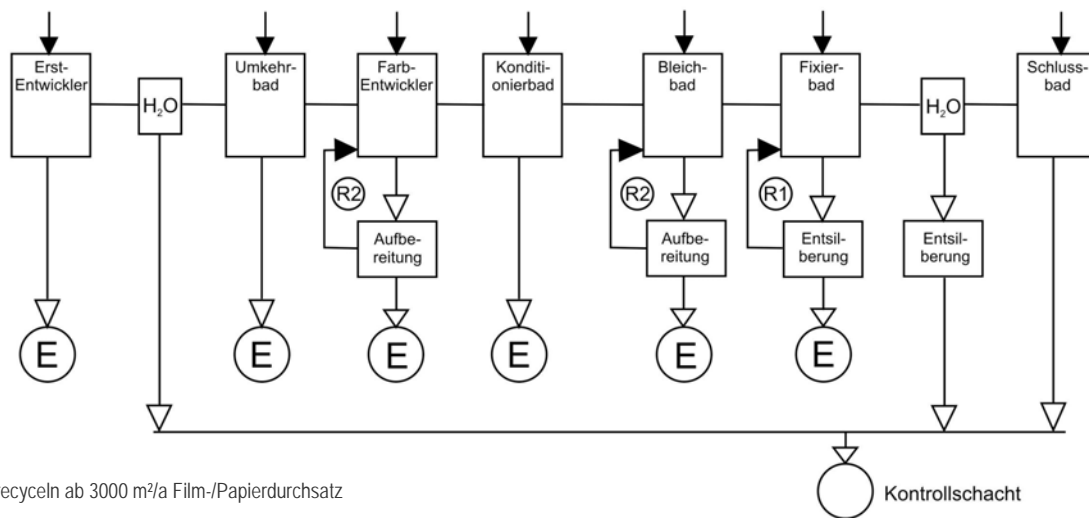
Abbildung 9: Color-Papier-Prozesse RA-4 oder AP-94

Unterschiede zwischen RA-4 zu EP-2:

Die Verarbeitungsgeschwindigkeit von RA-4 ist dreimal höher als beim EP-2 Prozess. In den Prozessen werden verschiedene Papiere und unterschiedliche Chemikalien verwendet. Als Beispiel werden beim RA-4 Prozess keine biologisch schwer abbaubaren Phenylmethanole (= Benzylalkohole) eingesetzt. Bei der Entwicklung bromhaltiger Materialien wandert Bromid in das Entwicklerbad und wirkt mit steigender Konzentration hemmend auf die Entwicklung. Bromid muss deshalb bei der Regeneration des Entwicklerbades entfernt werden. Das in RA-4 Prozessen verwendete Papier enthält an der Stelle von Silberbromid das Silberchlorid. Die Abwasserbelastung ist daher beim RA-4 Prozess grundsätzlich niedriger (BSB₅-Reduktion um 65% und CSB-Reduktion um 48%) als beim EP-2 Prozess.

5.2.1.3. Color-Umkerfilmprozess (E-6 oder AP-44)

Bei Color-Umkehrfilmprozessen erhält man sofort ein Positiv. Hier laufen die Erzeugung des Negativs und die Umwandlung in ein Positiv in einem Prozess ab. Im nachfolgend beschriebenen Umkehrfilmprozess E-6 wird ein Diapositiv entwickelt.



R1 = zu recyceln ab 3000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

E = das Überschussvolumen aus den Recyclingprozess oder die Badüberläufe werden entsorgt.

Abbildung 10: Color-Umkerfilmprozess (E-6 oder AP-44)

Zunächst wird das belichtete Material mit einem Schwarzweiß-Entwickler entwickelt und danach gewässert. Während der Wässerung lösen sich die restlichen Chemikalien der Entwicklung aus der fotografischen Schicht heraus. Das nicht entwickelte Silberhalogenid wird nun im Umkehrbad durch Verschleierung entwickelbar gemacht. Aus diesem nun entwickelbaren Silberhalogenid entsteht das Positivbild. Umkehrbäder enthalten z.B. Propionsäure und deren Natriumsalz, Zinn(II)chlorid und Natriumphosphonat. Anstelle des Umkehrbades kann bei einigen Umkehrprozessen eine Zweitbelichtung erfolgen.

Nach dem Umkehrbad oder der Zweitbelichtung wird das Fotomaterial farbentwickelt. Das Konditionierbad, manchmal auch Bleichvorbad genannt, hat die Aufgabe, den nachfolgenden Bleichprozess zu beschleunigen. (Bestandteile sind z.B. EDTA, Kaliumsulfid und 1-Thioglycerin). Im Bleichbad wird das metallische Silber wieder zu Silberionen oxidiert. Diese Silberionen werden im Fixierbad entfernt. Nach der zweiten Wässerung erfolgt das Schlussbad, auch Stabilisierbad genannt, in dem verbleibende

Fotochemikalien neutralisiert werden, die Emulsionsschicht gehärtet wird und für eine schnellere und gleichmäßigere Trocknung des Fotomaterials sorgt.

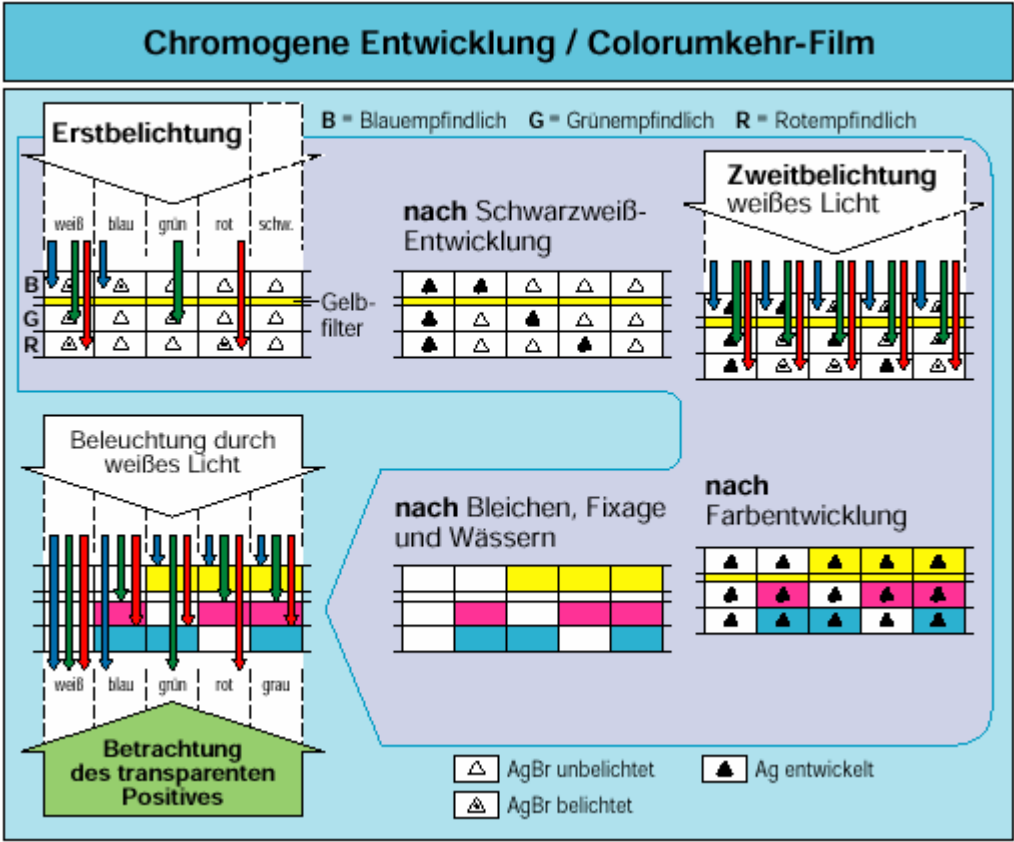
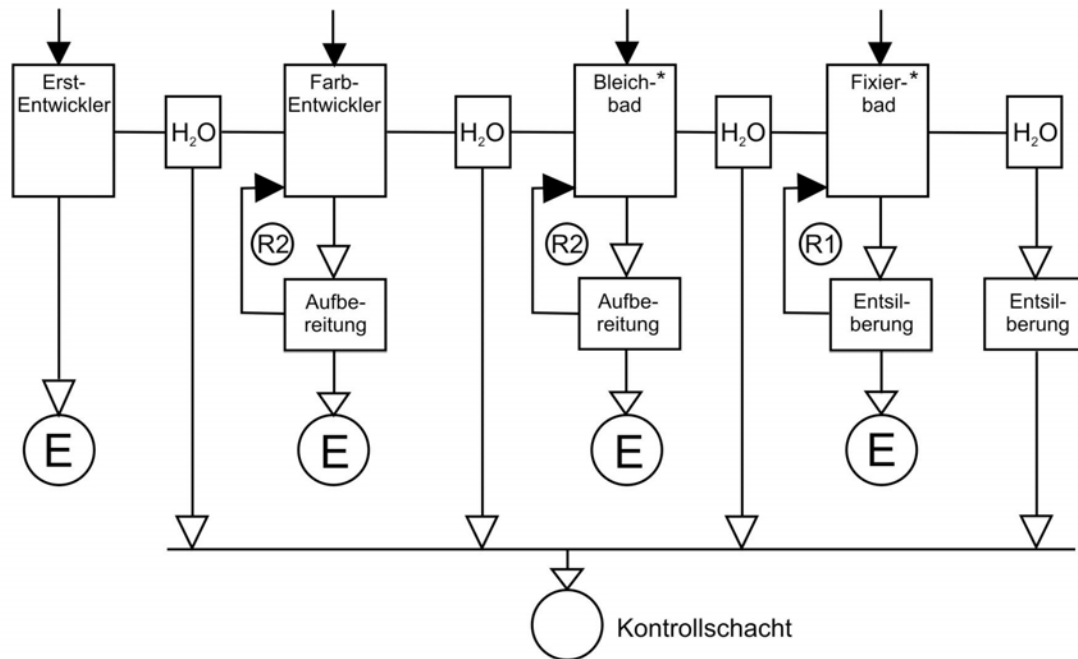


Abbildung 11: Chromogene Entwicklung eines Colorumkehr-Filmes. (Fond der chemischen Industrie)

5.2.1.4. Color-Umkehrpapierprozess (R-3 oder AP-63)

Im Color-Umkehrpapierprozess R-3 werden von einem belichteten Film direkt positive Papierabzüge gemacht.



* teilweise Bleichfixierbad

R1 = zu recyceln ab 3000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

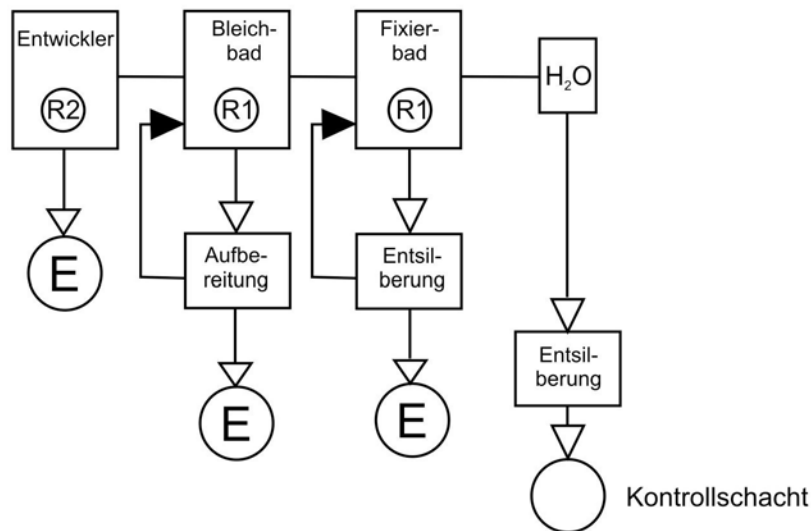
E = Das Überschussvolumen aus den Recyclingprozess oder die Badüberläufe werden entsorgt.

Abbildung 12: Color-Umkehrpapierprozess (R-3 oder AP-63)

Teilweise laufen die R-3 Prozesse mit getrennten Bleich- und Fixierbädern ab. Wird das Bleichen und Fixieren in einem Prozessbad vorgenommen, so geschieht dies im Bleichfixierbad. Das Umkehrbad, wie im E-6 Prozess verwendet, entfällt in E-3 Prozess und wird durch die Zweitbelichtung ersetzt. Für das ebenfalls wegfallende Konditionierbad wird dem Bleichbad ein Bleichbeschleuniger zugesetzt.

5.2.2. chromolytische Verfahren, Silberfarbbleich-Verfahren

Das Silberfarbbleichverfahren ist ein chromolytisches Verfahren. Die Bilderzeugung erfolgt durch einen bildmäßigen Abbau von vorhandenen subtraktiven Farbstoffen.



R1 = zu recyceln ab 3000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

R2= zu recyceln ab 30.000 m²/a Film-/Papierdurchsatz

E = Das Überschussvolumen aus den Recyclingprozess oder die Badüberläufe werden entsorgt.

Abbildung 13: Silberfarbbleichverfahren

Das Silberfarbbleichverfahren ist ein Direkt-Positiv-Verfahren. Das Fotomaterial enthält im unverarbeiteten Zustand bereits subtraktive Azofarbstoffe, die in drei Schichten (gelb, rot und blau) untereinander angeordnet sind. Als erstes wird das belichtete Material schwarzweiß-entwickelt. An den belichteten Stellen liegt nun in den Farbschichten neben den Azofarbstoffen entwickeltes Silber vor. Im zweiten Schritt, dem Bleichbad, werden im saueren Milieu die Azofarbstoffe durch das Silber reduziert. Somit erfolgt an den entwickelten Stellen eine bildmäßige Zerstörung der Farbstoffe. Es entstehen wasserlösliche Amine. Als Katalysator für diese Reduktion werden Phenazine oder Chinoxaline eingesetzt. Nach weiterem Fixieren und Wässern enthält man ein positives, farbrichtiges Bild.

Im Allgemeinen findet dieses Verfahren nur bei der Farbproduktion Anwendung. Praktische Bedeutung haben die Ilfochrome-Verfahren P3, P3x, P4 und P22 der Firma Ilford.

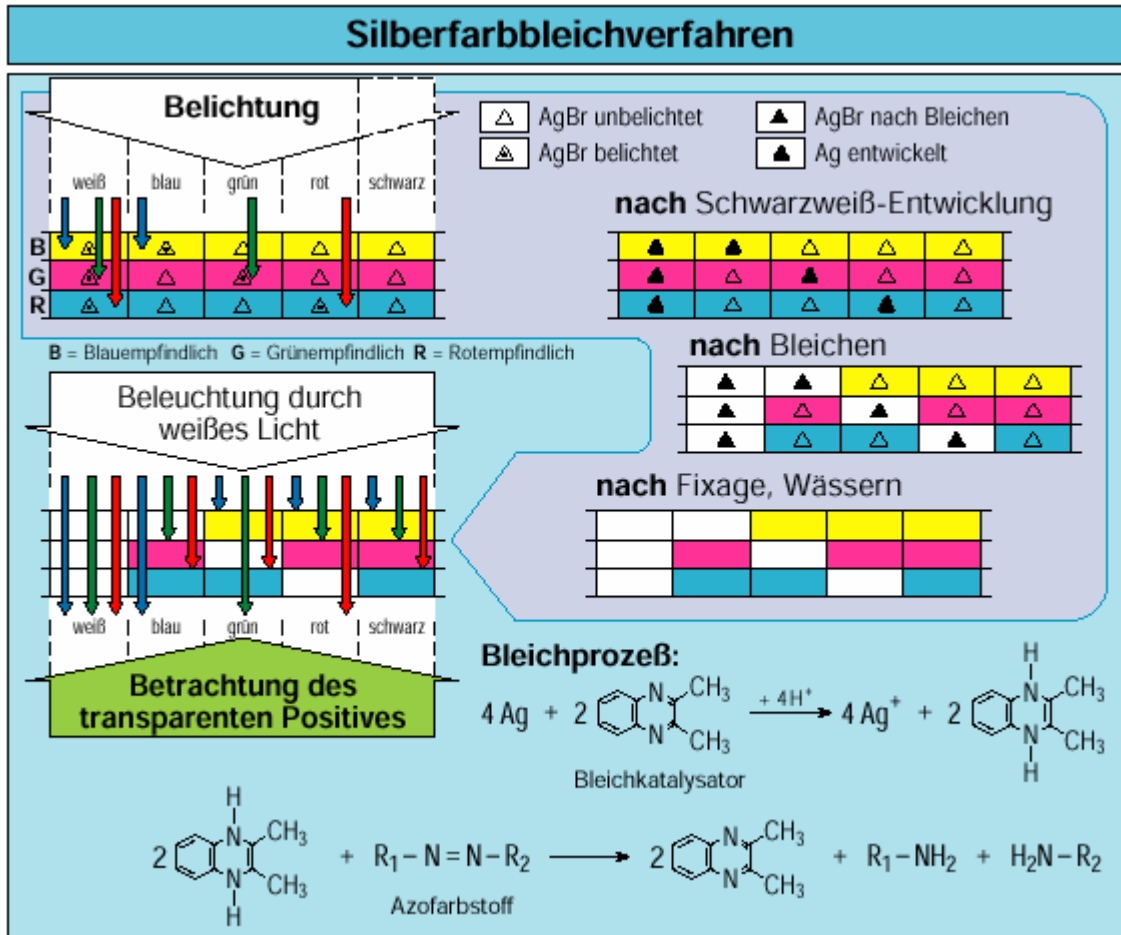


Abbildung 14: Silberfarbbleichverfahren (Fond der chemischen Industrie)

5.2.3. Farbstoff-Diffusion

Die Farbstoff-Diffusionsverfahren finden bei der Colorsofortbildtechnik Anwendung. Da hier jedoch kein Abwasser entsteht, sei es nur am Rande und zur Vollständigkeit erwähnt.

Das Filmmaterial besteht aus drei Farbschichten, die jeweils aus einer Silberhalogenidschicht und einer Farbstoffschicht aufgebaut sind. Es kommen Farbstoffe zum Einsatz, die im alkalischen Milieu diffundieren können. Durch Zerquetschung kleiner

im Bildmaterial eingebauter Vorratskammern wird eine Substanz bestehend aus Natriumhydroxid und Titandioxid dem Bild nach der Belichtung zur Entwicklung zugeführt. Durch die Entwicklung der belichteten Silberhalogenidteilchen verlieren die angrenzenden Farbstoffe ihre Diffusionsfähigkeit und verbleiben im Material. Die anderen noch diffusionsfähigen Farbstoffe wandern zu einer Bildempfangsschicht und werden dort gebunden.

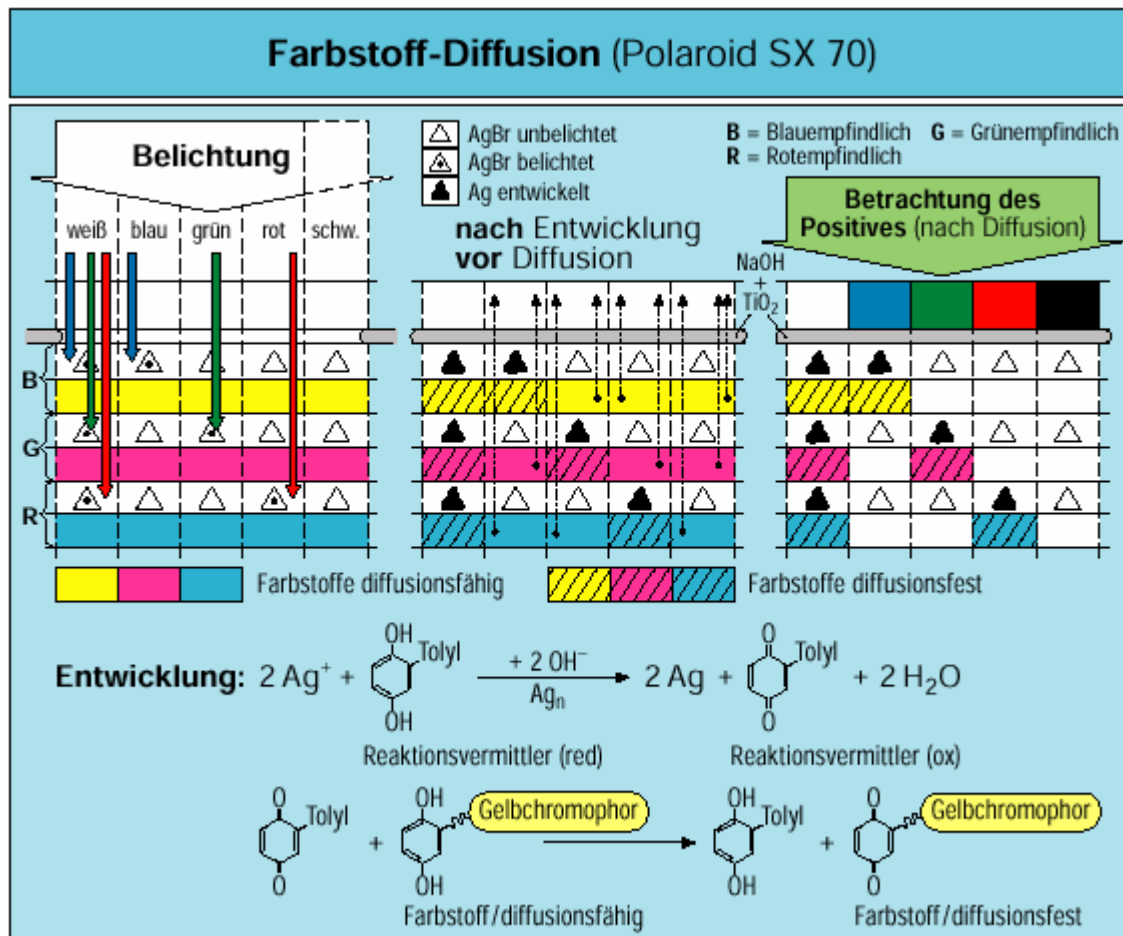


Abbildung 15: Belichtung und Entwicklung eines Materials basierend auf der Farbstoff-Diffusion wie z.B. von Polaroid (Fond der chemischen Industrie)

6. Silber

Neben der Schmuckwarenindustrie und der elektronischen Industrie ist die Fotoin-
dustrie der größte Verbraucher von Silber. Es wirkt in freier Form toxisch und ist als
Schwermetall wegen seiner Bioakkumulation von Bedeutung. Beim Menschen kön-
nen hohe Silberkonzentrationen über Graufärbung der Haut bis zum Tod führen.
In Form von Komplexen oder schwer löslichen Salzen kommt Silber in nahezu allen
fotografischen Abwässern vor. Am häufigstem ist Silber als Silberthiosulfatkomplex
anzutreffen und in dieser Form weniger giftig. Durch Adsorption oder Ausfällung ge-
langen Silberrückstände im Abwasser quantitativ in den Klärschlamm und darüber
hinaus ins Gewässer. Eine Beeinträchtigung des Faulprozesses des Klärschlammes
ist jedoch nicht nachweisbar. Silber hat ein hohes ökotoxikologisches Potential; es
reichert sich in vielen Wasserlebewesen an und wirkt bei vielen Kleinkrebsen (z.B.
Daphnien) sehr toxisch.

Wegen des relativ hohen Preises von Silber ist die fotografische Industrie seit langem
bemüht, weniger Silber einzusetzen und das eingesetzte Silber nach Möglichkeit
wieder zurückzugewinnen. Aus ökologischen Gesichtspunkten wurde schon vor
Jahrzehnten angestrebt, die Einleitung von silberhaltigem Abwasser in das Gewässer
auf ein Minimum zu reduzieren.

Aus farbfotografischen Materialien (ausgenommen Sofortbilder) werden fast 100%
des eingesetzten Silbers zurückgewonnen. Untersuchungen haben ergeben, dass
ein durchschnittlicher Diafilm mit einer Fläche von 511 cm², 237,6 mg Silber enthält.
93,4 % dieses Silbers wird rückgewonnen und als Wertstoff abgegeben. 0,7 % des
Silbers werden in die kommunalen Kläranlagen eingeleitet, das sind ungefähr 1,6 mg
Silber pro Film. Als Abfall werden noch ca. 5,7 % entsorgt. (Zahlen aus der KA 12/96,
Prozessbezogene Silberbilanzierung.)¹²

Bei der Schwarzweißfotografie wird das Bild aus feinsten Partikeln metallischen Sil-
bers aufgebaut. Nur der für den Bildaufbau ungenutzte Teil kann demzufolge zurück-
gewonnen werden. Da der größte Anteil im Bereich der Schwarzweiß-Materialien
Röntgenfilme sind und die Röntgenbilder nach einer gesetzlichen Aufbewahrungsfrist
der Silberrückgewinnung zugeführt werden, geht auch das in den Röntgenbildern
enthaltene Silber nicht verloren.

-
- ¹ Landeswassergesetz (LWG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 6. Januar 2004 (GVOBl. Schl.-H. S. 8)
- ² Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser (Abwasserverordnung - AbwV) in der Bekanntmachung der Neufassung vom 15.10.2002, (BGBl. I S. 4047, berichtigt S. 4550)
- ³ SAM; Sonderabfall-Management-Gesellschaft Reinland-Pfalz mbH: Sonderabfälle aus fotografischen Prozessen; Möglichkeiten der Vermeidung, Verminderung und Verwertung; Projektstudie 3; Krankenhäuser, Druckereien, Arztpraxen, Fotolabore u. a. ;Dezember 1998
- ⁴ Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. 4.5/2-53: Stand: 01.12.2004; Hinweise zu Anhang 53 zur Abwasserverordnung (Silberhalogenid-Fotografie)
- ⁵ Photoindustrie Verband e.V. und www.handelswissen.de
- ⁶ Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 53 –Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)- der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer; vom 13. März 2002 (BANz. Nr. 50a)
- ⁷ Wasserhaushaltsgesetz (WHG) in der Bekanntmachung der Neufassung vom 19. Aug. 2002 (BGBl. I, Nr. 59 vom 23. Aug. 2002, S. 3245), geändert durch Art. 6 G v. 6. Jan. 2004 (BGBl. I S. 2)
- ⁸ Baumann W.: "Fotochemikalien - Daten und Fakten zum Umweltschutz", Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, New York, 2. Auflage, ISBN 3-540-57243-0, 1994
- ⁹ Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA), Arbeitsblatt M 769,; Abwasser, das bei der Verarbeitung von fotografischem Material anfällt, April 2004
- ¹⁰ Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA), Arbeitsblatt M 115 Teil 1 bis 3: Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, November 2004
- ¹¹ Fond der chemischen Industrie, Informationsserie 26, Frankfurt am Main, 1999; www.cipho.de/pdf/foienserie/FolienserieFotografie.pdf
- ¹² KA Korrespondenz Abwasser Heft 12/96, Prozessbezogene Silberbilanzierung

GLOSSAR

ADA	β -Alanindiacetat. Der Eisen-ADA-Komplex ist biologisch leicht abbaubar (in 28 Tagen um 80%). Er wird z.B. als Bleichsubstanz eingesetzt und ist eine Alternative zu den nicht abbaubaren Eisenkomplexen. Es wird in sogenannten LIGHT-Produkten vertrieben.
Agens	wirkende Substanz, treibende Kraft
AOX	Zusammengefasste Stoffgröße für die adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenverbindungen.
Bleichbad	Bleichbäder dienen zur Entfernung des durch Entwickeln entstandenen Silberbildes. Es werden Bleichsubstanzen verwendet, die das metallische Silber wieder zu Silberionen oxidieren. Diese Silberionen werden anschließend im Fixierbad entfernt. Bleichbäder zum Entfernen des Silberbildes beim Entwickeln von Farbfotomaterial enthalten hauptsächlich dreiwertige Eisenverbindungen z.B. Ammonium-Eisen-EDTA (siehe hierzu Kapitel 3.3.1.5). Bleichbäder im Schwarzweiß-Umkehrprozess enthalten als Oxidationsmittel Dichromat oder Permanganat.
CD 4	Farbentwickler: N-ethyl-N-[2-hydroxyethyl]-3-methyl-1,4-phenylendiamin
DIR-Kuppler	DIR = Development-Inhibitor-Releasing Bei der Reaktion des DIR mit oxidierenden Entwicklern werden Inhibitoren (Entwicklungshemmer) frei, welche die Weiterentwicklung der Entwickelten Silberhalogenid-Kristalle hemmen. Hierdurch wird die Körnigkeit, Schärfe und die Farbbrillanz verbessert.
EDDS	Ethylendiamindisuccinat ist biologisch leicht abbaubar.
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure ist ein Komplexbildner. Er wird in Bleich-, Bleichfixier- und Bleichvorbädern (Konditionierbädern) verwendet. Aufgrund seiner schlechten biologischen Abbaubarkeit und seiner Fähigkeit Schwermetalle zu binden ist sein Einsatz kritisch zu beurteilen.

Entwickler	Entwickler sind wegen Ihres hohen pH-Wertes und ihres Gehaltes an Hydrochinon, Bromid und Sulfit umweltrelevant. Sie müssen getrennt gesammelt werden.
Entwicklersubstanzen	Erzeugen durch Reduktion das Silberbild (z.B. Hydrochinon). Farbentwickler (z.B. P-Phenylendiamine) reagieren zusätzlich mit den Farbkupplern zu Farbstoff.
Entwicklungstrommeln	Sind Behältnisse, in denen das zu verarbeitende fotografische Material an den zylindrischen Wandungen befestigt wird, um dann mit einer geringen Menge der jeweils erforderlichen Prozess- oder Spülbäder bei Bewegung der Trommel behandelt zu werden.
Farbstoffkuppler	Bilden mit dem oxidierten Farbentwickler den Farbstoff. Werden bei einigen Verfahren erst dem Entwicklerbad zugegeben.
Fixierer	F. haben einen niedrigen pH-Wert und enthalten insbesondere giftige Silberionen und Thiosulfat, das in Kläranlagen nicht vollständig abgebaut wird und Schwermetalle in den Gewässern binden kann. Verbrauchte Fixierer müssen getrennt gesammelt werden. Die Rückgewinnung des im Fixierers enthaltenen Silbers kann in Betrieben mit handelsüblichen Entsilberungsgeräten erfolgen. Dabei kann die Kosten-Nutzen-Relation aber ungünstig sein, wenn der Silbergehalt und die Fixierbadmengen nur gering sind.
Fotofinisher	Fotofinisher sind Großlabore, welche mit weitgehend automatisierten oder industriellen Produktionsvorgängen Filme und Bilder entwickeln. Sie beliefern überwiegend den Amateurmarkt über Annahmestellen im Handel mit Farb- und Schwarzweiß-Bildern sowie Dias. Für Sonderaufträge ist bei vielen Fotofinishern noch eine Fachabteilung ins Labor integriert.

Fotolithografie	Herstellungstechnologie für ICs. Eine verkleinerte Abbildung der IC-Struktur, die Fotomaske, wird für die Belichtung eines mit Fotolack beschichteten Halbleiter-Wafers verwendet. Das durch die Maske hindurchtretende Licht verändert die Waferstruktur. Unbelichteter Fotolack wird danach abgewaschen. Eine Ätzlösung erzeugt dann das gewünschte Schaltkreismuster auf dem Wafer.
Fotoresist	Eine Schicht, die dem Licht widersteht. Sie wird bei der Fotolithografie gezielt angebracht, um Bereiche vom Belichten auszunehmen.
Hängemaschinen	Hängemaschinen sind Maschinen, bei denen insbesondere Rollfilme, aber auch Fotopapier in Rahmen eingehängt und automatisch oder manuell von Bad zu Bad transportiert werden. Ein Abquetschen der Filme vor dem Transport in das nächste Bad ist hier nicht möglich.
Härte- und Stabilisierbäder	Sie können Formaldehyd, Aluminium, Chrom und Zink enthalten. Sie werden eingesetzt wenn eine Härtung der Gelatineschicht während des Bearbeitungsprozesses notwendig wird, um starkes Aufquellen oder sogar Ablösung der Gelatineschicht zu vermeiden.
Hochdrucknaßoxidation	Ein Luftstrom wird mit einem Druck von ca. 150 bar und einer Temperatur mit über 380 °C durch das zu oxidierende Medium geblasen. Mit diesem Verfahren können auch stabile Verbindungen wie z.B. EDTA zerstört werden.
IC	Integrated Circuit Integrierter Schaltkreis oder Integrierte Schaltung.
Kaskadenspülung	Eine Kaskadenspülung ist eine Spüleinrichtung, bei der das abgespülte Material (Film, Papier) entgegen der Fließrichtung des Spülwassers durch mehrere Spülbehälter geführt wird. Das Wasser durchfließt dabei, entgegen der Laufrichtung des abspülenden Material, nacheinander die einzelnen Spülbehälter.

Klärbad	Ein Bad zur Entfernung von Bleichsubstanzresten aus der Gelatineschicht. Hauptsächlich Bestandteil von Klärbädern ist Natriumsulfit.
Lichtempfindliches Agens	Verantwortlich für den fotografischen Prozess, Träger der Lichtempfindlichkeit, fast ausschließlich Silberhalogenid-Kristalle verschiedener Körnigkeit, die in die Suspension eingebettet sind.
MIDA	Methyl-imino-diacetat
Minilab	Ein Minilab ist ein kompaktes Kleinlabor zur Entwicklung von Colornegativ-Filmen und zur Herstellung von Papierbildern für den Amateurbereich. Sie stehen meistens in Kaufhäusern und Fotogeschäften und haben den Vorteil, dass Filmentwicklung und Bildherstellung in kurzer Zeit (ca. 1 Stunde) erfolgt. Moderne Minilabs arbeiten „anschlusslos“, d. h. abwasserfrei. Anstelle der Wässerung werden Stabilisierbäder verwendet. (aus SAM Projektstudie 3 und M 796 neu) 1993 ca. 5,2 Millionen m ² Colorpapier in ca. 1800 Minilabs
NTA	Ist biologisch leicht abbaubar, kann jedoch in höheren Konzentrationen bei der Uferfiltration zu einer Remobilisierung von Schwermetallen führen und ist deshalb keine Alternative zu EDAT und PDTA:
On-Line-Entsilberung	Ist die laufende Entsilberung des Fixierbades während des Betriebes der Entwicklermaschine. Hierzu wird ein Teilstrom des Fixierbades kontinuierlich einem Elektrolysegerät zugeführt. (SAM 3 S.38)
PDTA	Propylendiamintetraessigsäure ist ein Komplexbildner. PDTA-Komplexe werden z.B. als Bleichsubstanz verwendet. PDTA ist biologisch nicht abbaubar, kann aber in geringeren Mengen als EDTA eingesetzt werden. (Einsparung bis zu 50% ist möglich)

Photoresiste	Sind lichtempfindliche Polymere, mit denen auf fotografischem Wege Masken erzeugt werden. Diese auf Halbleiter aufgebraute Masken steuern Ätz- und Diffusionsprozesse bei der Herstellung von integrierten Schaltungen (Chips).
Regenerate	Sind Lösungen die einem Bad die Stoffe wieder zuführen, die während des Entwicklungsprozesses verbraucht wurden.
Regenerierung	Werden Bädern Stoffe zugeführt, die während des Entwicklungsprozesses verbraucht wurden handelt es sich hier um eine Regenerierung des Bades.
Rejuvenierung	Im Gegenteil zur Regenerierung hier die Wiederaufbereitung von unbrauchbar gewordenen Bädern gemeint. Für die Wiederaufbereitung werden besondere Rejuvenator-Chemikalien benötigt.
Reprografie	Nennt man die technische Herstellung von Reproduktionen im weitestem Sinne. Es gehören dazu der Druck, das Kopieren und die Photolithografie. In diesen Anwendungsfeldern verdrängen die physikalischen Verfahren zunehmend silberfotografische und andere chemische Materialien
Sensibilisatoren	Wirken auf die Empfindlichkeit der Silberhalogenid-Kristalle, Verändern die spektrale Empfindlichkeit, sind nicht am Aufbau des Farbbildes beteiligt.
Stabilisierbad Schlussbad	Ein Stabilisierungsbad (oder auch Schlussbad genannt) enthält meist Formaldehyd und Netzmittel. Diese Inhaltsstoffe bewirken, dass Filme schneller und gleichmäßiger trocknen, sich die Emulsionsschicht härtet und verbleibende chemische Substanzen neutralisiert werden.
Umkehrbad	Bei Umkehrfilmentwicklungen sind Umkehrbäder erforderlich. Das nicht entwickelte Silberhalogenid wird im Umkehrbad durch Verschleierung entwickelbar gemacht. Aus diesem entwickelbaren Silberhalogenid entsteht das

	<p>Positivbild. Umkehrbilder enthalten z.B. Propionsäure und deren Natrium Salz, Zinn(II)chlorid und Natriumphosphonat. Anstelle des Umkehrbades kann bei einigen Umkehrprozessen eine Zweitbelichtung erfolgen.</p>
Wafer	<p>Scheibe aus Halbleitermaterial, auf der mittels Waferstepping eine Vielzahl identischer Dice (Chips) aufgebaut wird.</p>
Wassersparschaltung	<p>Eine Wassersparschaltung ist eine Einrichtung, bei der die Spülwassermenge dem Durchsatz des fotografischen Materials angepasst wird.</p>
Zementation	<p>Fixierbadentsilberungsverfahren, welches auf dem Verfahren beruht, dass ein unedleres Metall bei Kontakt mit einer Lösung eines edleren Metalls in Lösung geht, während sich das Edlere zu Metall reduziert. (Spannungsreihe der Metalle $Ag > Fe$). Bei der Zementation wird das Bad durch Stahlwolle, Eisenspäne, etc. geleitet, wodurch sich das Silber reduziert und statt dessen Eisen in Lösung geht.</p>

B Allgemeine Anforderungen

(2) Das Abwasser aus der Behandlung von Bleich- und Bleichfixierbädern darf keine organischen Komplexbildner enthalten, die einen DOC-Abbaugrad nach 28 Tagen von 80 Prozent entsprechend der Nummer 406 der Anlage "Analysen- und Messverfahren" nicht erreichen.

(3) Bei der Behandlung von Bädern darf Chlor oder Hypochlorit nicht angewendet werden.

(4) Der Nachweis, dass die Anforderungen nach den Absätzen 2 und 3 eingehalten sind, kann dadurch erbracht werden, dass die eingesetzten Betriebs- und Hilfsstoffe in einem Betriebstagebuch aufgeführt werden und deren Verwendung belegt wird sowie Herstellerangaben vorliegen, nach denen die Stoffe, die im Abwasser nicht enthalten sein dürfen, in den eingesetzten Betriebs- und Hilfsstoffen nicht vorkommen.

D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

(1) An das Abwasser werden vor Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen gestellt:

1. Abwasser aus der Behandlung von Bädern

	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden- Mischprobe mg/l	Stichprobe mg/l
Silber	0,7	-
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	-	0,5
Chrom, gesamt	0,5	-
Chrom VI	-	0,1
Zinn	0,5	-
Quecksilber	0,05	-

Cadmium	0,05	-
Cyanid, gesamt	2	-

B Allgemeine Anforderungen

(1) Die Schadstofffracht ist so gering zu halten, wie dies durch folgende Maßnahmen möglich ist:

1. Getrennte Erfassung von Fixier-, Entwickler-, Bleich- und Bleichfixierbädern sowie deren Badüberläufe zur Badbehandlung,
2. Verminderung von Badverschleppungen durch geeignete Verfahren wie Spritzschutz, verschleppungsarmer Film- und Papiertransport,
3. Einsparung von Spülwasser durch geeignete Verfahren wie Kaskadenspülung, Wassersparschaltung und Kreislaufführung.

B Allgemeine Anforderungen

(1) Die Schadstofffracht ist so gering zu halten, wie dies durch folgende Maßnahmen möglich ist:

Ziffer 5. Rückführung von Fixierbädern, Bleichfixierbädern, Bleichbädern und Far Rentwicklern in einen Recyclingprozess bei einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 30.000 m² je Jahr.

D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

(1) An das Abwasser werden vor Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen gestellt:

Ziffer 2. Spülwasser In Betrieben mit einem Film- und Papierdurchsatz von über 3000 m² je Jahr dürfen bei der Einleitung von Spülwasser in Abhängigkeit von der Betriebsgröße folgende Frachtwerte für Silber nicht überschritten werden:

Film- und Papierdurchsatz in m ² je Jahr	Silber-Fracht mg/m ²
mehr als 30000	30

B Allgemeine Anforderungen

(1) Die Schadstofffracht ist so gering zu halten, wie dies durch folgende Maßnahmen möglich ist:

4. Rückführung von Fixierbädern mit Ausnahme des Röntgen- und Mikrofilmbereichs in einen Recyclingprozess bei einem Papier- und Filmdurchsatz von mehr als 3000 m² je Jahr.

D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

(1) An das Abwasser werden vor Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen gestellt:

Ziffer 2. Spülwasser In Betrieben mit einem Film- und Papierdurchsatz von über 3000 m² je Jahr dürfen bei der Einleitung von Spülwasser in Abhängigkeit von der Betriebsgröße folgende Frachtwerte für Silber nicht überschritten werden:

Film- und Papierdurchsatz in m ² je Jahr	Silber-Fracht mg/m ²
- Schwarz/Weiß- und Röntgenfotografie	50
- Farbfotografie	70

D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

(2) Eine in Absatz 1 für einen Film- und Papierdurchsatz von mehr als 3000 bis 30.000 m² je Jahr bestimmte Anforderung für Silber gilt auch als eingehalten, wenn eine durch allgemeine bauaufsichtliche Zulassung oder sonst nach Landesrecht zugelassene Abwasserbehandlungsanlage oder eine andere gleichwertige Einrichtung zur Minderung der Silberfracht eingebaut und betrieben, regelmäßig entsprechend der Zulassung gewartet sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren nach Landesrecht auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird.

§ 33LWG Abs. (1) Satz 4:

Die Genehmigung nach Satz 1 gilt als widerrufen, wenn

1. zur Verminderung der Schadstofffracht nach § 7 a Abs. 1 Satz 1 WHG eine serienmäßig hergestellte Abwasserbehandlungsanlage eingebaut, aufgestellt und betrieben wird, für die eine Bauartzulassung nach § 35 Abs. 3 oder ein Verwendbarkeitsnachweis nach § 35 Abs. 2 Nr. 3 oder eine Zulassung im Sinne von § 35 Abs. 2 Nr. 2 vorliegt,
2. die Abwasserbehandlungsanlage gewartet sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird und
3. dem Träger der Abwasserbeseitigungspflicht die geplante Einleitung in die öffentliche Abwasseranlage unter Vorlage der erforderlichen Pläne und Unterlagen spätestens einen Monat vor Inbetriebnahme angezeigt worden ist.