

附件：3



国家环境保护总局

《感光材料冲洗行业水污染物排放标准》 编制说明

《感光材料冲洗行业污染物排放标准》编制组

2007 年 11 月

项目主管部门： 国家环境保护总局科技标准司

项目负责人： 杨志峰 刘新会

主编单位及人员： 北京师范大学环境学院

杨志峰 刘新会 侯娟

参编单位及人员： 中国电影环保协会

朱春法 吴纯

柯达(中国)有限公司

中国乐凯胶片集团

1 标准编制原则及技术依据

1.1 编制原则

感光材料冲洗行业排放标准是国家环境保护标准在特定行业的具体体现，应以国家环境污染防治法、环境污染物排放标准和环境质量标准体系为指导，以国家目前感光材料洗印行业生产技术、水污染物排放现状、生产管理水平以及行业未来发展趋势为基础，以环保先进国家的环境标准为参考编制标准，实现标准的科学性、先进性和可操作性。总的来说，编制本标准遵循以下几个原则：

1.以环境质量目标为出发点

环境质量的好坏直接关系到人民的身体健康和经济发展速度，因此在编制本标准中，从社会经济发展需要、维护人民身体健康、保护生态环境等方面研究，以实现经济、社会和环境可持续发展为目标，以国家环境保护和污染防治相关的法律法规、规章、政策为依据，通过实施本标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一。

2.技术可行原则

实践证明，任何控制标准都应当时的科学技术发展状况和水平相适应，才具生命力。本标准的编制以我国感光材料冲洗的工艺方法和污染防治技术为依据，充分调研该行业在我国的实际情况，考察、参考国际上相关行业的先进水平，根据我国实际情况，合理确定标准的内容，使之更加科学、可行。

3.经济合理原则

标准的编制要进行成本效益分析，使标准值的确定与经济、技术发展和相关方的承受能力相适应，在综合考虑环境特点和各种经济因素的基础上，寻求确定指标的最佳方案，使标准具有先进性和可操作性，促进该行业的技术进步。同时要体现出污染物排放控制由单一的“浓度控制”过渡到“浓度控制”与“总量控制”相结合。

4.便于实施原则

考虑新老企业的差别，实行分类控制，以利于行业结构调整，促进企业进行技术、工艺革新和改造，促进企业提高、完善管理水平，使企业实现环境保护的国际先进化。同时对控制项目的监测需要有完善的监测计量手段，便于环境管理和监测部门进行监测。

1.2 技术依据

- 1.国家环境保护总局环办函[2003]508 号《关于公布 2003 年度环境标准编制单位名单的通知》(2003 年 9 月 29 日)
2. 国家环境保护总局环发[2003]194 号《关于加强和改革环境保护标准工作意见》(2003 年 12 月 9 日)
- 3.国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号)
4. 《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》(国家环境保护总局公告 2007 年第 17 号)
- 5.《感光材料冲洗行业污染物排放标准》开题报告

2 感光材料冲洗行业概况及制定本标准的必要性

2.1 感光材料冲洗行业概况

2.1.1 感光材料分类及其冲洗行业的发展趋势

2.1.1.1 感光材料分类

感光材料主要有胶片和相纸两大类。相纸主要应用于民用照片的扩印；胶片主要包括电影胶片、科技胶片(X 光胶片和印刷胶片)、照相胶片以及其他胶片。电影胶片用于电影拷贝的制作；科技胶片包括 X 光胶片和印刷胶片，X 光胶片在医疗部门中用于对病人身体内部的检查，印刷胶片用于出版物的制版印刷；照

相胶片（胶卷）应用于人们日常生活；还有国防胶片和打印胶片等其他胶片。各种感光材料产量比例统计结果见表 2-1。

表 2-1 1998-2003 主要照相感光材料生产量比例(%)

产品类型		1998	1999	2000	2001	2002	2003
胶片	电影胶片	1.7	1.4	0.2	0.12	—	—
	照相胶片	7.1	6.1	4.9	3.99	4.12	3.60
	科技胶片	27.6	23.1	37.8	44.57	50.22	49.2
	其它胶片	3.0	3.0	1.0	2.12	1.29	2.50
	PS 版**	20.5	18.3	—	—	—	—
	小计	59.9	51.9	43.9	50.8	55.63	55.30
相纸		40.1	48.1	56.1	49.2	44.37	44.70
合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00

PS*指印刷制版

2.1.1.2 感光材料冲洗行业的发展趋势

快速增长的数码相机销售，推动了数码冲印市场的急速扩张。2003 年，我国大、中型城市的数码照片洗印数量普遍增加 30-50%，与持平的传统胶卷洗印数量形成鲜明的对照。从目前数码相机的发展速度来看，数码冲印必定成为未来洗印市场的主力军，数码冲印会朝着大众化、平民化发展，最终取代传统的冲印市场。数码冲印就是使用彩扩的方法，将数码图像在彩色相纸上曝光，输出的过程基本与传统的彩扩一样，是利用化学试剂和感光相纸发生化学反应而实现，其优势只是省去了底片以及底片的冲洗。数码冲印是当今世界感光材料产品后期加工服务中迅猛崛起的尖端技术，代表着彩扩业新的服务水准。

2.1.2 冲洗工艺主要工序

虽然感光材料的种类不同，但其冲洗过程在工艺和所使用的冲洗药液上很相似。感光材料经曝光后会形成潜影，冲洗的任务就是用特定的化学药品经过一定工艺将潜影显现出来。黑白感光材料的冲洗过程一般包括显影、停显、定影、水洗、稳定、干燥六种典型的化工单元操作；彩色感光材料的冲洗基于黑白感光材

料冲洗，但须在“停显”与“定影”之间增加一道“漂白”工序。

(1) 显影

黑白显影是将人眼看不见的潜影（已曝光的 AgX 颗粒）转变成黑色银影像，而彩色显影则利用在此过程中被氧化的彩色显影剂与乳剂中的成色剂作用生成彩色染料。

显影剂是显影液中最重要成分。到目前为止，黑白显影剂主要有米吐尔、对苯二酚等，而全世界所有冲洗行业所采用的彩色显影剂均为对苯二胺的衍生物，常用的有 CD-2、CD-3、CD-4。

此外，彩色显影液中还有一些其它成分。苯甲醇在彩色显影液中是重要的组成部分，它对显影起着促进作用。亚硫酸钠和羟胺在彩显液中是彩显剂的保护剂，其作用是防止彩显剂在彩显液中受到溶进彩显液中的氧气的氧化，以确保彩显剂最充分地在彩显反应中发挥作用。显影促进剂一般为强碱弱酸组成的盐类，如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 NaBO_2 、 Na_2BO_7 。

显影过程是自动催化系列反应，反应方程式如下： $\text{AgX} + e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{X}^-$ 。当显影液消耗到一定程度时，为了不影响显影活性，可以通过丢弃部分溶液和继续添加新鲜显影剂（称作“补充液”）来修正。

(2) 停显

当胶片显影到了预定的时间后，就需要及时停止显影、以保证洗印质量。停止显影可以通过 ([) 方式进行：迅速降低 pH 值，迅速减少显影液浓度，突然降低温度（这种方法并不常用，因为太贵）。降低 pH 和显影浓度可以用下面二种方式：用酸性溶液（相当于停显或酸性定影），或用水稀释（通常不能作为突然停止或达到精确的目的）。目前普遍使用的就是醋酸溶液，因为醋酸相对便宜、无毒，可通过商业获取，并且有很好的缓冲性。

(3) 定影

定影是去除胶片上的卤化银，留下彩色影像的过程。曝光和显影之后，感光材料中尚有约 75% 的 AgX 仍然留存于乳剂中。这部分 AgX 如不及时除掉，对影像极为有害。因为当此感光材料见光时，会产生黑化现象，使影像质量遭到破坏。定影的作用就是将未曝光未显影的 AgX 从乳剂中除掉，使影像得到固定。定影剂能够与感光乳剂中未曝光未显影的 AgX 起反应，生成可溶于水的银络合物，

现在广泛应用的定影剂是硫代硫酸盐类，定影的基础反应是：

$AgX + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + X^-$, 这个反应持续不断向右进行，直至将乳剂中未曝光未显影的 AgX 晶体全部转化为可溶性的硫代硫酸银络合物为止，此时定影过程便告结束。

(4) 漂白

主要应用于彩色片冲洗工序，漂白是使乳剂中还原的银原子络合、使彩色底片仅留下彩色染料影像。彩色感光材料曝光后经显影所形成的金属银（即黑白影像），需要从乳剂中除去（乳剂中那些未曝光未显影的 AgX 可在酸性定影液中除去）。因为金属银不溶于水，所以无法以水作溶剂除银。但是，可以使用氧化剂将金属银进行氧化，使金属银原子转化为银离子，并借助某种卤化物（常用 KBr 或 NH_4Br ）将银离子重新卤化成 $AgBr$ ，这样就可以通过定影将 $AgBr$ 转化为可溶性的银络合物，从乳剂中除去，留下染料影像。把金属银氧化成银离子并通过卤化物使之转化成 $AgBr$ 的过程就是漂白。在彩色片冲洗中最常用的漂白剂有重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 和赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$ 。目前，彩扩冲洗行业随着超快速冲洗工艺的出现，丙二胺四乙酸铁盐（EDTA）、PDTA（3-丙二胺四乙酸）广泛地被采用。电影冲洗行业的漂白剂由原来的重铬酸钾改为赤血盐，在使用高温快速的冲洗工艺中，都已采用了 $[EDTAFe^{(+3)}]$ 作为漂白剂，常见的有 BL-1（即 $EDTA(NH_4)Fe$ ）、CA-1（即 PDTA）、CA-2 等。漂白剂和金属银的卤化反应如下：
 $Fe^{3+} + Ag^0 \rightarrow AgX + Fe^{2+}$ 。

(5) 水洗

水洗的目的是将胶片中残存的化学药液冲洗干净，保证乳剂层中不含前工序中的药液。在彩色感光材料冲洗过程中，各工序之间的中间水洗处理及最后水洗都是很重要的步骤。中间水洗：两道冲洗工序之间一般均有水洗处理，目的是将上道工序的药液从乳剂中除去，否则会污染下道工序的药液，更严重的是，会导致灰雾的产生，使冲洗质量受到影响。最后水洗：最后水洗对于彩色照片的保存很重要，主要目的是去除海波和海波的银络合物，主要是 $Na[Ag(S_2O_3)]$ 。

在传统冲洗中，彩色和黑白工艺中通常使用水洗。水洗用在不同冲洗过程中一些重要环节，可能用来引入中间水洗来去除残留化学品和/或在进入下一溶液前转化 pH 或化学平衡。水洗溶液中通常含有和前一缸中相同的但浓度非常低的

化学品。

（6） 稳定

稳定的作用是使影像中的染料稳定，防止胶片在干燥时出现水渍斑点。通常是用在彩色冲洗过程的最后一步。目前，许多冲洗的设计工艺都是围绕节省或减少用水的。“无水机”工艺可以减少水洗的时间和次数，因此这种冲洗模式也渐渐在专业和商业冲洗中采用了，如在百货商店，药店或没有下水道的店里。在这些情况中，稳定起到了水洗的作用，能够在烘干前先去除残留化学品从而使影像能够长期稳定保存。以前许多彩色胶片和相纸冲洗中，大多数使用的有效稳定剂是含有甲醛的水溶液，通常还有其他成分如柠檬酸。最近几年甲醛已经不再使用。

（7） 干燥

冲洗加工后的影片，乳剂层中含有水分，用热风吹或自然晾干，将水分从乳剂膜中挥发出去。

2.1.3 主要冲洗工艺及发展趋势

2.1.3.1 主要冲洗工艺

感光材料品种不同，冲洗加工工艺也不相同。电影胶片主要用 ECN 和 ECP 工艺，民用胶片冲洗的工艺目前主要采用 C-41，民用相纸冲洗主要用 RA-4 工艺。由于黑白感光材料和彩色感光材料在冲洗时工艺相差较大，因此下面就两类感光材料的冲洗进行分析。

（1）黑白感光材料的冲洗加工

显影过程采用米吐尔或对苯二酚作为显影还原剂与卤化银反应，生成醌类化合物。黑白胶片和相纸的冲洗流程相同，主要工艺流程见图 2-1。

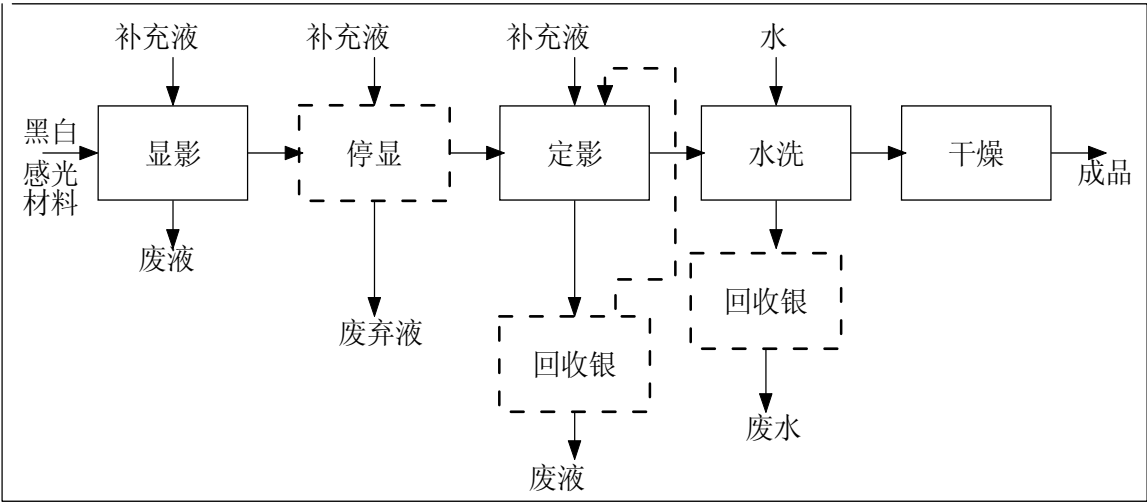


图 2-1 黑白胶片冲洗流程图

(2) 彩色感光材料的冲洗加工工艺

彩色感光材料的冲洗加工主要有彩色负片、彩色反转片、彩色相纸和彩色反转纸的冲洗加工、大量拷贝及其他彩色片的冲洗。彩色感光材料的冲洗加工有多种工艺，感光材料的类型不同冲洗工艺也有差别，各种感光材料主要的冲洗工艺列于表 2-2。

表 2-2 彩色感光材料冲洗加工工艺

感光材料类型	工艺名称
彩色负片冲洗加工	C-22,C-41,MC-42,ECP-1,ECN-1,ECN-2
彩色反转片加工	E-3,E-4,ME-4,EM-25,CRI,ECO-3,E-6,E-7N,EA-5
彩色相纸的加工	EP-2,EP-3,MC111,85/86, RA-4
彩色反转纸的加工	EPR-5,EPR-100,P-10,P-18
大量彩色拷贝加工	ECP-2

目前，冲洗行业主要的生产工艺：冲洗加工电影胶片彩色原底及翻底时，国内基本上采用 ECN-2 工艺（见图 2-2）；冲洗加工电影胶片彩色正片大部分采用 ECP-2 工艺（见图 2-3）；彩色相纸冲洗工艺主要以 RA-4 工艺为主（见图 2-4）。

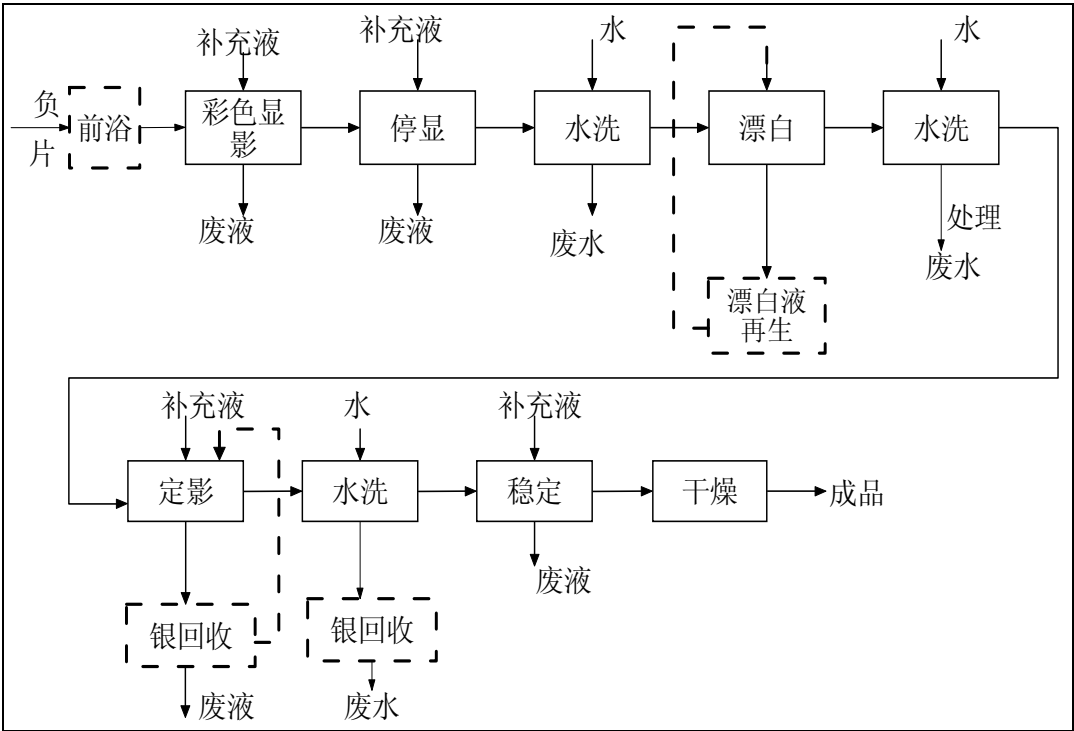


图 2-2 彩色感光材料冲洗的 ECN-2 工艺流程

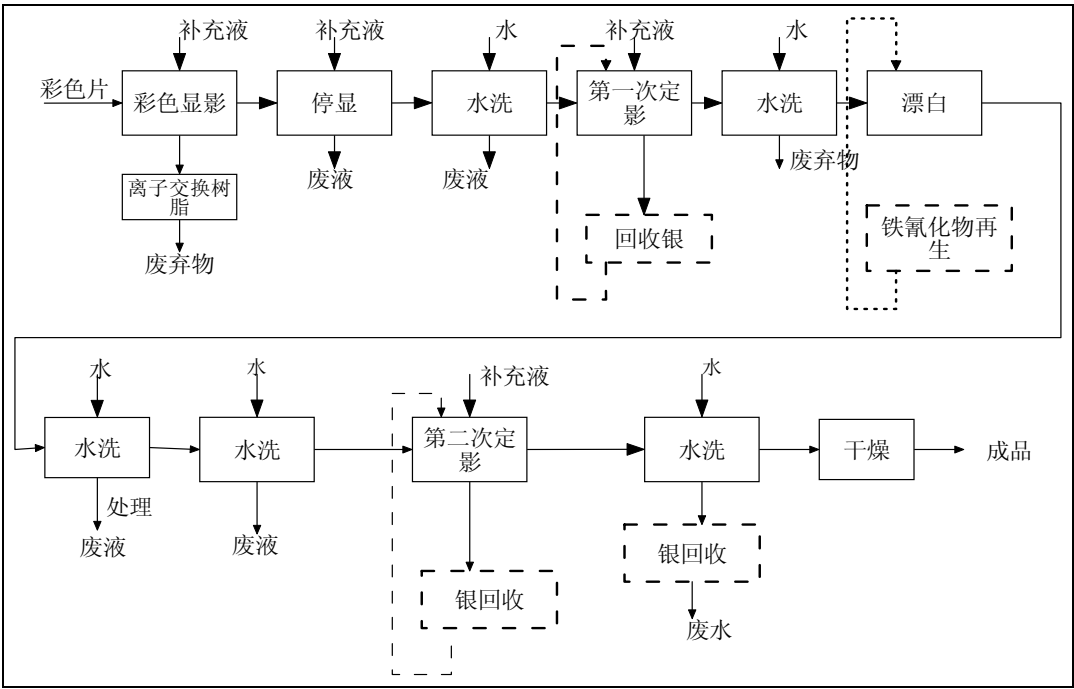


图 2-3 彩色感光材料冲洗的 ECP-2 工艺流程

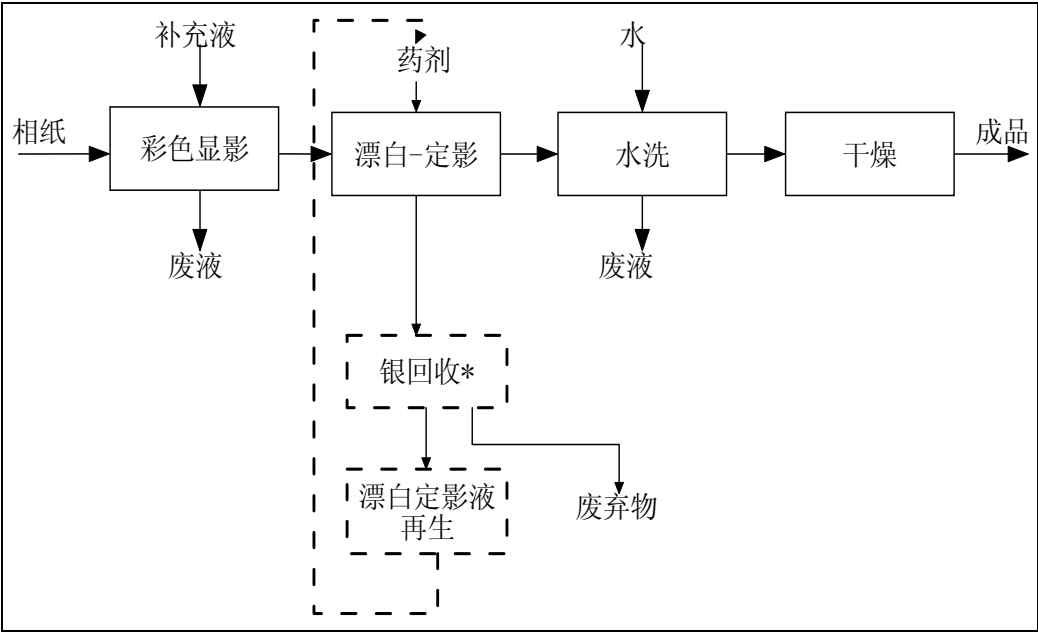


图 2-4 彩色相纸冲洗的 RA-4 工艺

2.1.3.2 冲洗工艺的发展

感光材料冲洗工艺的发展趋势主要体现在两个方面：一是冲洗速度的逐步提高；二是洗印药液的改进。

首先，感光材料冲洗工艺的发展经历了一个“常温”-“高温快速”-“超快速”冲洗的阶段。20 世纪 70 年代之前为“常温”冲洗阶段，例如 C-22 工艺冲卷要用 50min，EPC 工艺洗照片要用 1h7min 才能完成；20 世纪 70 年代初至 80 年代末为“高温快速”阶段，例如 C-41 工艺冲卷要用 24'15"，EP-2 工艺洗照片要用 8'30"；目前，感光材料冲洗技术已处于“超快速”阶段，例如 C-41RA 工艺冲卷只用 6'30"，RA-4 工艺洗照片仅用不到 4min 即可完成。整个冲洗工艺的发展情况见表 2-3。

表 2-3 冲洗工艺发展情况

胶片类型	发展阶段	工艺	冲洗时间/速度
摄影/照相胶片	超快速	RA-4	4'
		C-41RA	6'30"
	高温快速	EP-2	8'30"
		C-41	24'15"

电影胶片	常温慢速	C-22	50'
		EPC	1h7'
	高温快速	37-41℃ ECN	2400-3200m/h
	常温和中温中速	3-25℃ ECN	1800m/h

其次，应用于彩色片冲洗的传统漂白剂——重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 和赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$ ——逐步被无毒漂白剂所取代。目前，随着超快速冲洗工艺的出现，丙二胺四乙酸铁盐(EDTA)、PDTA（3-丙二胺四乙酸）广泛地被应用于彩扩冲洗行业。电影冲洗行业的漂白剂在使用高温快速的冲洗工艺中，都已采用了 $[EDTAFe^{(+3)}]$ 作为漂白剂，常见的有 BL-1(即 $EDTA(NH_4)Fe$)、CA-1(即 PDTA)、CA-2 等。

2.1.4 感光材料冲洗行业污染特征

2.1.4.1 感光材料冲洗行业以水污染为主

感光材料冲洗工艺流程特点决定了每道工序都有废液或废水产生。据统计，目前和今后相当长一段时间内每千米电影胶片的用水量都将维持在 3-4 吨。在显影、停显、漂白、定影、水洗等工序中，分别有不同的有机、无机试剂及重金属进入冲洗废水中，引起不同程度的水体污染，很多成份甚至具有较强的毒性，如漂液中的铁氰化物，显影液中的 CD-2、CD-3、CD-4 等。这些废水如果能够得到合适的处理，整个冲洗过程一般不会有有毒、有害气体的排放，且感光材料冲洗只是一个中间加工的环节，整个过程基本没有固废的排放。因而，感光材料冲洗行业以废水的形式给周边环境造成污染。

2.1.4.2 水污染物具有典型的行业特征，并存在常规污染

由于感光材料冲洗工艺的特异性，许多有毒、有害的典型行业性添加剂将进入企业排水中，危害性极大。

- ③ 废显影液的主要成分为显影剂、促进剂、保护剂和抑制剂。目前普遍应用的黑白显影的主要是对苯二酚和米吐尔，彩色显影剂的主要是 CD-2、CD-3、CD-4，这些显影剂大都具有对苯二酚、对氨基酚、对苯二胺类的结构（详见

表 5-4)，经氧化水解后都能得到对苯二醌，这些化合物都可引起不同程度的毒性。

- ③ 废定影液的主要成份主要含定影剂和银。感光材料进入定影液后，定影剂和卤化银中的银离子反应，可以生成稳定的、溶于水的络合物，使乳剂中的卤化银溶解，脱离感光材料，达到定影的目的。可以和卤化银生成络合物的化合物主要有：硫代硫酸钠、氰化钾、硫氰酸钾、硫氰酸钠等。其中的氰化物对生物有剧毒；醋酸盐（源于停显液）、亚硫酸盐和硫代硫酸盐对水生有机体具有低毒性，而且会增加冲洗废水的 COD；而废定影液高浓度的银如不加以回收，不仅对生物体及整个生态系统造成惨重的毒害，而且造成资源的严重浪费。
- ③ 冲洗工艺中引入的显影剂、显影促进剂、定影剂及漂白剂等有机物都能不同程度地引起 pH、氨氮、色度等常规污染。实际调研得到的数据（详见表 3-2）显示，在冲洗工艺各工序废液中，pH 在 0.98-10.65 之间，波动范围很大，其中停显液主要成份即为醋酸等酸性溶液，pH 为 0.98-1.21，酸性极强；氨氮含量在多数工艺的水洗水中维持在 70mg/L 以上，彩扩漂白液的氨氮含量甚至达到 15050mg/L；多数冲洗工艺中显影液、定影液、漂白液的色度都维持在 60 以上，彩扩纸漂定液和彩扩菜地漂白液的色度甚至高达 200。
- ③ COD 污染较重，特别是显影和定影两工序产生的废液，其 COD 分别为 6546-62533mg/L 和 54842-90957mg/L（详见表 3-2）；而 BOD 浓度相对较低，这是由于本行业废水中易于微生物生长的有机物含量极低，多为硫代硫酸铵、氰化物等具有低毒或中等毒性的物质，且废水 pH 波动很大，微生物很难在这种水质条件下生长，因此虽然废水中 COD 污染较严重，但 BOD 浓度却比较低。
- ③ 感光材料冲洗过程中产生的废显影液、定影液已被《国家危险废物名录》列为排名第十六号的“感光材料废物”，具有典型的行业特征，严禁擅自倾倒、排放。感光材料中化学物质比较稳定，不易自然降解，如果不能得到严格控制将会对环境，尤其是水资源造成较为严重的危害。

2.2 制定本标准的必要性

2.2.1 行业自身发展的需要

随着冲洗工艺、环保治理措施的不断改进与革新（见表 2-4 和表 2-5），该行业污染因子以及污染因子排放浓度有了较大变化。

表 2-4 80、90 年代生产工艺对比

年代	工艺特点	药液温度	机速	水洗水量	工序改进
80-90	常温和中温中速	23-25℃	≤1800m/h	5 t/km	取消前溶液和甲醛稳定液
90-	高温快速	37-41℃	2400-3200m/h	3.5-4t/km	

表 2-5 80—90 年代环保措施对比

项目 年代	彩显影液 回用	显影液 废液处置	彩停显液	漂液	定影液
80-90	树脂回收法	NaClO 氧化法	不回用 不处理	重铬酸钾漂液 采用树脂法处理	初期采用 钠海波， 后改用铵 海波；生 化法降解 COD
90-	树脂回收法+显 影剂回收法	多种氧化法	80%回用，20% 同显影液一同 处理	重铬酸钾漂液停用 废液采用树脂法+ 化学沉淀法	使用铵海 波，生化 法、O ₃ 氧 化法等

1) 污染物排放浓度高

目前的冲洗技术水平决定了该行业污染物排放浓度高。现在使用的彩色冲扩技术跟以前最大的不同就是不再使用水洗，并且使用的冲洗机是低补充率的。这种冲洗方法一方面节省了用水量，另一方面使得废液的浓度更高（COD 浓度可达 $3 \times 10^4 \text{mg/L}$ 以上）。对于电影胶片的冲洗来说，随着胶片冲洗技术的快速发展，冲洗技术从手工和半自动化向自动化和批量化转变，冲洗药品的利用率大大

提高、水耗量大大下降，该行业污染因子以及污染因子排放浓度有了较大变化。

2) 冲洗工艺使用有害污染物

感光材料冲洗过程中要用到很多化学品，如显影剂中的对苯二酚、CD-2、CD-3 等。经我国有关部门对某些显影剂，尤其是彩色显影剂的试验说明，它们均有毒性，毒性属于中等程度，其氧化产物毒性较小。显影剂的氧化产物半醌和醌能和人体的蛋白质发生缩合反应，从而导致对人体皮肤的破坏作用。在感光材料冲洗废水中可能含有残余的显影液、定影液及相关氧化物。废显影液、定影液、正负胶片、像纸、感光原料及药品被列入国家危险废弃物名录。《国家危险废物名录》规定危险废物的管理必须按照《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中有关危险废物的管理条款执行，即产生危险废物的单位，必须按照国家有关规定处置危险废物，不得擅自倾倒、排放。但是该行业的危险废物管理尚未步入正轨。

3) 污染治理水平参差不齐

只有电影胶片冲洗行业建立了污水处理设施，对废水进行处理，但仍有少部分企业未能正常运转。而一些小型的冲洗部门如照相、医用、印刷胶片冲洗废水基本不经过任何处理就直接排放。从调研的结果来看，大型冲洗企业的环保意识较强，污染治理设施完备，达标率高，而小型冲洗场地的污染治理意识差，无污染治理措施或污染治理能力低下。

2.2.2 环境保护管理工作的需要

目前，对感光材料污染物排放的环境管理只有电影胶片冲洗行业依据现行的《污水综合排放标准》(GB8978-1996)。综合排放标准在过去比较粗放型的环境管理条件下是适用的，也为我国的环境保护管理和污染控制工作发挥了应有的作用。但随着新时期环境管理要求的提高，执法力度的加强，特别是随着感光材料冲洗技术的发展，新工艺、新冲洗药液不断涌现，生产中污染控制因子发生变化，因此在执行综合排放标准时，也暴露出不少问题，如：

1) 现有的综合排放标准没有全面体现出感光材料冲洗行业的特点，特别是对该行业特殊的污染因子，如氰络合物，其环境管理要求反映不了真正的技术水平。

2) 现有的综合排放标准偏重环境污染防治方面的技术要求,但由于标准包含行业太多,细化内容不够,不能充分体现标准在技术措施、评判、管理、监督、实施等方面的要求,使标准可操作性不强,而难以得到有效的实施。

3) 以往标准的制定,特别是污染控制指标的选择和标准限值的确定主要是满足末端控制的环境管理需求,而当今我国的环境保护正在由末端控制向过程控制转移,由浓度控制逐步向总量控制转变,现有的大的综合排放标准已不能满足新的历史条件下环境管理的需要。

4) 在过去制定标准的过程中,注意了对现有企业和新改扩建企业的环境管理要求,但对企业经历一定发展时期后,在将来时段的污染物排放缺乏预告性和导向性。

5) 现有的综合排放标准没有全面考虑环境敏感区生态环境的特异性,而将其与一般地区一概而论,其结果必将对敏感区的生态健康造成不良影响。

因此,为了促进感光材料冲洗行业技术进步,促进该行业发展和污染的治理与控制,改善环境质量,保障人体健康,有必要针对感光材料冲洗行业污染物排放特点,结合其生产工艺特点及经济技术条件,制定符合行业特性、体现污染治理最佳技术水平并考虑环境风险的排放标准。制定新的排放标准,有利于对感光材料冲洗行业产生的污染进行控制和管理。

2.2.3 实现环保目标的要求

根据《“十一五”期间全国主要污染物排放总量控制计划》的要求:计划到2010年,全国主要污染物排放总量比2005年减少10%,具体是:化学需氧量由1414万吨减少到1273万吨。因此,到2010年,冲洗行业的水污染物排放量也必须在2005年的基础上削减10%以上,而控制水污染物的排放浓度和最高允许废水排放量是实现这一目标的重要保证。

3 行业实地调研概况

3.1 调研对象

本标准制定选取国内规模较大的四家电影胶片洗印厂——北京电影洗印录像技术厂、珠江电影制片公司冲洗中心、上海电影技术厂和八一电影制片厂——为实地调研的主要对象，各洗印厂的详细情况如表 3-1 所示。

表 3-1 调研胶片洗印厂情况一览表

序号	企业名称	所在地区	生产规模 ^① （万米/年）	治污设施情况
1	北京电影洗印录像技术厂	北京	2300	治污设施运行状况良好。
2	珠江冲洗中心	广州	320	目前尚未上治污设施。
3	上海电影技术厂	上海	2300	治污设施运行状况良好。
4	八一电影制片厂	北京	320	治污设施运行状况良好。
说明：①冲洗规模以 2006 年为准。 ②各调研企业的彩色胶片冲洗工艺都为 ECN-2 和 ECP-2，黑白片的冲洗工艺也相同（见 2.1.3.1）。				

3.2 调研内容

对感光材料冲洗行业的实地调研主要围绕以下三个方面展开：

- （1）现有工艺技术情况；
- （2）清洁生产工艺的开发情况；
- （3）现有末端治理工艺技术及处理效果。

3.3 调研结果

（1）掌握了该行业现行冲洗工艺的基本情况、优点、存在的主要问题；

（2）了解了感光材料冲洗行业清洁生产的开展情况及总体发展方向；

（3）熟悉了当前感光材料冲洗行业废水处理的工艺、效果及存在的主要问题。

当前感光材料冲洗行业废水处理存在的主要问题是：

- ① 现行《污水综合排放标准》（GB 8978-96）对感光材料冲洗行业不完全适

宜，控制项目难以体现行业特点，某些指标值已难以满足当前高质量环境标准的要求，因而环境管理部门普遍感到对感光材料冲洗行业执法依据不足，企业也感到治污目标不明确。各级环保部门和相关企业对制定、颁布《感光材料冲洗行业水污染物排放标准》的呼声很高。

- ② 目前，国内仅有北京电影洗印录像技术厂、上海电影技术厂和八一电影制片厂等大型冲洗企业具备较完备的废水处理设施，而绝大多数企业冲洗规模绝小于 300 万米/年，尚未有配套的废水处理设施。
- ③ 目前已上废水处理设施的企业运行情况一般良好，可以满足现行标准较宽松的要求，但其废水监测指标不全面、监测数据不完整。
- ④ 有的企业为实现 COD 达标，采取大幅度稀释的不法措施。
- ⑤ 各电影胶片洗印厂、彩扩店、X 光冲洗部、医用胶片冲洗部的不同类型废液：黑白胶片/相纸显影、定影废液，彩色底片(正片)显影、定影废液、彩色相纸显影、定影废液的相关的污染参数列于表 4-4。

表 3-2 各种类型冲洗废液典型浓度

单位：除 pH、色度外，均为 mg/L									
		pH	COD	Ag	NH ₃ -N	显影剂	色度	显影剂 总量	氰
显影液	洗印厂彩底	10.35	7478			4230	80	4950	
	洗印厂彩正	10.53	6546			2890	60	3330	
	洗印厂黑白	10.65	21189			7820	20		
	彩扩彩底	10.23	15686			2020	60	2400	
	彩扩彩正	9.80	33134			3610	80	4500	
	X 光片黑白	10.77	56848			1080	80	1350	
	印刷黑白	10.53	62533			4700	60		
停显液	洗印厂彩底	0.98				1230	10	1500	
	洗印厂彩正	1.21				1150	10	1440	
	洗印厂水洗水	1.13				340	10	425	
定影液	洗印厂彩片	4.12	54842	300			50		
	洗印厂黑白	4.21	74784	310			10		
	彩扩彩底	5.73	76242	3370			40		
	彩扩纸漂定	6.71	72899	3600			200		
	X 光片黑白	4.83	82994	4830			20		
	印刷黑白	6.34	90957	7320			80		
漂白液	洗印厂彩漂	6.18	74.9				100		4.5*10 ⁴
	彩扩彩底	4.87	57179				200		-
	彩扩	4.23	68030	12	15050				-

水洗水	彩扩底水洗水	7.67	550	0.08	89.4	0.05	20		
	洗印厂水洗水	7.23	165	0.01	72.9		10		
	X光水洗水	6.55	50		15.4		10		
	印刷水洗水	5.39	16720	0.15	6120		60		
	漂白水水洗水	7.58	15.7				60		0.36
	定影水洗水	8.23	4975	0.05			10		0.62

4 感光材料洗印行业废水控制技术现状

4.1 冲洗废水过程控制技术现状

在感光材料冲洗过程中，过程控制主要对各种药液进行再生回用，提高各种药液的循环率、回收利用率，减少废水的污染负荷。再生回用技术主要运用在大型的冲洗单元，如电影胶片冲洗。而小型的冲洗场地不具备再生回用的条件，同时也受到冲洗质量的制约。过程控制技术应用于冲洗过程各个工序主要是对各种药液的再生回用，其主要的再生方法汇总于表 4-1。

表 4-1 冲洗液的再生方法

	再生方法	适用工艺	使用范围
彩色显影液的再生方法	离子交换树脂法 ①除去卤化离子②添加再生剂	C-41，EP-2	
	直接再生法(直接添加再生剂)		大型、小型处理厂
漂白水再生方法	①Fe ²⁺ 的氧化 ②添加再生剂	C-41，EP-2， RA-4	大型处理厂
定影液的再生方法	①回收银(电解法、金属置换法、离子交换法、沉淀法) ②添加再生剂	C-41，EP-2， RA-4	大型处理厂
漂白水再生方法	①Fe ²⁺ 氧化(充气) ②回收银(电解法、沉淀法、金属置换法、离子交换法) ③添加再生剂	C-41，EP-2， RA-4	大型处理厂
水洗水、稳定液的再生方法	主要是除去带入的成分。		
	离子交换树脂法	PACEX 系统	大型处理厂
	反渗透法	RC-30	大型、小型处理厂
	化学分解法		用于印刷感光材料处理

下面针对各种药液的再生技术进行详细说明。

4.1.1 显影液再生技术

在感光材料冲洗行业中，许多电影胶片洗印厂已成功地回用显影液。显影液主要由显影剂、保护剂、促进剂、抑制剂等组成，其回收及再生产过程为洗片生产中溢流出的显影液通过离子交换树脂法，去除显影液中的显影剂氧化产物，处理后的显影液经过分析调整作为补充液进行回用。一般彩色正片显影液进行回收利用，回用率达到 80%，离子交换树脂法是用阴离子交换树脂吸附除去卤化离子，并添加补充液的不足成分作为补充液的再利用方法。图 4-1 是这一再生工序的简图。

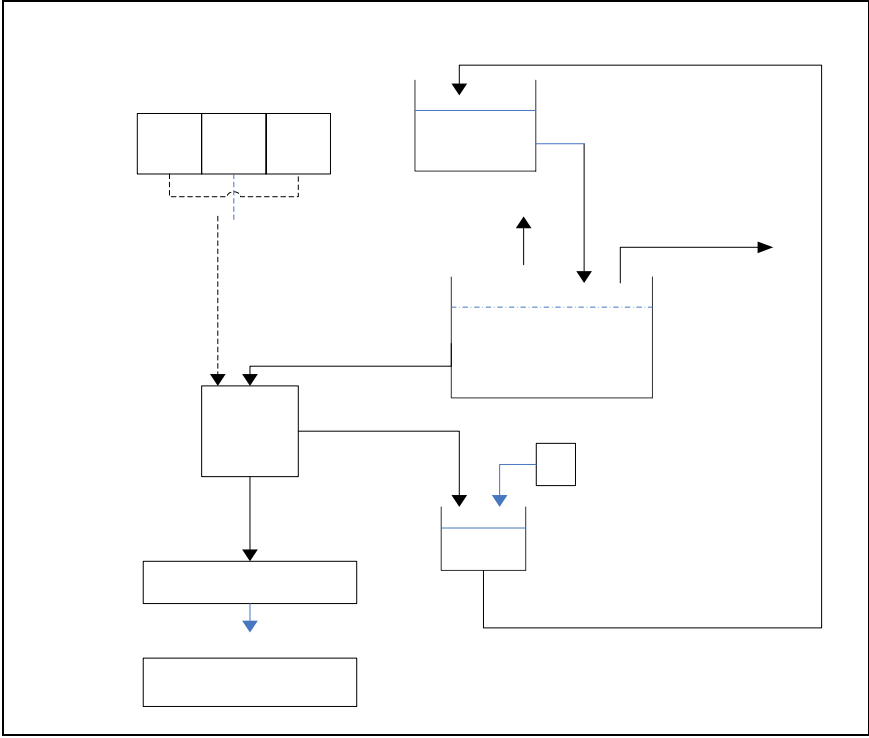


图 4-1 离子交换树脂再生显影剂工艺

除了离子交换树脂法外还有一些其他方法，如电子透析法、吸附法。电子透析法要求对处理液、阴离子交换膜作必要的管理，由于方法比较烦杂，目前已不再使用。吸附法是一种用活性炭等物质吸附感光材料溶出的卤化离子的一种方法。但是这种方法经济效果很差，因此也很少采用。

树脂再生



4.1.2 漂白液的再生技术

漂白液主要包括 EDTA/PDTA 漂白液和铁氰化物漂白液两类。目前 EDTA/PDTA 漂白液不进行回用，进行再生回用的主要是铁氰化物漂白液，主要采用离子交换树脂法，铁氰化物和亚铁氰化物通过交换吸附在树脂上，经过一段时间后，当树脂达到饱和后，采用再生剂将树脂上的铁氰化物洗脱下来，重新回用。

4.1.3 定影液再生技术

定影液的再生技术主要是除去银离子。银回收技术主要有电解银回收法、阴离子交换树脂法、沉淀法和金属置换法等。

电影胶片洗印过程中，溢流的定影液含银量可以达到 1 克/升以上，对溢流定影液进行电解提银处理，当银含量降至 0.5 克/升左右后，提银后的定影液经过调整可以作为补充液加入定影工序重新使用，定影液的回用率可以达到 95%以上。冲洗 X 光片的定影液可以回用约 50%，印刷用的定影液可以用类似的方法回用，其回用的效率随工艺的差别而不同。

4.1.4 水洗水再生技术

水洗水的再生主要采用阴离子交换树脂法、反渗透法和化学分解法。此外还有活性污泥法、活性炭吸附法等。

上述再生回收技术基本上适应于大型处理场地，考虑到劳动力、场地、成本等方面的问题，在小型处理场地引入大型周期循环系统是非常困难的，因此，小型场地只有继续开发低补充率的工艺来减少废液量。

4.1.5 银回收

银对感光材料行业特别重要，卤化银是目前所知感光最快的物质。感光材料冲洗废水中所排放的银大都是硫代硫酸银络离子。但不管银是处于络合态或其它状态，都应该从废液中回收银。回收银不仅可以节约资源，而且有重要的经济价

值。另外银离子是强杀菌剂，废水中如含有银离子会影响废水处理厂生物处理的效果，因此应该限制银的排放量。

在冲洗加工过程中，大部分的银都溶解在定影液(漂定液)中。在黑白正片加工时，约 80%的银溶于定影液中，而彩色片加工中，则几乎是 100%的银溶于定影液中。在冲洗强光区面积较大的黑白底片时，大部分的银则存留在乳剂层中形成影像，只有小部分银溶于定影液中。定影后或漂定后水洗水中也含有银，虽然在水洗水中银的浓度较低，但在大量生产时，从其中回收银仍是很有价值的。不同冲洗废液中银的浓度见表 4-2。

表 4-2 不同类型溶液含银浓度

洗印液	洗印过程	银浓度 (mg/L)
漂白液(无水洗过程)	C-41	5 – 200
漂定液	RA-4, NR	6,000 – 10,000
	RA-4, NT	3,000 – 4,000
定影液	黑白片	3,000 – 7,000
	E-6, 1 [#]	5,000 – 12,000
	E-6, 2 [#]	1,000 – 3,000
	C-41	5,000 – 12,000
	RA-4, 漂白定影分离	2,000 – 10,000
低速水洗	RA-4	1,000 – 3,000
稳定液(无水洗过程)	C-41/RA-4	100 – 1,000

各种工艺的定影液中均含有大量的银，其中含银最多的药液是 E-6 工艺中的定影液，银浓度高达 5,000 – 12,000mg/L。

回收银使用最广泛的方法有两种：金属置换法和电解提银法，这两种方法还可以结合使用。金属置换法在照相行业中较为流行，电影部门也有所采用。此外，还可采用沉淀法、离子交换法和反渗透等方法。

(1) 金属置换法

金属置换法采用化学活性比银大的金属，置换硫代硫酸银络盐中的银。金属铝、锌、铁等均可起到有效的置换作用，其中以铁为最佳。最常用的就是铁置换

桶，柯达公司所生产的“化学回收桶”是用塑料和金属制成的，里面用钢毛填充。

银回收桶的操作很简单的，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。被铁置换后的溶液经过桶中间的通道流至下水道连接的出口，银的置换回收过程即告完成。可以看出这种设备操作比较简单易行，不需要马达、泵和其它电器设备。这种回收设备最好是连续不断地使用，即不断地输入含银的定影液连续工作。这样有利于保持回收桶的寿命和提高工作效率。如果间歇使用，闲置的时间过长，例如一星期使用一次，桶中的填充物就会被氧化而丧失置换银的能力。

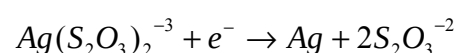
回收桶开始使用阶段，废液中银的含量可降低到 50mg/L 以下，并可能低于 1mg/L。废液中银的实际浓度随定影液在溶液中的处理时间、桶使用频次以及定影液中的化学成分等因素而异。通常在废液中的含银量达到 1000mg/L 时，即需要更换新的置换桶。在这种情况下，置换桶的有效使用期内的平均废液中含银的浓度为 40-100mg/L。钢毛回收银的能力是溶液在桶中与钢毛接触时间的函数，接触时间可从溶液的流速和桶的容量算出。

为防止银置换桶达到饱和而发生银漏失现象。可将两个银置换桶串接在一起。此外，在废液流量较大，溶液滞留时间不足时，也可采用串接的方法或将银置换桶与电解系统串接，处理电解的尾液。

金属置换法的主要缺点是：不能将银的浓度降低到很低的浓度，如果不能很好地控制流速和采用合适的方法维护系统，银的出水浓度变化很大，从反应器中取出的银泥精炼代价较大。同时，出水液中会含有 Fe 离子。

(2) 电解法

电解法回收银是电影洗印部门回收银和节约定影液的常用方法。在电解回收银过程中，直流电通过含银溶液，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，然后附着在阴极，同时在阳极某些元素的电子进入溶液。在大多数的含银溶液中，电子来源于亚硫酸盐。主要的化学反应是：



银的初始浓度一般在 1800-3000mg/L，回收效率一般取决于银的浓度，银的浓度越高回收效率越高。当银的浓度降低到 1000mg/L 以下时，银回收效率会受

到影响。定影液的在线电解提银循环系统，银的浓度一般维持在 500mg/L-1000 mg/L，末端处理时能达到的浓度范围在 20mg/L-50mg/L。这种方法的优点是较为清洁，因此定影液可以继续使用，同时得到银的纯度高，可达到 90-99%。

电解法回收银有两种基本形式：间歇式和连续式。连续提银是最有效的方法，但占地面积较大，要求严格控制电解槽的电流密度。有些回收槽设有监测银含量装置，就能自动调整电解槽的电流密度。图 4-2 是一个典型连续循环和银回收系统流程图。

连续法回收银的工艺，是汇集洗片机溢出的定影液，通过电解槽电解，定影液的含银量降低至约 0.5g/L 后，再把定影液送回洗片机中，为使定影液保持一定的亚硫酸盐和硫代硫酸盐含量，以及合适的 pH，要配制恰当的补充液加到系统中，调整定影液成分。如果回收液中不含银，或者含银量极低时通以电流，或者使用的电流密度太高，都会在阴极上生成硫化银层，这是由于硫代硫酸盐被还原： $S_2O_3^{2-} + 2e \rightarrow SO_3^{2-} + S^-$ ，硫离子和银离子结合生成溶解度极低的黑色沉淀硫化银，并附着在阴极面上，这将阻止银离子在阴极板上的正常粘附，并会使银从极板上剥离而造成电极短路。因此电解回收银时，由于控制不宜，会在定影液中产生极细的银微粒和硫化银微粒，这是洗印加工中一种严重的污染源。

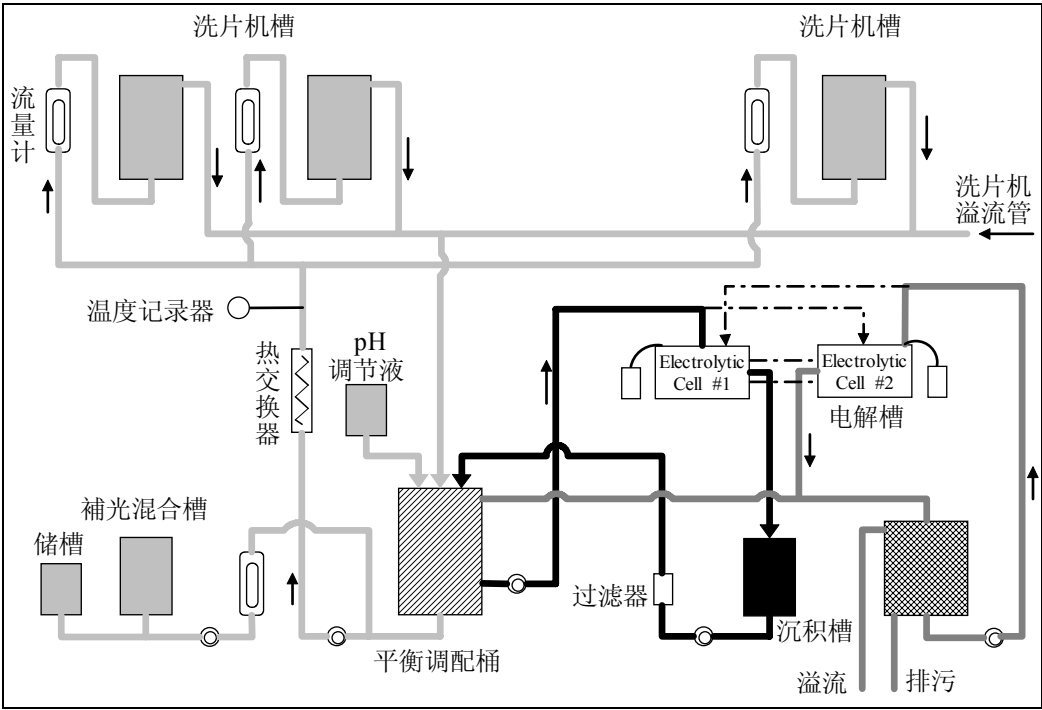


图 4-2 定影液连续循环和银回收系统流程图

(3) 离子交换法

离子交换法就是用离子交换树脂将含银溶液中的银交换出来，主要适用于低含银量溶液，该方法能够将银的浓度降低到 0.1-0.5ppm，对于小型的胶片洗印来说，实用性较差。因为这种方法占地面积大，费用较高，需要很高的技术支持。离子交换法的主要装置是离子交换柱，使用该方法回收银需要跟其他方法(如电解法)结合使用，典型的提银系统如图 4-3 所示，银的初始浓度在 1000-12000mg/L，经过电解提银后，银的浓度降低到 200-500 mg/L，将经过电解提银的废液和溢流出来的水洗水混合，此时混合液中银的浓度大约是 20 mg/L，最后再经过离子交换柱进行离子交换处理后，银的出水浓度小于 1 mg/L。

离子交换柱失效时，主要有两种方法进行再生：硫代硫酸盐再生和稀硫酸再生。硫代硫酸盐再生：当离子交换柱失效时，用硫代硫酸钠(海波)通过交换柱，海波溶液把树脂中的银洗脱出来，然后再收集起来。回收完银的海波再放入电解槽中提银，再生以后再将海波放入交换柱。

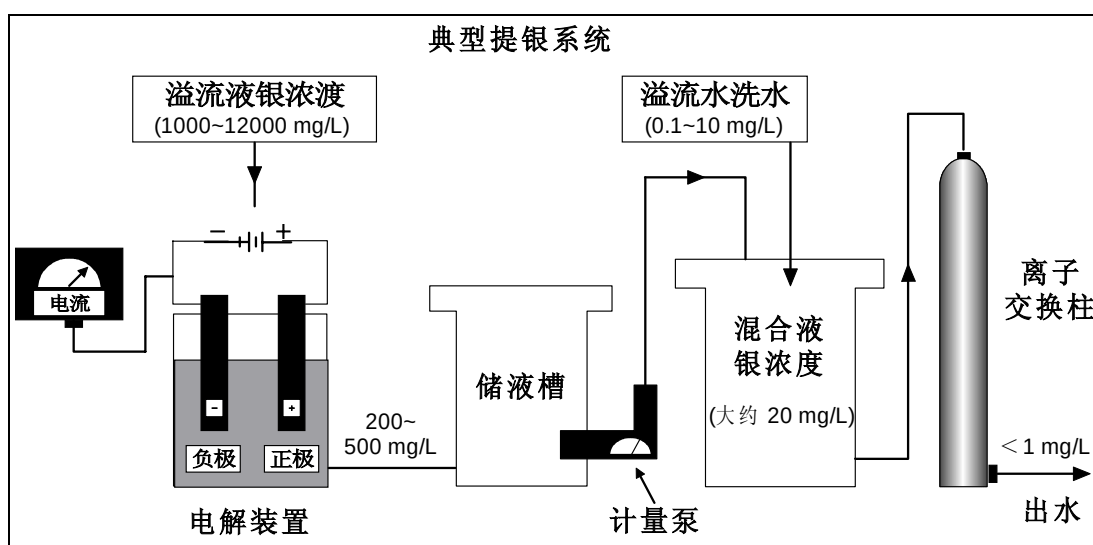


图 4-3 典型提银系统

稀硫酸再生：离子交换柱失效时，将稀硫酸溶液通过树脂层(不能用硝酸)，在树脂中，稀硫酸分解硫代硫酸银化合物。这种方法分解时会产生副产物有 Ag_2S ， Ag_2S 将会沉淀到树脂层，每个回收单元都使用 2%的稀硫酸溶液作为再生液。

(4) 化学沉淀法

沉淀法回收银就是在含银废液中加入适当的阴离子使废液中的银以沉淀方式富集，经过滤、洗涤得到银的沉淀物，然后将沉淀物与一定量的碳酸钠混合并在 1100℃左右焙烧，得到单质银。常用的沉淀剂有 Na₂S、NaCl 等，Na₂S 在沉淀银离子的同时也容易将其他金属离子一起沉淀出来，如果含银溶液中还含有其他金属离子的话，则导致 Ag₂S 沉淀纯度较低。NaCl 作为沉淀剂可以克服银离子和其它金属离子共沉淀的缺陷。

(5) 银回收方法比较

目前用于含银废液中银的回收的 4 种方法：沉淀法、电解法、置换法、离子交换法都已经用于工业生产。这四种方法都有各自的优点和缺点，以及各自的应用范围、投资费用等，总体情况列于表 4-3。

表 4-3 银回收方法比较

	电解法	置换法	沉淀法	离子交换法
设备投资	4000 元左右	150 元-400 元	简单、不定	不定(较高)
银回收率	废液中含量少时难以回收	98%	75%左右	70%左右
银纯度	>96%	>99.4%	95%	98%
操作难易程度	不易掌握	简单容易	较繁琐	简单容易
污染情况	无	无	污染严重	无
处理周期	5 小时/次	1 小时/次	>10 小时/次	>5 小时/次

4.2 冲洗废水末端处理工艺现状

冲洗废水的末端治理，主要有生物和物化两种方法。针对不同废液的性质，运用不同的处理技术。显影液、停显液中的显影剂采用化学氧化法降解为无毒物质；定影液和处理后的显影液主要采取生化处理和强氧化剂氧化方法降低 COD 值。铁氰化钾漂白液采用化学沉淀法处理。

(1)生物处理方法

生物处理方法是处理废水的一种常用方法，也可以用来处理冲洗废水。这种处理系统中的生物降解作用能够破坏冲洗废水中大部分需氧物质，生物处理方法是有效和经济的处理形式。生物接触氧化法是一种兼备活性污泥法和生物过滤法特点的处理方法。微生物主要以生物膜状态粘附在生物氧化池固定床的软性组合填料表面，形成 1mm 左右厚度的生物膜，曝气的废水在氧化池内充分混合，与生物膜不断接触，使洗片废水中有机物及无机盐经吸附、氧化，最终被生物降解。

废水处理工艺主要采用五个方面的治理措施：(1)采用大容量分质水池及综合水池设施，以调节水质在处理过程中的稳定性；(2)采用次氯酸钠处理设施，控制显影剂及其氧化产物和色度的排放；(3)采用离子交换处理设施，控制银络合物、铁氰络合物的排放，同时回收银；(4)采用生物接触氧化二级处理设施，控制 BOD、COD 的浓度；(5)采用超滤设施，去除显影液及漂白液的杂质，使其闭路循环使用。废水处理工艺流程见图 4-4：

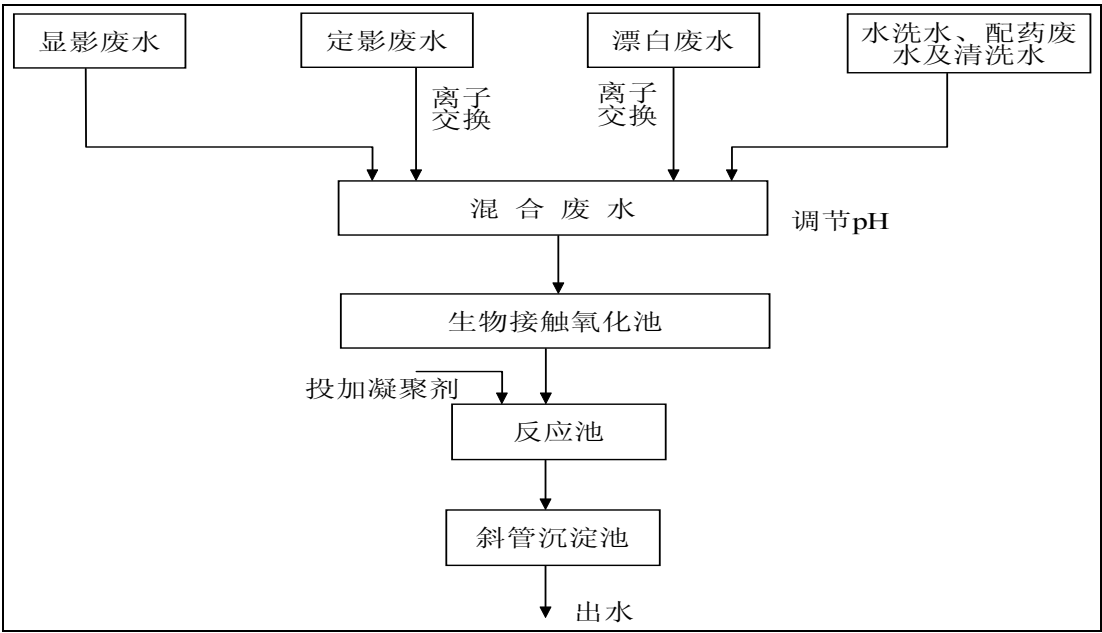


图 4-4 生物法处理废水工艺流程示意图

经过一系列预处理后，该工艺对废水的处理效果如表 4-4 所示。一般情况下，其处理效率为：COD>75%、BOD>85%、SS>85%，但对氰化物的处理效果不佳，需要对氰化物进行预处理。应用生物接触氧化处理电影洗片废水，具有以下特点：(1)适用于较低浓度污水处理，比较适合用来降解电影洗片废水中的 BOD、COD

的一种方法；(2)在生物处理过程中，对 pH 值得要求较高，一般控制在 7.0-8.0；(3)生物处理进水流量在 10m³/h 最佳；(4)进水水质要稳定，过高的硫代硫酸铵、氰化物进入生化池，对污泥结构、微生物处理都有严重不利影响；(5)生物接触氧化对显影剂及其氧化产物的降解能力较差，因此在显影废水进行生物处理前，需要先用次氯酸钠进行预处理；(6)加强日常管理、监测工作是生物处理的关键。在生物处理过程中，应该对微生物的生长情况，生物处理的进水水质稳定性、出水水质指标进行监控，发现问题及时调整。

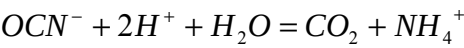
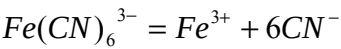
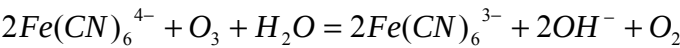
表 4-4 生物接触氧化法运转结果表

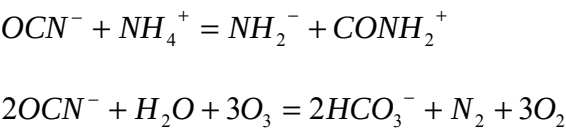
项目	进水	出水	去除率(%)
pH	7.90	7.10	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (mg/L)	390.95	30.63	92
显影剂 (mg/L)	4.30	3.08	28
显影剂及其氧化物总量(mg/L)	132.13	88.5	33
COD _{cr} (mg/L)	557.56	97.76	82
BOD ₅ (mg/L)	140	8.0	94

(2) 臭氧法

生物处理方法对硫代硫酸盐、醋酸盐、亚硫酸盐、对苯二酚、苯甲醇类化合物处理效果很好，但是对彩色显影剂和 EDTA 的处理速度较慢，实践证明臭氧对这类物质的处理效果很好。影响臭氧处理处理效果的因素主要有处理药液与臭氧的接触时间，臭氧的流速、浓度，处理药液的性质和浓度，温度，压力，pH 以及催化剂等。适合处理的药液有：1) 溢流的彩色显影剂；2) 处理含有 EDTA、硫氰化物、甲酸盐、黑白显影剂(除了对苯二酚)；3) 混合废液的最终处理。

臭氧对铁氰化物的降解：研究发现，臭氧对铁氰化物的降解是一个非常复杂的机理，包括一系列竞争反应。





臭氧将氰根离子降解为氰酸根离子，它比氰根离子毒性小。氰酸根离子在有氧条件下不稳定，易分解。采用臭氧处理洗印废水，首先对各种废液进行预处理：NaClO 处理显影液；定影液中的银提取后加入高锰酸钾进行预处理；PDTA 漂白液用 NaOH 处理；铁氰化钾漂白液用 FeSO₄ 处理。然后再用臭氧进行处理，典型的处理工艺流程简图见图 4-5。

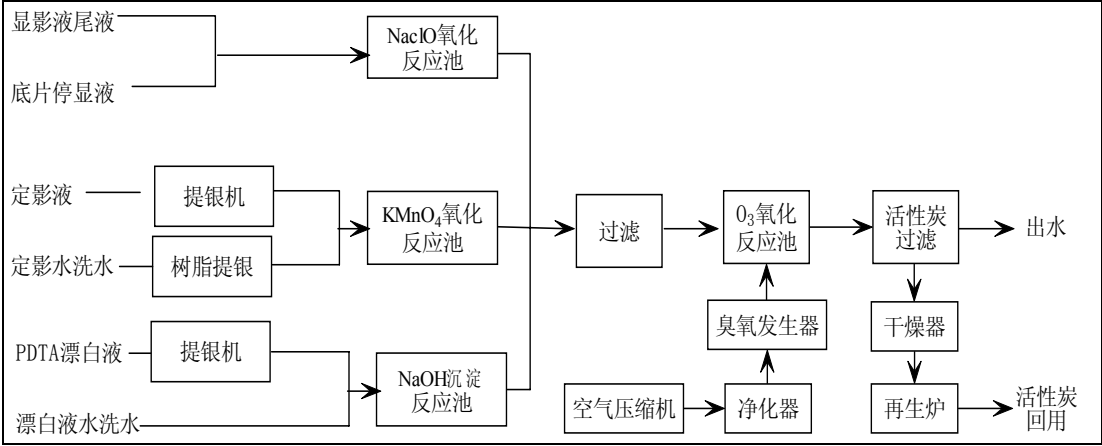


图 4-5 臭氧法处理废水工艺流程示意图

(3) 活性炭吸附法

活性炭对显影剂有很好的吸附作用，跟臭氧处理法结合使用能够降低废液的有害性。活性炭吸附主要用来降低冲洗废液的色度和显影剂含量，还能降低20-30%COD。活性炭吸附法可以处理多数冲洗废液。对冲洗废液中各种成分的处理效果总结于表 4-5。

表 4-5 活性炭处理效果

处理效果好的物质	不能处理的物质
Ektaprint R 彩色显影剂	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O
彩色显影剂： CD-2， CD-3， CD-4	铁氰化物
菲尼酮	草酸钾
柠檬酸	乙二醇二乙酸酯
对苯二酚	
Na ₄ EDTA · 2H ₂ O	

(4) 化学沉淀法

沉淀法能用来有效去除冲洗废液中的铁氰化物和亚铁氰化物，实践证明，硫酸亚铁是一种经济有效的沉淀剂。沉淀法去除铁氰化物和亚铁氰化物，主要步骤包括平衡、化学品添加系统、净化、固体物质处理。沉淀法的特点：1) 沉淀反应发生即时，因此需要的反应池数量较少；2) 可以有效去除铁氰化物和亚铁氰化物。在废旧漂白液中加入硫酸亚铁，在一定的反应条件下，使铁氰化物和亚铁氰化物充分反应沉淀。反应后的沉淀物通过过滤成为沉淀泥，再交给专业生产厂家回收再用。处理的工艺流程见图 4-6。

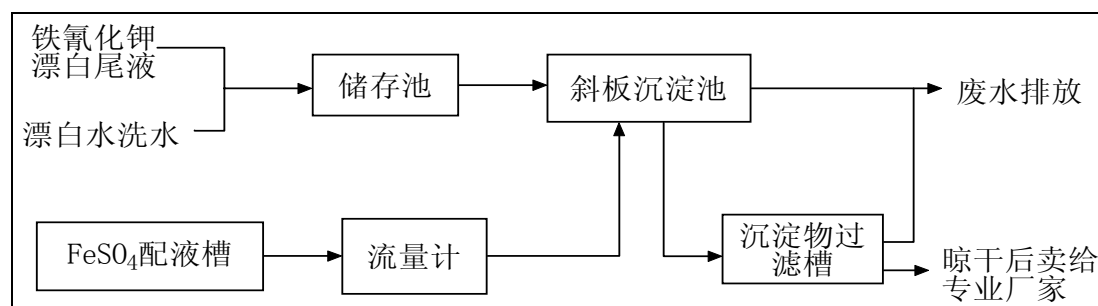


图 4-6 铁氰化钾漂白液沉淀处理法工艺流程图

沉淀法对总氰化物的处理效果：铁氰化钾漂白液 95%回用，剩余的废液用 FeSO₄ 沉淀法进行处理。进水浓度一般为 250-300mg/L，出水浓度能达到 4-5 mg/L，去除率达到 95%。氰化物处理条件与结果见表 4-6。

表 4-6 氰化物处理条件与结果

药剂	反应温度	pH	反应前浓度(mg/L)	反应后浓度(mg/L)	去除率(%)
硫酸亚铁	室温	8.9	250	4	98
			300	5	98

4.3 国内主要洗印厂废液处理情况

我们总结了规模较大的四家电影胶片洗印厂的废水处理情况：北京电影洗印录像技术厂、珠江电影制片公司冲洗中心、上海电影技术厂和八一电影制片厂。国内主要的洗印厂对废液的处理比较完善，因此总结这些厂家废液的处理方法为

各单位提供一些借鉴的方法。对这些洗印厂的处理情况总结于表 4-7。

表 4-7 国内主要洗印厂废液处理情况总结

过 程 控 制 技 术 末 端 处 理 工 艺	处理项目	珠江冲洗中心	上海技术厂	八一厂	北京技术厂
	CD-2 显影液	树脂法回用	树脂法回用	树脂法回用	树脂法回用
	CD-3 显影液	不回用	不回用	不回用	不回用
	底片停显液回				
	停显液	用到正片停显液	直接排放	直接排放	与显影液混合处理
	停显水+显影液	NaClO 处理	NaClO 处理	NaClO 处理	NaClO 处理
	定影液	回收银后回用	回收银后回用	回收银后回用	回收银后回用
	溢流定影液	沉淀法处理	树脂法处理		沉淀法处理
	漂白液	直接回用	硫酸钾再生后回用	直接回用	直接回用
	末端混合排放废液		生化处理	生化	臭氧处理

5 标准制定

5.1 标准的适用范围

本标准拟适用于从事照相感光材料、医用感光材料、电影感光材料、印刷制版感光材料以及其它感光材料冲洗、放大的现有企业以及新建（含改、扩建）项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的污染物排放管理。

5.2 分类控制

根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》（国家环境保护总局公告 2007 年第 17 号）的新要求，水污染物控制项目和限值不再按污染物排放去向及接纳水体功能确定，而是根据污染源设立的时间和相应的污染控制技术水平来确定，对标准实施后设立的污染源和实施前已经存在的污染源进行分类控制。因此，本标准将感光材料冲洗企业分为现有企业和新（扩、改）建企业两类进行控制，其明确的划分方法如下：

③ 现有企业（也称“现有污染源”或“现源”，下同）——在 200x 年 x 月 x 日前建立的建设项目及其投产的企业；

③ 新（扩、改）建企业（也称“新污染源”或“新源”，下同）——在 200x 年 x 月 x 日后建立的建设项目及其投产的企业。

其中，建设(包括改、扩建)单位的建设时间，以环境影响评价报告书(表)批准日期为准。

针对我国标准体系的特征和冲洗行业的现状，考虑到新、老企业在设备、生产工艺水平和污染治理能力等水平的差异，本标准对新污染源根据国际先进的污染控制技术设定严格的排放控制要求，对现有污染源则根据较先进技术设定排放控制要求，同时设定一个明确的过渡时限，要求现有企业在该期限内，通过技术改造和污染治理达到新标准的要求。分类控制的管理模式使排放标准既具有应对各种复杂实际情况的灵活性和可行性，又能够代表行业先进的清洁生产技术和污染治理技术的发展方向，体现出排放标准的先进性、前瞻性和可操作性。

5.3 排放控制项目的筛选

在国内外文献调研和实地考察的基础上，对感光材料冲洗行业污染的基本特征进行全面的分析后，筛选出本行业污染物排放的控制项目。常规的控制项目有：pH、COD_{Cr}、氨氮、色度；有害的控制项目是总银和总氰化物；特征控制项目是显影剂及其氧化物。由于本行业废水中有机污染物大多难以被微生物代谢利用，因而 BOD 相对于 COD 而言含量较低，且 BOD 监测方法较复杂、耗时较长，且条件要求比较苛刻，所以本标准即以 COD 来表征有机污染物的含量，而将不具

行业代表性的 BOD 指标排除在控制项目之外。此外，根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》（国家环境保护总局公告 2007 年第 17 号）对水污染物排放标准需增加基准排水量指标的要求，本标准设置了单位产品基准排水量指标。综上所述，本标准控制项目的分类如表 5-1 所示。

表 5-1 主要控制项目

项目	数目	具体因子
有害控制项目	2	总银、总氰化物
特征控制项目	1	显影剂及其氧化产物
常规控制项目	4	pH、色度、COD _{Cr} 、氨氮
新增项目	1	单位产品基准排水量

下面就有害控制项目、特征控制项目、常规控制项目以及新增项目的确定依据作详细说明。

(1) 有害控制项目

③ 总银

银离子属于重金属离子，具有很强的生物毒性。据有关研究报告，银离子对白鲢、鲤鱼、罗非鱼等几种鱼类的 LC₅₀（包括 24h、48h 和 96h）仅为 9-40ppb 之间，幼体对银的解毒能力更差，其 LC₅₀（包括 24h、48h 和 96h）仅为 2-7ppb（详见表 5-2）。

表 5-2 银离子对几种水生生物的半致死浓度(ppb)

名称 \ 时间(小时)	24	48	96
白鲢(鱼种)		9.0	3.9
鲤(鱼种)	32.4	18.0	11.2
罗非鱼(鱼种)	35.0	29.4	
中华绒螯蟹(幼体)	6.8	6.3	2.1
蝌蚪	5.7	3.7	

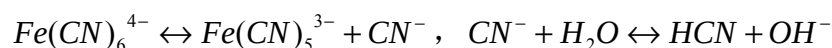
说明：数据源于Silver MSDS和《环境科学》

银离子对人体也有巨大的危害，临床上常导致银质沉着病。人体摄入或长期接触银或银盐后，银可在局部皮肤上由于光的作用转变为白蛋白银，在一定组织上遇硫化氢转变为硫化银，从而在真皮的弹力纤维中形成蓝灰色斑点色素沉着，进而形成由细微的银颗粒构成放射状网，即所谓“职业性斑点症”。银质沉着症如果发生在呼吸道，还可能伴有支气管炎。此外对眼睛也有伤害，甚至可能导致癌变。

而卤化银作为目前所知感光最快的物质被广泛应用于感光材料生产，在感光材料的冲洗过程中部分卤化银会被转化为络合态的硫代硫酸银排入废水中。据统计，世界银总消耗量的40%用于感光材料的生产，它在胶片、相纸、X光片上的分布分别可达2.5-9 g/m²，0.3-3 g/m²和10-25 g/m²。感光材料经曝光、显影、定影后，黑白片上的银80%左右进入定影液，彩色片上的银几乎全部进入定影液。在各种冲洗加工过程中，大部分的银都溶解在定影液(漂定液)中，其浓度高达1,000-12,000 mg/L，其中含银最多的是E-6工艺中的定影液，银浓度高达5,000-12,000mg/L（详见表4-2）。如此高浓度的银如不加以控制必将对生物体及整个生态系统造成惨重的毒害。

③ 总氰化物

总氰化物主要包括铁氰化物和亚铁氰化物，存在于铁氰化物漂白液中，目前主要在电影胶片冲洗过程中使用，其他类型胶片冲洗都不使用。在总的加工废水中，由于存在还原剂的作用，大多数铁氰化物被还原为亚铁氰化物（即[Fe(CN)₆]⁴⁻）。铁氰化物和亚铁氰化物为强络合物，十分稳定，不能被高锰酸钾、双氧水等氧化剂所氧化，在通常情况下也不能被二氧化氯所分解。电影洗片废水排放口中的总氰化物浓度一般可达250-300mg/L，其中大部分为络合氰，毒性较少，游离氰甚微；但在氧和阳光的作用下，低毒性的亚铁氰化物缓慢地转化为游离氰化物，毒性增强，其化学过程可表示为：



氰化物对生物有剧毒。当游离氰浓度为50-200μg/L时，即可导致大多数鱼类急性中毒；当其浓度在0.2mg/L以上时，大多数鱼类可能迅速死亡。不同鱼类的中毒试验结果见表5-3。

表 5-3 氰化物对鱼类的毒性

鱼的种类	毒性指标	浓度(mg/L)
白鲢	安全浓度	0.32
草鱼	致死浓度	0.15-0.20
鲫鱼	最小致死浓度	0.2
鲑鱼	最小致死浓度	0.05
硬头鳊鱼	最小致死浓度	0.07
褐鳊鱼	最小致死浓度	0.07
大翻车鱼	安全浓度	0.40

说明：数据源于《生态学报》

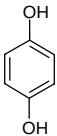
而各国标准中(详见表5-8),下水道中氰化物的最大容许浓度通常在0.1-2mg/L (以氰化物离子CN⁻计), 与之等毒性的亚铁氰化物浓度为0.14-2.86 mg/L (氰化物浓度除以0.7可换算成可转化亚铁氰化物的相当浓度)。因此,电影洗片废水排放口中的总氰化物浓度(一般可达250-300mg/L)大大超出了氰化物的安全浓度,总氰化物浓度必须作为一项重要废水处理指标加以限制。

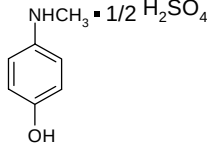
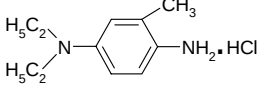
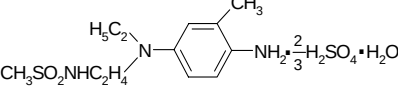
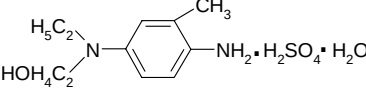
(2) 特征控制项目

根据《国家危险废物名录》，感光材料冲洗过程中产生的废显影液属于排名第十六号的“感光材料废物”，其中的显影剂类物质即成为感光材料冲洗行业的特征控制项目。目前普遍应用的黑白显影剂主要是对苯二酚和米吐尔，彩色显影剂的主要是 CD-2、CD-3、CD-4，这些显影剂大都具有对苯二酚、对氨基酚、对苯二胺类的结构（详见表 5-4），经氧化水解后都能得到对苯二醌，这些物质与显影剂统称为显影剂类物质。

表 5-4 列出了常用显影剂的结构和毒性。从表中可以看出 CD-2、CD-3、CD-4 就其致死效应而论，属低毒或中等毒性化合物。

表 5-4 常用显影剂结构及毒性

显影剂	结构	毒性数据
对苯二酚		经口(人) LD-50: 70-170 mg/kg 经口(大鼠)LD-50: 400 mg/kg 经皮(小鼠)LD-50: >1000 mg / kg

米吐尔; 对甲氨基 苯酚硫酸盐		经口(大鼠)LD-50: 237 mg/kg 经皮(小鼠)LD-50: 565 mg/kg 鱼类, LC50:<1 mg/L 水蚤, EC50:<1 mg/L 藻类, IC50: 10-100 mg/L
CD-2; (2-氨基-5- 二乙基氨基)甲苯 盐酸盐		经口(雌性大鼠) LD-50: 107 mg / kg 经口(雄性大鼠) LD-50: 132 mg / kg 经皮(大鼠) LD-50: >2000 mg / kg 鱼类, LC50: 1-10 mg/L 水蚤, EC50: 1-10 mg/L 藻类, IC50: <1 mg/L
CD-3; 4-氨基-N- 乙基-N- (β-甲基 磺酰胺乙基)间甲 苯胺倍半酸盐一 水化物		经口(雌性大鼠) LD-50: 400 mg / kg (靶 器官: 肾) 经口(雄性大鼠) LD-50: 246 mg / kg 经皮(小鼠) LD-50: >1000 mg / kg (最 高剂量测试) 鱼类, LC50: 1-10 mg/L 水蚤, EC50 mg/L: 1-10 藻类, IC50 mg/L: 1-10
CD-4; N-乙基-N- (β 羟乙基) -3- 甲基对苯二胺硫 酸盐		经口(雌性大鼠) LD-50: 30 mg / kg (靶 器官: 肾) 经口(雄性大鼠) LD-50: 25-50 mg / kg 经口LD-50: 141 mg / kg

鉴于显影剂类物质的危害性，我国在现行的《污水综合排放标准》（GB 8978-96）中就已经明确地将其列入电影洗片的控制项目，并作出严格的浓度限制。因此，本标准作为专门的感光材料冲洗的行业性排放标准，必须对这类行业性特征物质进行更为严格的控制。

（3）常规控制项目

冲洗工艺中引入的显影剂、显影促进剂、定影剂及漂白剂等有机物都能不同程度地引起 pH、COD、氨氮、色度等常规污染。实际调研得到的数据（详见表 4-4）显示，在冲洗工艺各工序废液中，pH 在 0.98-10.65 之间，波动范围很大，其中停显液主要成份即为醋酸等酸性溶液，pH 为 0.98-1.21，酸性极强；COD 污染较重，特别是显影和定影两工序产生的废液，其 COD 分别为 6546-62533mg/L 和 54842-90957mg/L；氨氮含量在多数工艺的水洗水中维持在 70mg/L 以上，彩

扩漂白液的氨氮含量甚至达到 15050mg/L；多数冲洗工艺中显影液、定影液、漂
白液的色度都维持在 60 以上，彩扩纸漂定液和彩扩菜地漂白液的色度甚至高达
200。这些常规控制项目的实际检测值都显著超出了现行的排放标准（GB
8978-96）。为了保证冲洗废水的安全排放必须全面地对这几项常规污染作严格控
制。

（4）新增项目

为了防止不法企业对废水作稀释排放，国家环境保护总局于 2007 年在《加
强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》中明确做出对水污染物排放标准
增加“单位产品基准排水量”指标的要求。根据该要求，本标准设置了单位产品
基准排水量指标。这不仅是加强对排污企业进行法律约束、便利环境执法部门管
理工作的必要，而且为节约水资源、实质性削减水污染物提供了切实可行的手段。

5.4 水污染物排放控制水平的确定

5.4.1 总银

（1）现行处理技术对银的处理情况

目前我国洗印单位主要采用电解法和离子交换相结合的方法回收银，其中电
解提银的回收率在 85%左右，而离子交换法对银的去除率能达到 95%，适于处
理含银低的药液。对调研企业进水、出水中总银浓度的监测结果见图 5-1。

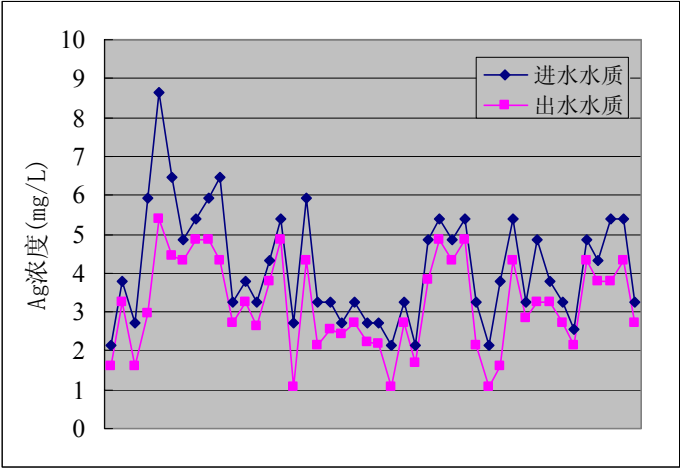


图 5-1 银离子进水、出水水质

对其中出水含银量数据进行分析，计算 10-90%位，结果列于表 5-5。

表 5-5 银出水水质的百分位数表

百分位	银(mg/L)	百分位	银(mg/L)	百分位	银(mg/L)
10	1.62	50	3.1	75	4.32
20	2.16	60	3.24	80	4.32
30	2.48	65	3.79	85	4.54
40	2.70	70	4.32	90	4.86

从调查分析结果来看，在目前的处理技术水平下，银离子的出水浓度最低只能达到 1 mg/L。

(2) 国内外相关标准

国内外对银离子浓度的排放标准见表 5-6。

表 5-6 国内外银的排放标准

标准类型		银的浓度 (mg/L)
我国综合排放标准		0.5
美国胶片行业		0.14(日最高) 0.07(月平均)
美国地方标准	安克雷奇	0.02
	菲尼克斯	0.5
	南波斯頓	0.1
	丹佛	1.0
	休斯敦	0.05
	凯恩斯维尔	0.005
	坦帕	1.0
	索尔勒伊肯	1.0
德国胶片行业		0.7
比利时		0.1
荷兰		0.1
芬兰(赫尔辛基污水厂)		0.2
西班牙		0.5

美国的排放标准一般在 0-1.0mg/L 以下，最严格的城市中心规定自由银离子浓度应低于 0.12μg/l。另外美国的 RCRA(资源保护回收法)中，以有害物的处理

和资源回收为重点规定：含有 0.5mg/L 以上银的废液，不是 RCRA 指定的操作者不能运送。

(3) 本标准控制水平的确定

从调查情况来看，目前 70%的排水中总银浓度仅能达到 4.32 mg/L，只有 10%的排水中总银浓度能达到 1.62 mg/L，且该浓度仍显著超出我国现行标准（0.5 mg/L）。而从国外相关标准来看，美国胶片冲洗行业执行的标准最严格（日最高 0.14 mg/L，月平均 0.07 mg/L），德国、西班牙等发达国家现行的标准为 0.5-0.7 mg/L。综合上述国内总银的回收、处理能力和国际相关标准，我国目前对银的回收、处理能力与发达国家仍有显著差距，感光材料冲洗行业还需要进一步改进银回收、处理技术，实现资源的循环利用以及环境效益和经济效益的统一。因此，本着发展的原则，本标准将一般地区感光材料冲洗企业总银的最高允许排放限值定为 0.5mg/L (现源)和 0.2mg/L(新源)，以期达到多数发达国家现行标准要求；将生态结构较脆弱的环境敏感地区的行业性总银排放水平缩减至最严格的国际标准的要求，即 0.1mg/L。

5.4.2 总氰化物

(1) 现行处理技术对氰化物的处理情况

废水中的氰化物主要以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 形式存在，含有极少的游离氰。目前，这些氰化物的去除主要采用硫酸亚铁沉淀法和离子交换树脂法，去除率均可达到 95%。对调研企业冲洗废水中总氰的进、出水浓度的监测结果见图5-2。

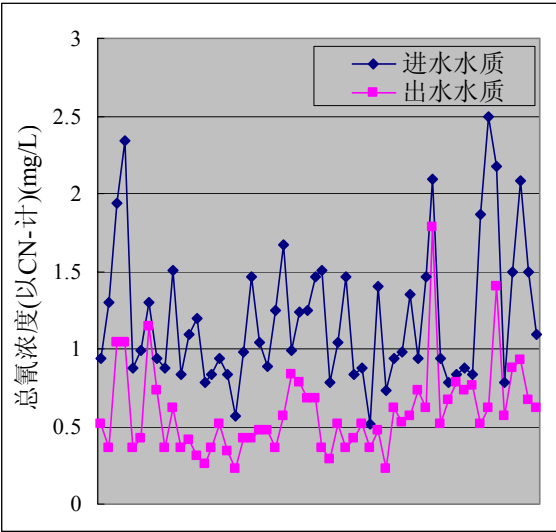


图 5-2 冲洗废水中总氰化物进水、出水长期监测图
对总氰的出水浓度进行分析，计算 10-90%位，结果列于表 5-7。

表 5-7 总氰化物出水水质分析结果

百分位	总氰(mg/L)	百分位	总氰(mg/L)	百分位	总氰(mg/L)
10	0.33	50	0.52	75	0.72
20	0.36	60	0.60	80	0.75
30	0.42	65	0.62	85	0.80
40	0.47	70	0.67	90	0.96

(3) 国内外相关标准

国内外对氰化物的标准如表 5-8 所示。

表 5-1 国内外氰化物的标准值

(单位: mg/L)

标准类型	日最高	月平均	一级	二级	三级
美国胶片冲洗行业	0.18	0.09	-	-	-
我国污水综合排放标准			0.5	0.5	1.0
城镇污水处理厂污染物排放标准			0.5		
日本(保护人体健康)	1.0				
比利时	2.0				
法国(地表水体)	0.1				
德国	0.2				
意大利(地表水体)	0.5				
荷兰	0.5				
芬兰	0.5				
西班牙	1.0				
美国2002年饮用水标准	0.2				
我国饮用水标准	0.05				
污水排城市下水道水质标准	0.5				
城市污水处理厂污染物排放标准	0.5				

(4) 标准值的确定

从调查情况来看，目前70%的排水中总氰化物(以CN⁻计)能达到0.7 mg/L，

40-50%的排水中总氰化物(以CN⁻计)能达到0.5 mg/L。从国内外相关标准来看，美国胶片冲洗行业执行的标准最严格（日最高0.18 mg/L，月平均0.09 mg/L），而德国、意大利、荷兰、西班牙等多数发达国家现行的标准为0.2-0.5 mg/L，我国的现行的一级和二级总氰化物排放标准已达0.5 mg/L。综合上述国内总氰化物的处理能力和国际相关标准，本着现源和新源要分别达到国内和国际先进标准的原则，本标准将一般地区感光材料冲洗企业总氰化物的最高允许排放限值定为0.5mg/L(现源)和0.2mg/L(新源)。而由于环境敏感地区生态结构的特异性，本标准将敏感地区感光材料冲洗企业银的最高允许排放限值进一步缩减为0.1mg/L(包括现源和新源)，达到最严格的国际标准的要求。

5.4.3 显影剂类物质

(1) 现行处理技术对显影剂类物质的处理情况

目前主要采用次氯酸钠氧化法处理显影剂类物质，对调研企业显影剂类物质的进、出水浓度的监测结果见图 5-3。

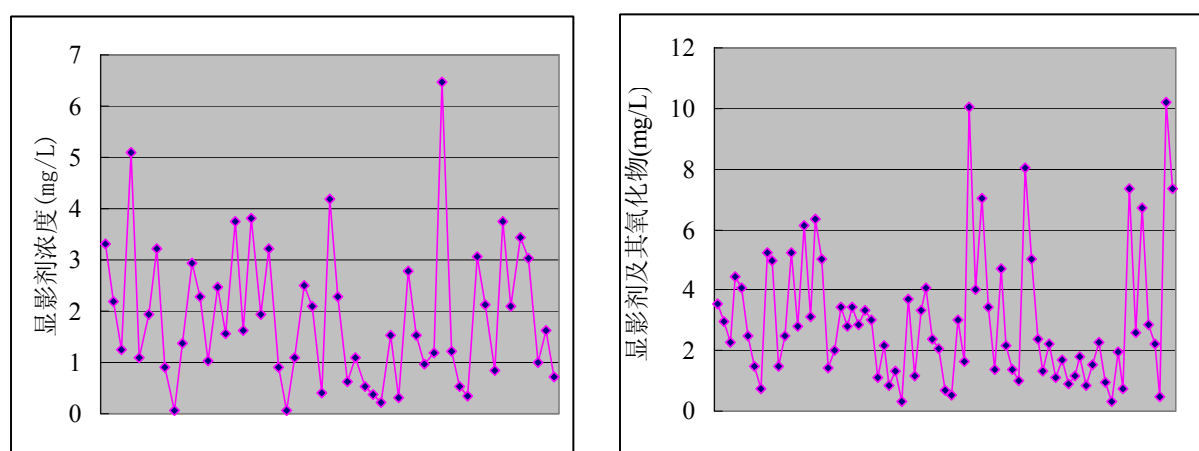


图 5-3 显影剂、显影剂及其氧化物出水水质

对显影剂类物质的出水浓度进行分析，分析结果列于表 5-9。

表 5-9 显影剂类物质出水水质的分析结果

单位：mg/L					
百分位	显影剂类物质	百分位	显影剂类物质	百分位	显影剂类物质
10	0.79	50	2.40	80	4.63
20	1.16	60	2.92	85	5.13
30	1.50	70	3.45	90	6.48

40	2.11	75	4.01	95	7.51
----	------	----	------	----	------

从分析结果可以看出，显影剂类物质的出水浓度 70%小于 3mg/L。

（2）相关标准

国外目前尚未有相关标准对显影剂类物质作出控制要求，国内现行相关排放标准列于表 5-10。

表 5-10 显影剂类物质的排放标准

	一级	二级	三级	备注
彩色显影剂	2.0	3.0	5.0	GB8978-1996
	1.0	2.0	2.0	北京 DB11、307-2005
	1.0	2.0	3.0	上海 DB31/199—1997
显影剂及氧化物总量	3.0	6.0	6.0	GB8978-1996
	2.0	3.0	3.0	北京 DB11、307-2005
	3.0	3.0	6.0	上海 DB31/199—1997

（3）标准值的制定

从调查情况来看，目前该行业60%的排水中显影剂及其氧化物浓度能达到 3.0mg/L，30-40%的排水中显影剂及其氧化物浓度能达到2.0 mg/L，10-20%的排水中显影剂及其氧化物浓度能达到1.0 mg/L。鉴于显影剂类物质较强的生物毒性，我国的现行的污水综合排放标准（GB 8978-1996）将其浓度限于3.0 mg/L（一级、二级标准），而国外目前尚未有标准将显影剂类物质列入水污染物排放控制指标。综合上述国内目前显影剂类物质的处理能力和现行标准，本着发展的原则，本标准将一般地区感光材料冲洗企业总氰化物的最高允许排放限值定为3.0mg/L(现源)和2.0mg/L(新源)，将敏感地区感光材料冲洗企业银的最高允许排放限值进一步缩减为1.0mg/L(包括现源和新源)，达到国内少数（10-20%）的排水目前所能达到的排放水平。

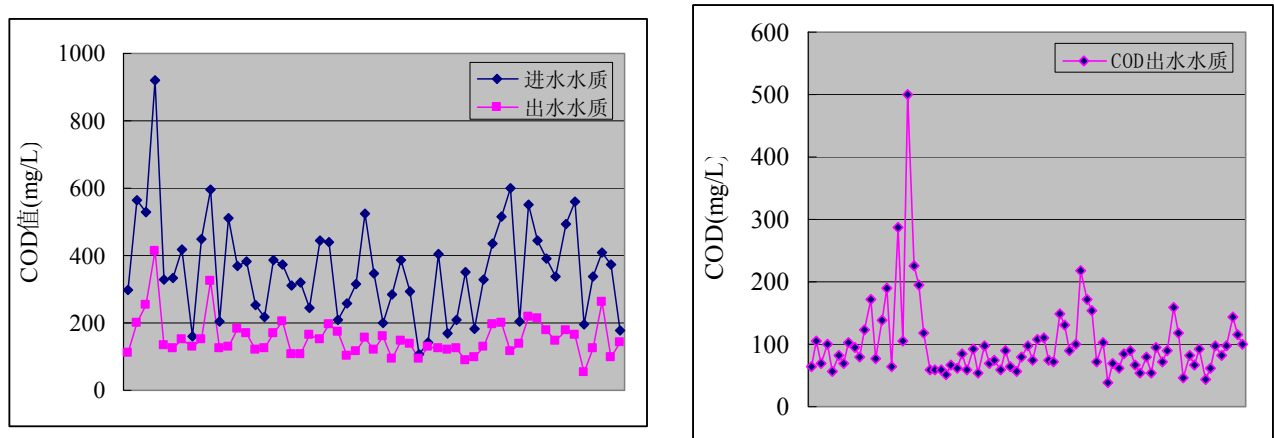
5.4.4 化学需氧量（COD_{Cr}）

（1）现行处理技术对 COD 的处理情况

感光材料冲洗工艺发展迅速，污水处理技术也得到相应的发展,尤其是化学氧化法(O₃氧化)和生物处理技术的发展与应用，对处理高浓度有机废水是非常行

之有效的方法。根据调研,电影胶片洗印废水采取单液处理再混合排放的方式。彩色显影液和黑白显影液中的显影剂均为有毒物质,主要的污染控制技术有生化处理和化学氧化两种方法。厌氧生化处理方法对高浓度废液中显影剂去除率达90%以上,COD去除率达90%以上。好氧生化处理方法低浓度废液中显影剂去除率达90%以上,COD去除率达80%以上。化学氧化法就是采用强氧化剂(如O₃、NaClO、KMnO₄等)使显影液中显影剂降解为无毒物质,同时降低显影液的COD值。化学氧化法对显影剂去除率能达到90%以上,对COD的去除率达80%以上。定影剂的生化耗氧量极高,占污水总耗氧量的一半以上。定影液在生产中采用回用的手段,且回用率高达95%以上,小部分废旧定影液需要处理。提银后的废旧定影液和废显影液一起处理COD。

分析的废水主要有:电影洗片厂的彩色底片、彩色正片、黑白片的冲洗废水,彩扩的底片、正片冲洗液,黑白胶卷冲洗的显影液、定影液,X光片冲洗废水、印刷胶片冲洗废液及水洗水。这些废液类型涵盖了整个感光材料冲洗行业的主要废液。通过相应的处理措施后,不同的处理情况汇总于图5-4。



(1) O₃法 (2) 生化法

图 5-4 COD 进水、出水水质监测值

对 COD 的出水水质进行百分位数分析,得到的结果列于表 5-11 中。

表 5-11 COD 出水水质分析结果

百分位	COD(mg/L)	COD(mg/L)	百分位	COD(mg/L)	COD(mg/L)
10	98.02	56.18	65	166.79	97.79
20	116.27	62.75	70	172.28	100.56
30	122.92	68.53	75	180.43	106.28
40	127.22	75.17	80	196.02	117.09

50	149.50	84.52	85	202.13	142.20
60	154.26	94.48	90	218.28	168.69

进行小规模现场试验研究出水COD与费用之间的关系，只考虑臭氧发生器的耗电量，其它费用未作考虑。试验结果如图5-5所示。

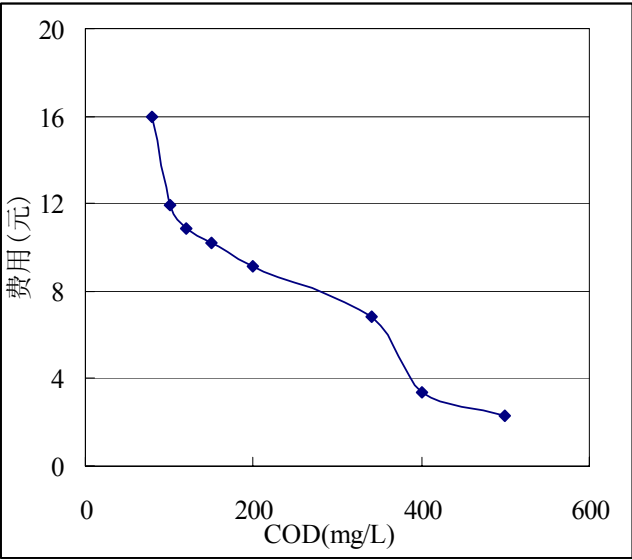


图 5-5 出水 COD 与处理费用之间关系

处理废水出水COD与处理费用之间的呈线性增长关系，出水COD越低处理费用越高，处理费用占整个环保费用的比例也增加。

（2）国内外相关标准

目前国内外COD的排放标准如表5-12所示。

表 5-12 国内外 COD 的排放标准

国家	COD _{cr} (mg/L)	备注
日本	一次值160	1991年总理政府令29号
	日均值120	
世界银行	150	
比利时	300	
法国(地表水体)	150	
德国	400	
英国	500	
意大利(地表水体)	160	
西班牙	1500	

我国综合排放标准	100/300/1000	GB8978-1996
上海	100/100/300	DB31/199-1997
污水排入城市下水道水质标准	150/500	CJ3082-1999
城镇污水处理厂污染物排放标准	50/100/120	GB18918-2002

（4）标准值的确定

对得到的85个数据计算10-90%的百分位，两种处理方法的50%位分别为85 mg/L和150mg/L，70%位分别为100mg/L和170mg/L，10%位分别为56 mg/L和98 mg/L。根据GB8978-1996，我国目前对于现源执行的标准即达到150mg/L（二级标准）和100mg/L（一级标准），该控制水平已等于或低于德国、英国、日本等发达国家的限值。本标准采取从严的原则，综合考虑COD与费用之间的关系，将一般地区感光材料冲洗企业COD_{Cr}的最高允许排放限值定为150mg/L（现源）和100mg/L（新源），将敏感地区感光材料冲洗企业银的最高允许排放限值定为50mg/L（包括现源和新源）。

5.4.5 氨氮

氨氮是水体富营养化的一个重要因素，氨氮在标准中是控制水体中含氮有机污染和保护水生生态系统的项目。感光材料冲洗行业氨氮的主要来源是定影剂硫代硫酸铵(NH₄)₂S₂O₃。

（1）现行技术对氨氮的处理效果

氨氮处理方法有四种：生物降解、离子交换、化学沉淀、吹气脱氮。感光材料冲洗行业中，氨氮的主要来源是定影液中的硫代硫酸铵，对于氨氮的处理没有设置专门的处理设施，主要是采用臭氧法和生化法进行降解。对冲洗废水的长期监测数据作图于图 5-6。

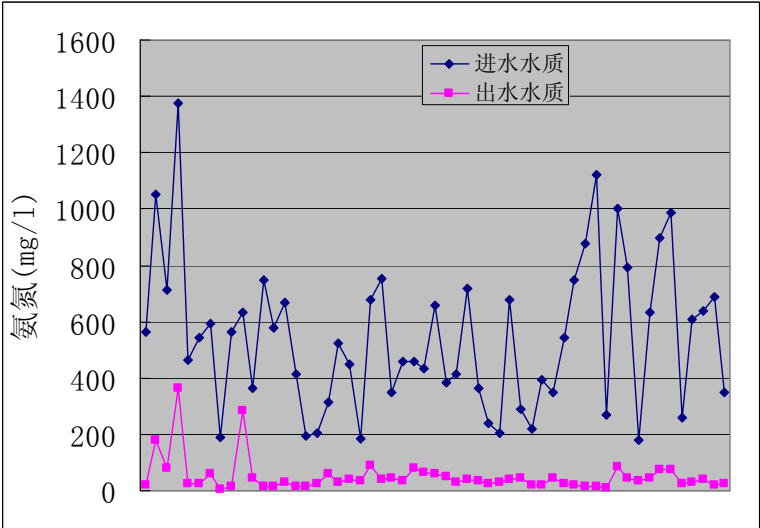


图 5-6 冲洗废水中氨氮进水、出水长期监测图

对氨氮的出水浓度进行分析，计算 10-90%位，结果列于表 5-13。

表 5-13 氨氮出水水质分析结果

百分位	氨氮(mg/L)	百分位	氨氮(mg/L)	百分位	氨氮(mg/L)
10	14.5	50	34.81	75	52.21
20	20.07	60	37.42	80	60.92
30	25.52	65	40.61	85	75.52
40	29.00	70	43.51	90	81.80

对氨氮浓度监测数据进行百分位分析，得到 60%、70%位分别为 37mg/L 、43mg/L，目前 60%的出水水质浓度能达到 35 mg/L 左右。

(2) 国内外相关标准

目前国内外对氨氮的规定如表 5-14 所示。

表 5-14 国内外氨氮的排放标准

国家	氨氮排放标准(mg/L)		
	一级	二级	三级
我国污水综合排放标准	15	25	-
城镇污水处理厂污染物排放标准	5(8)/8(15)	25(30)	-
上海	15	15	20
美国 2002 年饮用水标准	30		
污水排入城市下水道水质标准	25(35)		
日本(保护人体健康)	100		
日本(保护生活环境)	120(最大) 60(日均)		

（3）标准值的确定

氨氮指标主要是为了保护水生生物和水源地，从调查情况来看，目前 70% 排水的氨氮能达到 45mg/L，20%排水的氨氮能达到 20mg/L，10%排水的氨氮能达到 15mg/L。我国现行的氨氮排放标准为 15 mg/L（一级）和 50 mg/L（二级），且上海市现行的一级、二级氨氮排放标准均为 15 mg/L，此控制水平已显著低于美国、日本等发达国家的限定值，具有国际先进水平。综合考虑我国感光材料冲洗企业氨氮处理的费用-效益关系和国内外相关标准，本着发展的原则，本标准将一般地区感光材料冲洗企业氨氮的最高允许排放限值定为 15mg/L (现源)和 10mg/L(新源),敏感地区的最高允许排放限值在此基础上进一步缩减为 5mg/L(包括现源和新源)。

5.4.6 pH

pH值为标准中控制水体酸碱性的一般化学指标。

（1）生物危害性

欧洲大陆渔业咨询委员会在1969年总结出pH值对鱼类的影响，见表5-15。一般鱼类在pH=6.5-8.5之间可以正常生活。但超过这个范围，易使鱼鳃粘膜凝结、呼吸困难。有些酸还能透过鱼体体表进而改变血液的pH值，降低红血球与二氧化碳结合的能力，从而降低了整个机体呼吸代谢机能。

表 5-15 pH 对鱼类的影响

pH范围	对鱼类的影响
5.0-6.0	不致有害于任何物种，除非游离的CO ₂ 浓度大于20mg/L，或者水中含有会以毒性尚未弄清的氢氧化铁而沉淀的离子盐。
6.0-6.5	不致有害于鱼类，除非游离的CO ₂ 浓度超过了100mg/L
6.5-9.0	无害于鱼类，虽然pH值在这一范围内变化时会影响到其他毒物的毒性。

（2）现行技术对pH的处理效果

感光材料冲洗废水中显影液的pH一般为9.8-10.5；定影液呈酸性，pH为4-6；漂白液的pH为4-6；水洗水的pH为6-8。这些废液混合后经过臭氧和生化处理达到的pH为6-9。对混合废水的进水和出水pH长期监测，得到的结果见图5-7。

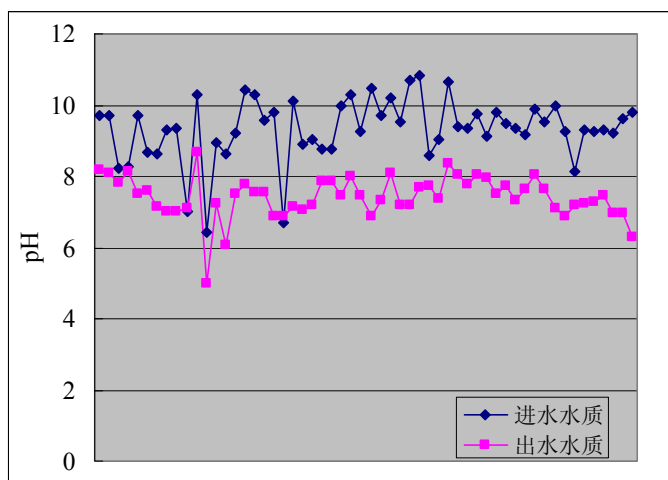


图 5-7 pH 进水、出水水质

对典型企业长期监测情况的分析结果，90%的出水pH小于8.11，冲洗废水的pH值在6.8-8.1之间。

对调研企业的出水 pH 情况进行分析，计算 10-90%位，结果列于表 5-16。

表 5-16 出水 pH 分析

pH	6.0-7.0	7.0-8.0	8.0-9.0
百分比%	16.36	65.45	18.18

(3) 国内外相关标准

目前国内外pH的相关标准列于表5-17。

表 5-17 国外相关行业标准

国家	pH	备注
德国	6.5-9.5	《Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety》第53附录部分
美国	6.0-9.0	美国《联邦法典》第40卷第459部分 (Title 40 CFR, PART 459)
澳大利亚	7.0-9.0	《Australian Photographic Industry Code of Practice》

(4) 标准值的确定

从分析结果中可以看出，所有检测的废水出水pH都维持在6.0-9.0之间。在这个范围内，水生生物可以维持正常的生命活动，不会受到不良影响，且该水平已达到美国现行的标准要求。因此本标准即将一切感光材料冲洗企业（包括一般地区和敏感地区、现源和新源）排放废水的pH定在6-9之间。

5.4.7 色度

颜色是感官性状指标，并不直接反映危害程度。感光材料冲洗废水经过生物法和化学氧化方法处理过的废水，其化学需氧量下降了，而色度也随之下降了。一般的沉淀及生物法即能去除色度，次氯酸钠、臭氧等强氧化剂能破坏发色基团，从而降低色度。冲洗废水经过上述方法处理后均能获得良好效果，唯有黄色较难处理成无色，采用活性炭吸附法处理后即可高效脱色。

(1) 现行处理技术对色度处理情况

显影液最初为红色，经次氯酸钠预处理后为淡粉色，臭氧处理后是无色；定影液最初为黄色，用高锰酸钾作预处理后为黄色(较淡)，臭氧处理后为淡黄色；漂白液经臭氧处理后为黄色，色度为80倍时仍为淡黄色，采用活性炭吸附法对显黄色的废液进行脱色。对进水、出水的色度监测情况列于图5-8。

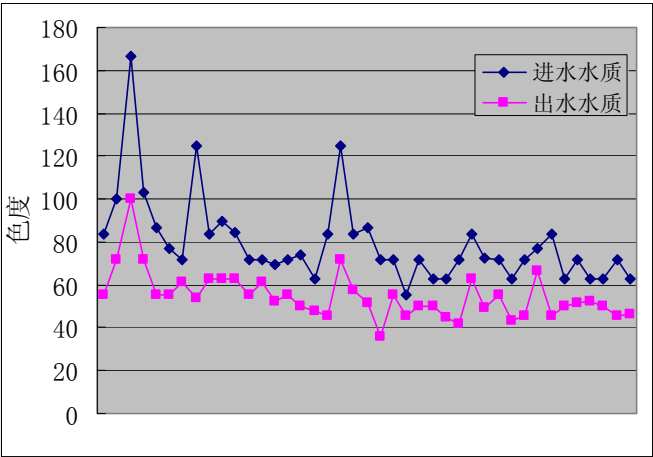


图 5-8 色度进水、出水水质监测情况图

对调研企业的出水色度情况进行分析，计算10-90%位，结果列于表5-18。

表 5-18 色度出水水质的分析结果

百分位	色度	百分位	色度	百分位	色度
10	45.09	50	52.62	75	61.43
20	45.45	55	55.55	80	62.50
30	49.65	60	55.56	85	67.50
40	50.00	70	56.31	90	70.46

(2) 国内外相关标准

日本规定不得有异常颜色(文字说明，无色度标准)；意大利规定稀释倍数为

20-40倍时不显色，色度范围对不同水体不同要求。

我国在GB 8978-96中将包括感光材料冲洗行业在内的排污单位排放废水的色度定为50（一级标准）和80（二级标准）。

（3）标准值的确定

从分析结果中可以看出，90%的废水出水水质小于70.5，40%的废水出水水质小于50。结合国外相关标准，本着发展的原则，本标准将一般地区感光材料冲洗企业银的最高允许排放限值定为50(现源)和40(新源)，使新源达到较严格的国际标准，而现源在前期达到最严格的国内标准(50)，然后经过一段时间的技术改进达到新源的标准(40)。对于敏感地区感光材料冲洗企业，本标准将其废水色度标准定为20 (包括现源和新源)，使其满足最严格的国际标准。

5.4.8 单位产品的基准用水量

根据对冲洗工艺和生产现状的调查，目前每加工 1000 米的 35mm 胶片用水量为 3.5-4 吨，而由于某些工序由“水洗”向“免水洗”方向的改进，该单位长度胶片冲洗耗水量可降至 3.0 吨/千米左右。考虑到还有 32mm 的胶片，因此将单位长度胶片的冲洗用水量统一折算成 kg/m^2 ，则 3.0 吨/千米即为 86 kg/m^2 。为了节约水资源，防止不法企业对无水进行稀释排放的行为，本标准规定单位产品(即冲洗单位面积的感光材料)的基准排水量为 90 kg/m^2 。

5.5 相关技术规定和监测要求

5.5.1 相关技术规定

废显影液、定影液属于危险废物，按《国家危险废物名录》(GB 5085)进行识别，按《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-3)进行鉴定和合理处置。

在对危险废物进行处置时，应遵循以下规定：

(1)感光材料冲洗企业对产生的危险废物必须按照国家有关规定申报登记，对危险废物的容器和包装物以及收集、贮存设施、场所，必须设置危险废物识别标志。

(2)若企业对危险废物自行进行处理，则危险废物的贮存应执行《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597)；危险废物的焚烧应执行《危险废物焚烧污染

控制标准》(GB18484); 危险废物的填埋应执行《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598)。

(3) 若企业自身没有能力处理而转移至其他单位进行处理时, 则接收单位必须具有危险废物经营许可证。危险废物的转移, 必须按照国家有关规定填写危险废物转移联单, 并向危险废物移出地和接受地的县级以上地方人民政府环境保护行政主管部门报告。运输危险废物, 必须采取防止污染环境的措施, 并遵守国家有关危险货物运输管理的规定。 禁止将危险废物与旅客在同一运输工具上载运。

5.5.2 监测要求

- (1) 对企业废水采样应根据监测污染物的种类, 在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排放监控位置须设置永久性排污口标志。
- (2) 新(改、扩)建感光材料冲洗企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定, 安装污染物排放自动监控设备, 并与监控中心联网。各地现有感光材料冲洗企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。
- (3) 新(改、扩)建感光材料冲洗企业竣工环境保护验收按照有关规定进行, 采用污染物平均浓度值评价。废水采样频率根据生产周期确定: 生产周期在 8 小时以内的, 每 2 小时采集一次; 生产周期大于 8 小时的, 每 4 小时采集一次。
- (4) 企业的感光材料冲洗量和排水量的核定, 以法定报表为依据。根据企业实际正常生产天数, 计算出产品的日均产量和单位产品的排水量。
- (5) 污染物浓度测定方法

对企业排放水污染物浓度的测定采用表 5-19 所列的方法标准。

表 5-19 水污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	化学需氧量(COD _{Cr})	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB 11914-89
2	氨氮	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB 7478-87
3	色度	水质 色度的测定 稀释倍数法	GB 11903-89
4	pH	水质 pH值的测定 玻璃电极法	GB 6920-86
5	总银	水质 总银的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB 11907-89

6	总氰化物	水质 总氰化物的测定方法 硝酸盐滴定法	GB 7486 -87
7	显影剂总量	显影剂及其氧化物总量的测定方法 碘-淀粉 比色法	GB 8978-96

6 本标准与相关标准的比较

6.1 与《电影洗片水污染物排放标准》的比较

1983 年 4 月 9 日，中华人民共和国城乡建设环境保护部曾发布《电影洗片水污染物排放标准》（GB3553—83），该标准适用于全国电影制片厂、电影冲洗厂、感光材料厂及图片、照像感光材料冲洗部门。该标准于 1983 年 10 月 1 日实施，于 1996 年停止使用。《电影洗片水污染物排放标准》中的控制项目，包括显影剂及其氧化产物、彩色显影剂、总氰、总铬、六价铬、化学需氧量、银。具体标准限值见表 6-1。

表 0-1 本标准与 GB3553—83 的比较

控制项目	GB3553—83			本标准				
	单位	第一级	第二级	单位	一般地区		环境敏感地区	
					现源	新源	现源	新源
用水量	吨/千米	5	5	吨/千米	4	3	3	
pH 值	—	6-9	6-9	—	6-9		6-9	
显影剂及其氧化物总量	微克分子/升	20-30	50-80	mg/L	3.0	2.0	1.0	
彩色显影剂	mg/L	1-2	3-5	mg/L	—	—	—	
总氰	mg/L	5	15	mg/L	0.5	0.2	0.09	
总铬	mg/L	1	2	mg/L	—	—	—	
六价铬	mg/L	0.20	0.50	mg/L	—	—	—	
化学需氧量（COD _{Cr} ）	mg/L	100	200	mg/L	150.0	100.0	56.0	

氨氮	mg/L	—	—	mg/L	20.0	15.0	10.0
银	mg/L	0.50	1.0	mg/L	0.5	0.2	0.07

与 1983 年制定的《电影洗片水污染物排放标准》相比，本标准主要有如下改进：

1) 对不同的企业进行分类管理

本标准根据建设时间的不同将感光材料冲洗企业分为现源和新源，对新源采取比现源更为严格的标准限值，并规定现源必须在一定过渡时期后达到新源的执行标准。这种分类控制的做法既全面考虑到不同企业的实际情况，具有很强的灵活性和可行性，也有利于督促现有企业积极推进清洁生产技术及末端污水处理工艺的革新，朝着提高环境质量的目标迈出了实质性的一步。同时，考虑到环境敏感区具有生态结构脆弱、对外界干扰比较敏感且破坏后难以在短时期内恢复的特点，本标准本着严格的原则特别增设了针对环境敏感区的标准限值，这使得标准的实施对象更为明确，适时地解决了当前环境问题比较突出的生态保护区、水源保护区等敏感区的管理问题。

2) 重金属指标的减少

本标准减少了总铬、六价铬两个指标。主要原因在于：原来使用的漂白液是重铬酸钾漂白液，现在铁氰化钾已经完全取代了重铬酸钾。

3) 综合指标的增加

本标准增加了氨氮这个指标。主要原因在于：原来使用的漂白液是钠海波，现在改用铵海波，因此增加了氨氮化合物，而且随着我国对水体富营养化控制措施的加强，控制氨氮是大势所趋，因此考虑增加氨氮这个控制指标。

4) 总氰化物浓度限值的大幅度降低

本标准将总氰化物的最大允许排放浓度定为 0.5 mg/L（一般地区的现源）、0.2 mg/L（一般地区的新源）和 0.09 mg/L（敏感地区的现源和新源），明显低于 GB3553—83 的一级标准（5 mg/L）。这是由于随着铁氰化钾完全取代了重铬酸钾而成为漂白液的主要成份，对其进行控制、处理的需求逐渐增强，而随着处理技术的进步，总氰化物去除率已可达到 95%。本标准本着发展的原则，将总氰化物标准限值要求提高到国内甚至国际先进水平。

5) 单位产品用水量的减少

本标准设置了“单位产品基准排水量”(110/90 kg/m²)这一指标,将其数值折算为冲洗单位长度胶片的耗水量即为 4/3 吨/千米,远小于 GB3553—83 中规定的 5 吨/千米。这是由于随着冲洗技术的进步,许多工序逐步由“水洗”向“免水洗”方向的改进,极大节省了耗水量。

6.2 与国内外现行标准中相关项目的比较

本标准比较全面地调研、参照了国外现行的相关标准,现选取比较全面、严格、有行业针对性的《美国胶片冲洗排放标准》和《德国胶片冲洗排放标准》与本标准作对比分析。而我国目前对于感光材料冲洗行业废水排放管理所执行的标准是 1996 年颁布的《污水综合排放标准》(GB8978—1996)(该标准的颁布取代了《电影洗片水污染物排放标准》)。表 6-2 列出了上述标准的综合对比结果。

表 0-2 本标准与国内外相关现行排放标准的比较

控制项目	本标准				污水综合排放标准*			美国胶片冲洗排放标准	德国胶片冲洗排放标准
	一般地区		环境敏感地区		I	II	III		
	现源	新源	现源	新源					
用水量(吨/千米)	4	3	3		5			-	-
pH 值	6-9				6-9			6.0-9.0	-
化学需氧量(mg/L)	150	100	56		100	150	500	-	-
总氰(mg/L)	0.5	0.2	0.09		0.5	0.5	1.0	0.18 (日最大) 0.09 (月平均)	2
氨氮(mg/L)	20	15	10		15	25	-	-	-
色度	50	40	20		50	80	-	-	-
银(mg/L)	0.5	0.2	0.07		0.5			0.14(日最大) 0.07 (月平均)	0.7
显影剂及其氧化物(mg/L)	3.0	2.0	1.0		3.0	3.0	6.0	-	-
彩色显影剂(mg/L)	-	-	-		1.0	2.0	3.0	-	-

说明：*《污水综合排放标准》（GB8978-96）对 1997 年 12 月 31 日之前建设的单位和 1998 年 1 月 1 日后建设的单位执行不同的标准，表中选取的是针对 1998 年 1 月 1 日后建设的单位的标准限值。

通过对比可以发现，本标准相对于国内现行《污水综合排放标准》主要有以下几方面的特点：

1) 增设了针对环境敏感区的排放标准

由于环境敏感区生态结构脆弱，一方面易受外界干扰且干扰后自我恢复能力差，另一方面却又对整个区域生态环境影响深远，因而这类地区往往成为热点环境问题的高发区。本标准首次全面考虑了环境敏感区的特殊性，对其受影响范围内的现源和新源的各项指标都提出了等效于或高于国际先进标准的要求。这对于解决当前棘手的敏感区环境污染问题，保护区域生态健康都具有重大的实际意义。

2) 排放控制要求不再与环境功能区直接挂钩

根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》（国家环保总局2007年第17号公告）的要求，本标准的排放控制要求主要应根据技术经济可行性确定，不再延续现行《污水综合排放标准》中对不同功能区执行不同级别标准的方法。

3) 单位产品用水量的减少

本标准设置的“单位产品基准排水量”等效于《污水综合排放标准》中的“单位产品用水量”，但指标值由现行的5吨/千米减低到4/3吨/千米。这是由于冲洗技术的进步推动着许多工序逐步由“水洗”向“免水洗”方向的改进，极大节省了耗水量。

4) 现源、新源的各项控制要求分别等效于、高于现行一级标准

本标准本着高水平、严要求的原则，将现源的各项指标值严格控制在现行一级标准的水平，对新源的要求则在此基础上进一步提高。这使现有企业籍此了解到目前以及未来某一时段的环境准入要求以及现有污染源的退出要求，从而督促现有企业积极推进清洁生产技术及末端污水处理工艺的革新，推动整个行业在环境效益、社会效益以及经济效益方面的提高。

另一方面，相对于国外现行的相关标准，本标准的特点如下：

1) 对不同的企业进行分类管理

本标准原则上对新源采取比现源更为严格的标准限值，并规定现源必须在一定过渡时期后达到新源的执行标准。这种分类控制的做法既全面考虑到不同企业

的实际情况，具有很强的灵活性和可行性，也有利于督促现有企业积极推进清洁生产技术及末端污水处理工艺的革新，朝着提高环境质量的目标迈出了实质性的一步。同时，本标准本着严格的原则特别增设了针对环境敏感区的标准限值，这使得标准的实施对象更为明确，适时地解决了当前环境问题比较突出的生态保护区、水源地保护区等敏感区的管理问题。而国外相关标准尚未有采取此种分类控制方法的先例，因此本标准在对象管理上具有国际先进性。

2) 增设“单位产品基准排水量”指标的要求

根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》（国家环保总局2007年第17号公告）的要求，本标准设置了单位产品基准排水量指标。这不仅是加强对排污企业进行法律约束、防止不法企业对废水作稀释排放，便利环境执法部门管理工作的必要，而且为节约水资源、实质性削减水污染物提供了切实可行的手段。

3) 一般地区新源及环境敏感区的各项控制要求等效于或高于国外相关标准

本标准严格按照国际先进的污染控制技术来确定新源及敏感区的各项指标控制水平，如总氰化物的最高允许排放限值为0.2 mg/L（新源）和0.09 mg/L（敏感地区），分别接近和等效于最严格的美国《胶片冲洗排放标准》的要求（0.18 mg/L（日最大），0.09 mg/L（月平均）），显著高于德国《胶片冲洗排放标准》的要求（2 mg/L）。

4) 增设显影剂类物质的相关指标

废显影液属于我国《国家危险废物名录》排名第十六号的“感光材料废物”，鉴于显影剂类物质的危害性，我国在现行的《污水综合排放标准》（GB 8978-96）中就已经明确地将其列入电影洗片的控制项目，并作出严格的浓度限制。因此，本标准作为专门的感光材料冲洗的行业性排放标准，必须对这类行业性特征物质进行更为严格的控制。

5) 综合指标的增加

本标准增加了COD_{Cr}、氨氮、色度这些指标。这是根据我国感光材料冲洗行业废水的常规控制项目检测值都显著超出了现行排放标准（GB 8978-96）的实际情况，为了保证冲洗废水的安全排放，本标准需要且必须全面地对这几项常规污染作严格控制。

7 实施本标准的经济、环境和社会效益分析

7.1 环境效益分析

本标准以环境目标为出发点,对现有企业和新建企业提出了等效或高于现行最严格的国内或国际标准的排放要求。标准实施后,必将带来巨大的环境效益。

1、改善地表水水质,缓解水质污染

根据实际调研的情况,目前国内仅有北京电影洗印录像技术厂、上海电影技术厂和八一电影制片厂等大型冲洗企业具备较完备的废水处理设施,而绝大多数的小规模企业尚未有配套的废水处理设施。因而实施新标准后,已有处理设施的现有企业和尚未有处理设施的现有企业的污水水质将有不同程度的提高。分别以北京电影洗印录像技术厂(年冲洗规模为 2300 万米)和某年冲洗规模为 300 万米/年的现有冲洗厂作为已有处理设施的现有企业和尚未有处理设施的现有企业的典型代表,其排水水质在实施新标准后的改善情况列于表 7-1。

表 7-1 现有企业实施新标准前后排污状况对比

排放水平		pH ①	色度 ①	COD	氨 氮	总 氮	总 磷	总 氰 ^③	总 银 ^③	显影剂及 其氧化物 ^⑤
新标准 实施前	已有处理设施 的现有企业 ^④	7.5	52	150	35	40	2.0	1.8	1.0	2.4
	尚未有处理设 施的现有企业 ^⑤	7.9	300	500	450	420	30	2.0	7.0	60
新标准	现源	6-9	50	150	15	20	1.5	0.5	0.5	3.0
实施后	新源	6-9	40	100	10	15	1.0	0.2	0.2	2.0

说明: ①pH 无量纲,色度以稀释倍数表示,其它指标以 mg/L 为单位。

②监测点设在生产装置排放口。

③监测点设在生产车间排放口。

④以年冲洗规模为 2300 万米的北京电影洗印录像技术厂为代表。

⑤以年冲洗规模为 300 万米/年的某现有冲洗厂为代表。

从表中可以看出,对于已有处理设施的现有企业来说,某些控制指标(如 COD、显影剂及其氧化物含量)目前水平已能满足新标准对于现源的要求,但

其它大部分指标仍有较大提高的空间；而目前占大多数的尚上处理设施的现有企业在本标准实施后排放污水水质将会有大幅度的提高，这将极大改善本行业整体水污染状况。

而根据分类控制原则，本标准对新源采取比现源更为严格的标准限值，并规定现源必须在一定过渡时期后达到新源的执行标准。因而相对于目前的企业来说，新建企业对于各项控制指标都会有相当大的削减量，而现有企业在过渡期以后排放污水水质将有更进一步的提高。

2、推动节水工艺设备的采用，防止稀释排放的不法行为

本标准设置了“单位产品基准排水量”（110/90 kg/m²）这一指标，将其数值折算为冲洗单位长度胶片的耗水量即为 4/3 吨/千米，远小于《污水综合排放标准》中规定的 5 吨/千米。这一方面将督促企业积极革新冲洗技术，越来越多地采用一些先进的“免水洗”或“低耗水”的技术设备，极大降低了耗水量；另一方面实质性地削减了水污染物排放量，防止稀释排放的不法行为，真正实现了“节水减排”。

3、促进冲洗行业废液的再利用，推进企业清洁生产进程

本标准的实施进一步规范对废显影液、定影液作为危险废物的管理，可在一定程度上推动废液的回收利用和无害化药液的进一步研究，减轻其对环境的二次污染，回收有价值的资源，增加企业生产附加值，促进感光材料冲洗行业的技术进步和产业升级，为绿色环保型感光材料冲洗行业的形成奠定坚实的基础。

4、切实解决敏感区的热点环境问题

考虑到环境敏感区一方面易受外界干扰且干扰后自我恢复能力差，另一方面却又对整个区域生态环境影响深远，本标准本着严格的原则特别增设了针对环境敏感区的标准限值，这使得标准的实施对象更为明确，适时地解决了当前环境问题比较突出的自然保护区、水源地保护区、污灌区等敏感区的管理问题。

7.2 经济损益分析

与环境效益分析相似，经济损益分析也将针对已有处理设施的现有企业、尚未有处理设施的现有企业进行分类讨论。

（1）已有处理设备的现有企业

选取北京电影洗印录像技术厂为已有处理设备的现有企业的代表作经济损益分析。该厂目前冲洗规模为 2300 万米/年，每千米胶片的耗水量为 4 吨水/千米，其各项控制指标在执行新标准前后的排放值列于表 7-1。

为了达到新标准的排放要求，该厂需改进现有处理工艺或引进新的处理设施，这部分费用和现有设备的折旧费作为固定资产投资，约为 20 万元/年。按照目前处理每吨水的设备运行费用（5.00 元/吨，包括人员费、水电费、药剂费）计，该厂要完成 9.2 万吨废水（2300 万米/年×4 吨水/千米）的年处理量所需的年运行费用为 46.0 万元。因此总投资成本为 66.0 万元/年。

废显影液、定影液中的金属银的回收可为企业实现可观的经济效益。该厂废显影液、定影液的总排放量约为 900 吨，其中的含银量为 1g/L；而实施新标准后银在生产装置排放口的监测浓度需达到 0.5 mg/L（过渡期之内）和 0.2 mg/L（过渡期之后）。以目前银的回收价 600 元/千克估算，新标准实施后该厂即可实现 900 千克/年的银回收量，增收 54.0 万元。

此外，新标准要求现有企业单位产品基准排水量约削减 0.6 吨/千米，这将促使现有企业积极采用“无水”或“低耗水”的生产工艺。按照该厂目前 2300 万米/年的年冲洗量来说，实施本标准后，该行业预计将节水约 1.4 万吨/年，同时也将减少等量的排放废水。按照目前 5.0 元/吨的综合水价和 5.0 元/吨废水的平均处理成本计算，该厂将节省的耗水成本和废水的处理成本，共计 14.0 万元。

综上所述，实施本标准的经济损益情况详列于表 7-1 中：

表 7-2 已有处理设备的现有企业经济效益分析表

（“+”表示收益，“-”表示支出）

固定资产投资	年运行费用	年银回收效益	年节水效益	年实际运行费用	吨水年实际运行费用
-15.0万元	-66.0万元	+54.0万元	+14.0万元	-13.0万元	-1.41元/吨水

（2）未上处理设备的现有企业

选取冲洗规模为 300 万米/年的某现有冲洗厂为代表，对目前未上处理设备的现有企业作经济损益分析。该厂目前其各项控制指标在执行新标准前后的排放值列于表 7-1。

为了达到新标准的排放要求，该厂需引进新的处理工艺、配置新的处理设备，这部分费用作为固定资产投资，约为 5 万元/年。按照目前处理每吨水的设备运行费用（5.00 元/吨，包括人员费、电费、药剂费）计，该厂要完成 1.2 万吨废水（300 万米/年×4 吨水/千米）的年处理量所需的年运行费用为 6.0 万元。因此总投资成本为 11.0 万元/年。

回收废显影液、定影液中的金属银可为企业创造可观的经济效益。该厂废显影液、定影液的总排放量约为 100 吨，其中的含银量为 1.0g/L；而实施新标准后银在生产装置排放口的监测浓度需达到 0.5 mg/L（过渡期之内）和 0.2 mg/L（过渡期之后）。以目前银的回收价 600 元/千克估算，在经过过渡期后，该厂的银离子年排放量将削减约 100 千克/年，直接创收 6.0 万元。

此外，新标准要求现有企业单位产品基准排水量约削减 1 吨/千米，这将促使现有企业积极采用“无水”或“低耗水”的生产工艺。按照该厂目前 300 万米/年的年冲洗量来说，实施本标准后，该行业预计将节水约 0.3 万吨/年，同时也将减少等量的排放废水。按照目前 5.0 元/吨的综合水价和 5.0 元/吨废水的平均处理成本计算，该厂将节省约的耗水成本和废水的处理成本，共计 3.0 万元。

综上所述，实施本标准的经济损益情况详列于表 7-3 中：

表 7-3 尚未有处理设备的现有企业经济效益分析表

（“+”表示收益，“-”表示支出）

固定资产投资	年运行费用	年银回收效益	年节水效益	年实际运行费用	吨水年实际运行费用
-5万元	-6.0万元	+6.0万元	+3.0万元	-2.0万元	-1.70元/吨水

由此可见，本标准的实施既在行业力所能及的范围内促使企业增加污水处理投资成本，提高相关污染物的治理水平，降低了本行业对水体的污染，同时又实现了“变废为宝”、“节水降耗”，为企业带来可观的经济效益。

7.3 社会效益分析

随着经济效益、环境效益的逐步实现，新标准的实施也将带来一系列丰厚的社会效益。

1、提升本行业的社会信誉，构建和谐的产销关系

本标准的实施将从根本上削减感光材料冲洗行业的水污染物，为区域环境质量的提高提供了不可或缺的支撑。在此基础上，居民居住环境得到进一步改善，从而建立起对本行业的信任，进而在企业和消费者之间构建起和谐的产销关系。

2、推动相关污染物削减技术的研究和改进

本标准对各项污染物指标要求的进一步提高，使得相关污染物处理技术的提高成为必需。而企业对技术的需求将极大地推动相关污染物处理技术的科学研究。

3、带动清洁生产、循环经济在社会各个行业的发展

随着本标准在本行业的全面实施，行业水污染物排放水平的显著降低将提高本行业在清洁生产、循环经济方面的社会影响力，从而带动社会其它行业都朝着节水、节能、清洁、高效的新型绿色企业的目标迈进。

参考文献

- [1] Photo Marketing Association International (PMAI), Environmental Code of Management Practice for Minilabs. Prepared by PMAI, November 1994. Available on the internet at: <http://www.envisioncompliance.com/html/canada.htm>
- [2] Washington State Department of Ecology (WSDOE), Environmental Management and Pollution Prevention: A Guide for Photo Processors. Prepared by WSDOE, May 1996. Publication 94-138R.
- [3] The Silver Council, Code of Management Practice for Silver Dischargers: Recommendations on Technology, Equipment, and Management Practices for Controlling Silver Discharges from Facilities that Process Photographic Materials. Prepared by the Silver Council, 1997. Available on the internet at: <http://www.silvercouncil.org>.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Guides to Pollution Prevention: The Photoprocessing Industry. Prepared by USEPA, October 1991. EPA/625/7-91/012. <http://es.epa.gov/program/epaorgs/ord/photoind.html>
- [5] Eastman Kodak, Disposal and Treatment of Photographic Effluent, Publication No. J-55, Eastman Kodak Company, 1989.
- [6] EPA ,Guides to Pollution Prevention. EPA/625/7-91/012

- [7] Water Environment Federation, Controlling Silver Discharges in Wastewater: Special Publication, Water Environment Federation, Alexandria, VA, 1994. ISBN 1-881369-97-8.
- [8] Photo Marketing Association, Indoor Air Quality in the Photo Lab, PMA International. Available from the City of Albuquerque Pollution Prevention Program.
- [9] Silver Coalition, Code of Management Practice for Silver Dischargers, Silver Coalition/ Association of Metropolitan Sewerage Agencies (AMSA), 1995.
- [10] Thomas W. Treatment of Photographic Processing Wastes[M].USA: The Humana Press, Inc., 2003.
- [11] Jeyaseelan. S& Sathananthan .S, Clean technology for treatment of photographic wastes and silver recovery [J]. Environmental Monitoring and Assessment. 2002,44 (1-3):219-229.
- [12] Hirata, A., Lee, H, Tsuneda, S., Takai, T. Treatment of photographic processing wastewater using anaerobic-aerobic biofilm reactor . Water Science and Technology. 1997,36 (12):91-99.
- [13] Pavlostathis, S.G., Sridhar, K.Treatment of photoprocessing effluents by the activated sludge process. *J. Imaging Sci. Technol.* 1992, 405-411.
- [14] Dagon, T.J. Biological treatment of photo processing effluents. Journal of the Water Pollution Control Federation.1973, 45(10): 2123-2135.
- [15] USEPA, Treatment standard for hazardous waste.
- [16] USEPA, EPA-822-R-047 National recommended water quality criteria, 2002.
- [17] KODAK Publication, No. J-214 The Regulation of Silver in Photographic Processing Facilities, 1999.
- [18] KODAK Publication No. J-212 The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities, 1999.
- [19] KODAK Publication No. H2406 Processing KODAK Motion Picture Films, Module 6, Environmental Aspects, 2001.
- [20] P.U.R.E, Photographic Uniform Regulations for the Environment, 2000.
- [21] Washington Stated Department of Ecology, Environmental Management and Pollution Prevention—A Guide for Photo Processors, 1996.
- [22] Missouri Department of Natural Resources Environmental Assistance Office, A Guide to Environmental Compliance and Pollution Prevention for Screen Printers in Missouri, 2004.
- [23] Department of Environmental Management Pollution Prevention and Resource Recovery Program, Pollution Prevention—Waste Reduction Assistance In Printing and Publishing Operations,2003.
- [24] Environmental Services Department CITY OF SAN JOSE Environmental Enforcement Division, Best Management Practices to reduce pollution for Printing and Photoprocessing

Operations, First edition.

- [25] Konica Environmental Report 2002.
- [26] 民用胶片冲洗工艺: <http://www.kodak.com/cluster/global/en/service/Zmanuals/z100.shtml>
- [27] 民用相纸冲洗工艺: <http://www.kodak.com/cluster/global/en/service/Zmanuals/z100.shtml>
- [28] 医疗X光胶片冲洗工艺: <http://www.kodak.com/global/en/service/tib/tib3107.shtml>
- [29] 电影胶片冲洗工艺: <http://www.kodak.com/US/en/motion/support/processing/index.shtml>
- [30] 中美污染物排放标准比较研究(上)[J].环境保护,1999,(1):9-10.
- [31] 中美污染物排放标准比较研究(下)[J].环境保护, 1999(2):10-12.
- [32] 美国的环境标准[J].环境科学研究, 1997, 10(1): 57-62.
- [33] 欧盟水环境标准体系[J].环境科学研究, 2005, 18(1):45-49.
- [34] 我国环境标准体系现状分析[J].上海环境科学, 2003, 22(2):115-118.
- [35] 李刚, 李彦生, 高宏.彩扩废液处理方法探讨[J].2005, 6(2):27-30.
- [36] 李宝贵, 周怀东.中国水环境标准化现状.中国标准化, 2002, 3:15-18.
- [37] 朱根逸.环境质量标准总论.北京: 中国标准出版社, 1986.
- [38] 北京水环境技术与设备研究中心主编.三废处理工程技术手册(废水卷), 2000.
- [39] 程正康等译.美国环境法简论.北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [40] 夏青, 陈艳卿, 刘宪兵编著.水质基准与水质标准[M].中国标准出版社, 2004.
- [41] 陆昌淼, 马世豪等编.污水综合排放标准详解.中国标准出版社, 1991.
- [42] 赵克智等编.辽宁省污水与废气排放标准编制说明.辽宁科学技术出版社, 1989.
- [43] GB3838-2002:地表水环境质量标准.
- [44] GB8978-1996:国家污水综合排放标准.
- [45] GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准.
- [46] CJ3082-1999:污水排入城市下水道水质标准.
- [47] GB3839-83 《制定地方水污染物排放标准的技术原则与方法》.
- [48] 陈新庚, 罗振浩编.工业污染物地方排放标准制定的理论和方法.中国标准出版社, 1992.
- [49] 德国污染物排放标准
- [50] 新加坡国家污染物排放标准.
- [51] 国家环保局科技标准司编.水环境标准工作手册, 1997.
- [52] <http://www.hazardous.com/msds>.
- [53] 董华模.化学物质的毒性及其环境保护参数手册.人民卫生出版社, 1998.
- [54] 国家危险废弃物名录, 1998.