



中华人民共和国国家标准

GB/T 36385—2018

感光材料冲洗行业废液处理处置方法

Treatment and disposal method for developing
waste liquid of photosensitive material

2018-06-07 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院有限公司、深圳翰脉环保科技有限公司、蓝保(厦门)水处理科技有限公司、泉州市云尚三维科技有限公司、重庆大学、深圳慧欣环境技术有限公司。

本标准主要起草人：王莹、杨潇、王志巍、雷莹、赵纯、孙临泉、杨晨、王彦。

感光材料冲洗行业废液处理处置方法

1 范围

本标准规定了感光材料冲洗行业废液的术语和定义、组成种类、处理处置方法及环境保护。
本标准适用于在显影、漂白、定影等工序中所产生的感光材料废液的处理处置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 8978 污水综合排放标准

GB/T 11067.1—2006 银化学分析方法 银量的测定 氯化银沉淀-火焰原子吸收光谱法

GB/T 11067.5—2006 银化学分析方法 铅和铋量的测定 火焰原子吸收光谱法

GB/T 11067.6—2006 银化学分析方法 铁量的测定 火焰原子吸收光谱法

GB 16297 大气污染物综合排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

感光材料冲洗废液 **developing waste liquid of photosensitive material**

感光材料在显影、漂白、定影等冲洗过程中产生的废水和废液。

4 感光材料冲洗行业废液种类

4.1 废显影液

废显影液包括废弃的显影剂、保护剂、促进剂、灰雾防止剂,以及其他特殊的添加剂。主要组成是废弃的显影剂,其中黑白显影剂主要成分是对硫酸甲胺苯酚、对苯二酚;彩色显影剂主要成分是对苯二胺衍生物。化学需氧量(COD_{Cr})浓度: 6×10^3 mg/L~ 6×10^4 mg/L。

4.2 废定影液

感光材料曝光、显影后,利用定影液将未曝光未显影的卤化银从乳剂中除掉的过程中产生的废液。废定影液主要组成是废弃的定影剂,还有废弃的保护剂、中和剂和坚膜剂等。银(Ag⁺)浓度:1 000 mg/L~12 000 mg/L(主要以硫代硫酸银络合物形式存在,其次为乙二胺四乙酸亚铁银盐),化学需氧量浓度: 5×10^4 mg/L~ 9×10^4 mg/L。

4.3 废漂白液

彩色感光材料冲洗过程中使用氧化剂将乳剂中金属银进行氧化,使金属银转化为银离子,并借助卤化物(常用溴化钾或溴化铵)将银离子重新卤化成溴化银,再转化为可溶性的银络合物,从乳剂中除去,

留下染料影像。其主要组成:丙二胺四乙酸铁盐、3-丙二胺四乙酸、氰化物。氨氮浓度大于 70 mg/L,银浓度:5 mg/L~200 mg/L。

5 处理处置方法

5.1 处理处置流程

废定影液和废漂液首先进行银的回收处理,回收处理后的废液再进行处理处置。根据废定影液和废漂液中银含量不同,废定影液宜选用金属置换法或电解法进行银的回收处理,废漂液宜采用化学沉淀法进行银的回收处理,回收后的废液与废显影液进行废液的处理处置,消除其中高浓度的氨氮、氰化物以及有机物,实现污水达标排放。处理处置流程图见图 1。

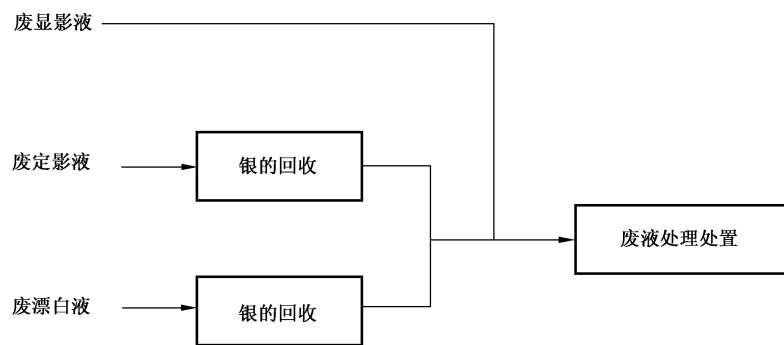


图 1 感光材料冲洗行业废液处理处置流程图

5.2 银的回收方法

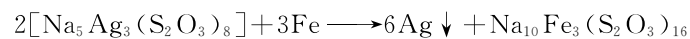
5.2.1 金属置换法

5.2.1.1 适用范围

适用于废定影液的银回收。

5.2.1.2 原理

采用化学活性比银活泼的金属置换含银废液中的银,常用的金属铝、锌、铁等均可进行有效置换。以 Fe 为例,其化学反应方程式如下:



5.2.1.3 工艺流程

含可溶银盐的溶液从输入管进入置换桶中,与桶内填充的钢毛充分接触,铁即被溶解到溶液中将银置换成金属银,沉淀在桶底。被铁置换后的废液再进入废液处理处置工序,焙烧尾气吸收液进入废液处理处置的集水池。金属置换法回收银的工艺流程图见图 2。

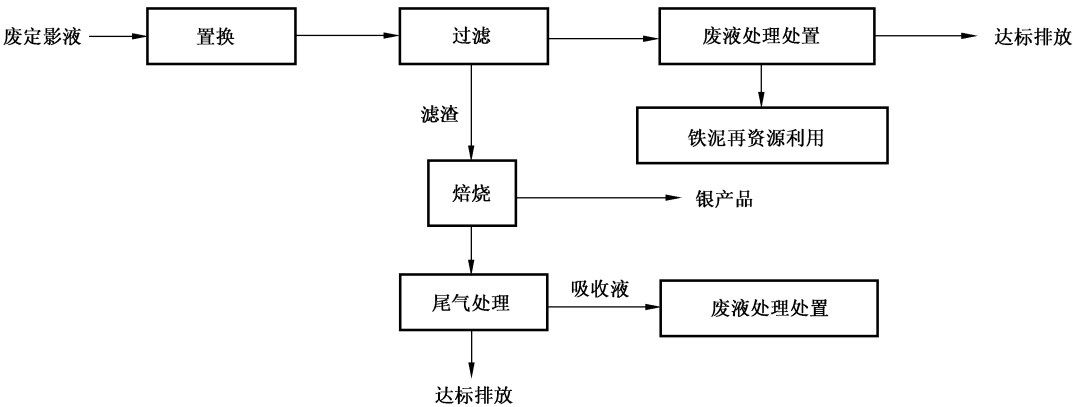


图 2 金属置换法回收银工艺流程图

5.2.1.4 工艺参数

- 金属置换法的工艺参数如下：
- 反应器保持常温、常压，pH 为 4.0～6.5；
 - 焙烧温度控制在 1 100 ℃左右。

5.2.1.5 生产设备

- 金属置换法的主要生产设备如下：
- 铁置换桶；
 - 固液分离设备；
 - 烘干设备；
 - 高温炉等。

5.2.1.6 处理结果与产品指标

利用金属置换法得到的银产品符合表 1 技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指标	分析方法
银 (Ag) $w/\%$	$\geq$ 99.0	GB/T 11067.1—2006
铅 (Pb) $w/\%$	$\leq$ 0.025	GB/T 11067.5—2006
铁 (Fe) $w/\%$	$\leq$ 0.002	GB/T 11067.6—2006
铋 (Bi) $w/\%$	$\leq$ 0.002	GB/T 11067.5—2006

5.2.2 电解法

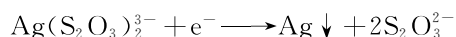
5.2.2.1 适用范围

适用于废定影液的银回收。

5.2.2.2 原理

采用直流电通过含银废液，电子从阴极转移到带正电荷的银离子上，使银离子转变为金属银在阴极

析出。其化学反应方程式如下：



5.2.2.3 工艺流程

含银废液进入电解槽中,在电解槽电极两端加载直流电压,在阴极上生成金属银,当收集的金属银达到一定的量后,将其取出进行焙烧后得到银粗品。银粗品经硫酸、硝酸或混酸酸洗,再经电解等精炼工序可以得到银产品。采用阳离子交换树脂对电解后的低浓度银离子溶液进行交换吸附,吸附饱和后用硫代硫酸钠溶液或稀硫酸溶液对树脂进行洗脱再生,洗脱液再回流至电解槽进行回收,提取银后的溶液(银含量 $\leq 1 \text{ mg/L}$)进入废液处理处置工序。电解法回收银工艺流程图见图3。

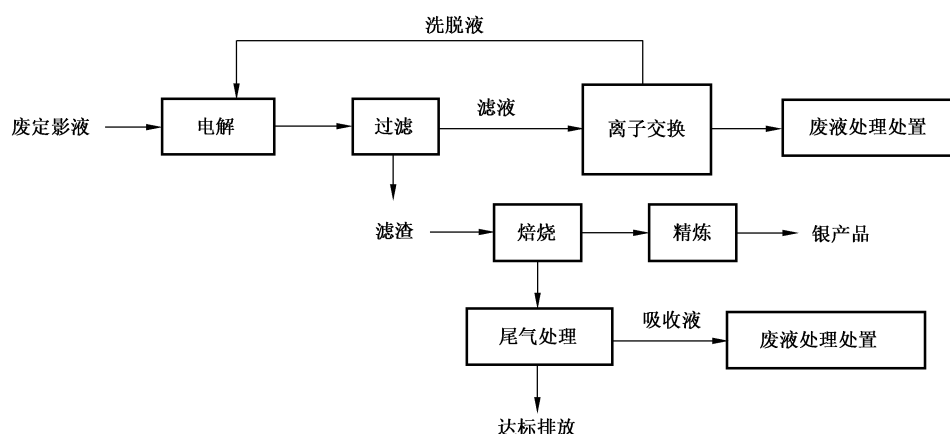


图3 电解法回收银工艺流程图

5.2.2.4 工艺参数

电解法的工艺参数如下：

- 电解槽保持常温、常压,电压 $2.0 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$, pH 为 $6.0 \sim 9.0$;
- 焙烧温度控制在 $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

5.2.2.5 生产设备

电解法的主要生产设备如下：

- 电解槽；
- 直流电源；
- 固液分离设备；
- 离子交换柱；
- 烘干设备；
- 高温炉。

5.2.2.6 产品指标

利用电解法回收得到的银产品符合表1技术要求。

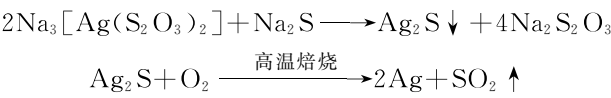
5.2.3 化学沉淀法

5.2.3.1 适用范围

适用于废漂白液的银回收。

5.2.3.2 原理

采用适当的阴离子(硫离子、氯离子等)加入含银废液中使废液中的银以沉淀方式与溶液分离,经过滤、洗涤后得到银的沉淀物,然后将沉淀物与一定量的硫化钠或碳酸钠混合并高温焙烧,得到银产品。以硫化钠为例,化学反应方程式如下:



5.2.3.3 工艺流程

含银废液从输入管进入反应器中,在反应器中加入适当的阴离子(硫离子、氯离子等)搅拌直到废液中的所有银以沉淀方式与溶液分离,将银的沉淀物过滤洗涤后与一定量的硫化钠或碳酸钠混合并高温焙烧得到银粗品,银粗品经硫酸、硝酸或混酸酸洗,再经电解等精炼工序可以得到银产品。提取银后的溶液进入废液处理处置工序。化学沉淀法回收银工艺流程图见图 4。

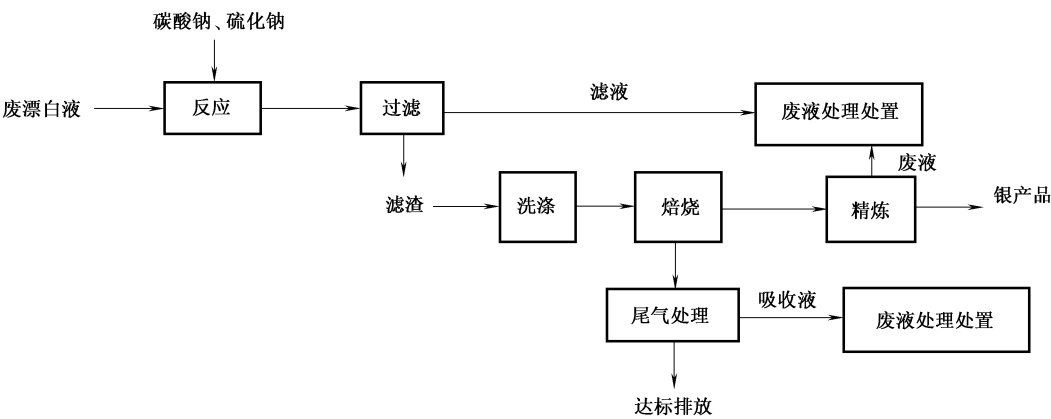


图 4 化学沉淀法回收银工艺流程图

5.2.3.4 工艺参数

- 化学沉淀法的工艺参数如下:
- 反应器保持常温、常压,pH 为 8.0~9.0;
 - 沉淀剂选取饱和硫化钠溶液或饱和氯化钠溶液;
 - 碳酸钠与沉淀物物质的量理论比控制在 2 : 1 及以上;
 - 焙烧温度控制在 1 100 ℃左右。

5.2.3.5 生产设备

- 化学沉淀法的主要生产设备如下:
- 反应器;
 - 搅拌器;
 - 固液分离设备;
 - 烘干设备;
 - 高温炉。

5.2.3.6 产品指标

利用化学沉淀法回收得到的银产品符合表 1 技术要求。

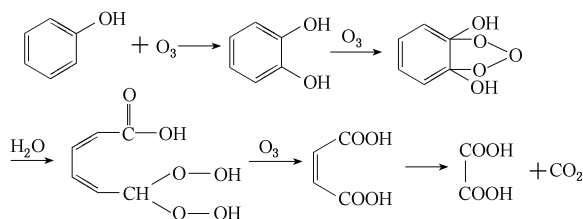
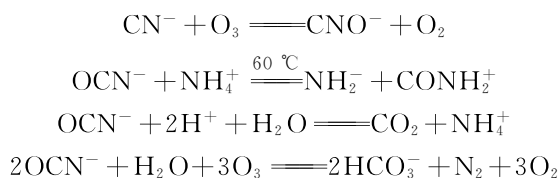
5.3 废液处理处置

5.3.1 适用范围

适用于废显影液,经过银回收后的废定影液、废漂液,其他冲洗废水以及银回收过程中产生废水形成的废液的处理处置。

5.3.2 原理

首先利用聚合氯化铝等混凝剂反应后产生的絮凝体沉降过程中的吸附作用,去除残留在废水中的银和部分有机物;而后利用臭氧将废液中氰根离子降解为氰酸根离子,氰酸根离子在臭氧条件下分解,并且臭氧降解废水中的酚类污染物。其化学反应方程式如下:



5.3.3 工艺流程

经银回收后的废液加入一定的生石灰保证碱性,之后投入聚合氯化铝,混凝反应后产生大量的絮凝体吸附大分子有机物,过滤后的废液排入臭氧氧化反应池,通过臭氧的氧化作用去除废液中的酚类污染物和氰根离子。并且臭氧使废液中的大部分有机物分解。经臭氧处理处置单元的废液进入水解酸化-生物接触氧化处理工序,处理后的废水达标排放。废液处理处置工艺流程图见图 5。

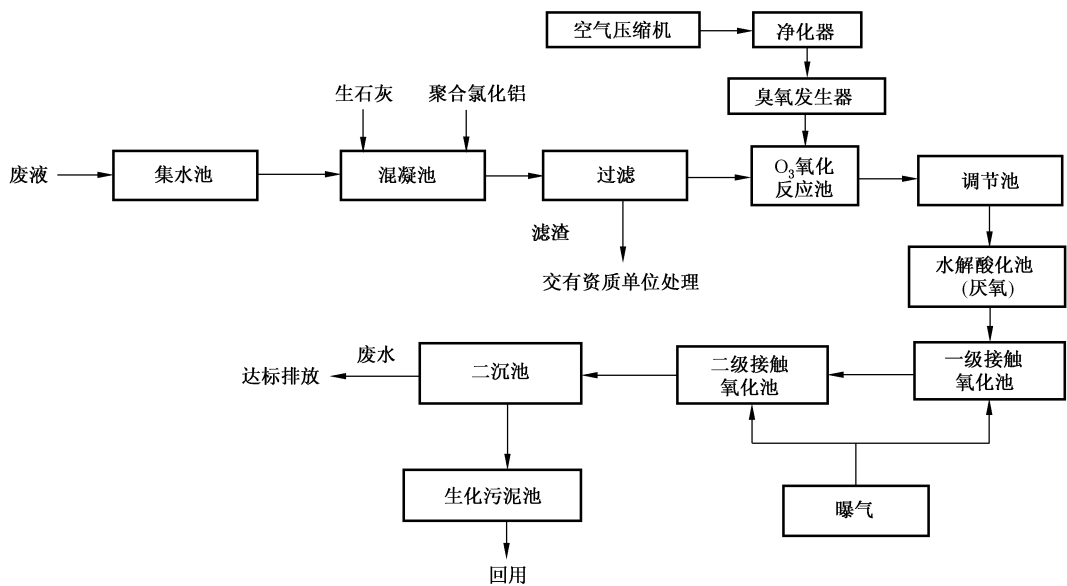


图 5 废液处理处置工艺流程图

5.3.4 工艺参数

5.3.4.1 混凝

混凝工序工艺参数如下：

- pH 约为 10；
- 混凝时间为 15 min。

5.3.4.2 臭氧氧化

臭氧氧化工序工艺参数如下：

- 温度为 15℃～30℃；
- pH>7；
- 臭氧通入量 10 mg/(L·min)～40 mg/(L·min)。

5.3.4.3 水解酸化-生物接触氧化

水解酸化-生物接触氧化工序工艺参数如下：

- 容积负荷 3 kg/(m³·d)～10 kg/(m³·d)；
- 温度 15℃～30℃；
- pH 为 6～8；
- 五日生化需氧量(BOD₅)负荷 0.8 kg/(m³·d)～1.2 kg/(m³·d)；
- 气水比为 2.5：1～10：1。

5.3.5 生产设备

5.3.5.1 混凝

混凝工序主要生产设备如下：

- 混凝沉淀装置；
- 过滤装置。

5.3.5.2 臭氧氧化

臭氧氧化工序主要生产设备如下：

- 臭氧氧化池；
- 臭氧发生器。

5.3.5.3 水解酸化-生物接触氧化

水解酸化-生物接触氧化工序主要生产设备如下：

- 接触氧化池；
- 水解酸化池。

5.3.6 排放指标

废液经处理处置后达标排放。

6 环境保护

- 6.1 在感光材料冲洗行业废液处理处置过程中产生的尾气经处理后排放应符合 GB 16297 的要求。
 - 6.2 在感光材料冲洗行业废液处理处置过程中产生的废水经处理后排放应符合 GB 8978 的要求。
 - 6.3 在感光材料冲洗行业废液处理处置过程中产生的废渣应交有资质单位处理。
-