

788824

809
1062

摄

王思伟 编著

1

摄影材料中的 银回收技术



四川科学技术出版社

王思伟 编著

摄影材料中的银回收技术

四川科学技术出版社

一九八六年·成都

责任编辑：李世勋

封面设计：李文金

版面设计：杨璐璐

摄影材料中的银回收技术

王思伟 编 著

出版：四川科学技术出版社

印刷：四川中江县印刷厂

发行：四川省新华书店

开本：787×1092毫米¹₃₂

印张：7.5 插页：2

字数：160千

印数：1—4,000

版次：1986年4月第一版

印次：1986年4月第一次印刷

书号：15298·249

定价：1.40元

前 言

白银是一种贵重金属，用途十分广泛，特别是在摄影工业中，其需求量极大。目前，尚无任何物质的感光效能可与银相比，以美国摄影工业为例，其耗银量约占其整个工业用银量的 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$ 。据统计，多年来白银的耗量一直大于其生产量，如1970年至1979年十年间，白银的产量波动在7,500~8,000吨间，而白银耗量常超出14,000吨，平均差额为6000吨/年左右。

白银的资源十分有限，1978年探明的，全世界主要产银国家的银储量约为18万吨，若按现在的生产水平计算，仅够开采20多年。为了减少银的消耗，从摄影材料中回收银就具有十分重要的意义。因为在摄影过程中，在片基上形成影相的银并不多，大部分的银进入了定影液或漂定液了。在洗印黑白片时，有80%的银进入定影液，而在洗印彩色片时，则银几乎100%都进入了定影液。即是说，用于摄影材料中的银，真正耗用的银仅占20%，甚至这20%的银也能从片基上回收，例如，冲洗一千张14×17吋医用X光胶片，可从定影液中回收1千克白银；每一百公斤使用过工业探伤片，可回收银约2千克。在国外，冲洗1千卷126吋柯达彩色Ⅱ型胶卷，其定影液中能回收白银4两多，价值为84美元。

由于回收银经济效益显著，使得越来越多的冲洗胶片部门及有关工厂，去研究各种回收措施，大批技术人员进入了

1

2AP 12/14

回收行列。

我国幅员辽阔、人口众多，随着国民经济的发展，感光材料的生产和消耗也势必逐年增长，白银耗量也会相应增多。因此，国家十分重视对白银的回收工作。有鉴于此，作者将长期在回收银的实践工作中，积累的知识，经验和搜集的有关资料汇集成册，在中华医学会成都分会印发的，由作者撰述的《定影液的银回收与再生》一文的基础上修订成稿。供从事银回收工作有关技术人员参考。

为了适应迅速发展的彩色摄影的需要，特增添了漂定影液中回收银的内容，同时，为了使读者了解科技发达国家在该方面采取的技术措施，其中引用了美国伊斯曼——柯达公司所编的《Recovering Silver from photographic materials kodak publication No.J-10》和《Silver recovery with the kodak chemical cartridge Type P kodak publication NO.J-9》等资料。这些资料承郑发文医师给予翻译，在此特致谢意。

由于作者视野所限，资料不多，编写仓促，书中错讹之处，敬希专家，读者不吝指正。

作 者

1985年12月于成都

·目 录·

第一章 从摄影材料中回收白银的重大意义

- 一、白银的广泛用途1
- 二、白银的供需5
- 三、回收银的经济价值8
- 四、回收白银对环境保护的意义11
- 五、白银的价格17

第二章 摄影材料中的银回收来源

- 一、摄影材料中银的存在部位19
- 二、银在定影液中的存在状态20
- 三、含银废料(液)中回收白银的途径44
- 四、洗相加工液和废照相物质中可能回收的银量47

第三章 从照相废液中回收白银的方法

- 一、电解提银法73
- 二、硫化钠沉淀提银法117
- 三、金属置换提银法125
- 四、柯达化学银回收桶131
- 五、保险粉提银法147
- 六、用硼氢化钠回收银154

第四章 定影后水洗水中的银回收方法

- 一、离子交换法158
- 二、气浮法161

三、金属置换法回收水洗水中的银	164
四、反渗透法回收银	165
五、水洗浮雕片加工液的银回收	165
六、扩散转印品的提银法	166

第五章 各种废照相胶片、废相纸上的银回收方法

一、燃烧法	167
二、化学处理法	170
三、自制黑白感光胶片	176
四、综合利用废印相纸	180

第六章 从其它一些含银材料中回收银

一、从处理黑白反转片的重铬酸盐漂白剂中回收银	184
二、从废旧锌—氧化银蓄电池中回收银	185
三、从氯化银废液中回收银	187
四、从镀银废玻璃中回收银	190
五、电镀厂废液中回收银	190
六、低品位含银废料(液)中回收银	192
七、硝酸银的制取技术	193
八、氧化银的制取工艺	194
九、湿版照相废旧硝酸银溶液再生	198

第七章 现行国内外几种提银方法比较

一、电解提银法	199
二、硫化钠法	199
三、保险粉法	200
四、金属置换法	201
五、化学银回收桶法	201

第八章 废定影液内含银量的测定

一、硫代乙酰胺电位滴定法	202
二、佛尔哈德法	204
三、铜片测银法	204
四、试纸目视比色法	206
五、美国标准测定法	206
六、印刷湿板定影液内含银量的测定	207
七、用柯达银试纸对化学银回收桶的测试	209
八、影响废液中银浓度的因素	209
第九章 废定影液、漂定液的再生	
一、废定影液的再生	211
二、漂白一定影废液的再生	214
三、衣物上定影液污渍消除方法	218
第十章 金属银的一般知识	
一、银在元素周期表中的位置	220
二、银在自然界的分布	220
三、银的物理及化学性质	221
四、银的化合物	222
五、银的真伪识别	223
六、银首饰的制作工艺简介	220
附录 常用与银离子反应有关的化学药品	225
计量单位换算表	230

第一章 从摄影材料中回收 白银的重大意义

一、白银的广泛用途

白银约在公元三千年已为埃及、伊朗、中国所熟知。是继金和铜之后，人类最早生产与使用的第三种金属。

在我国古代，银曾被称为白银，《史记·平准书》载称：“虞夏之际，金为三品，或黄或白或赤”，其中白金即指银。由此可以证实，我国早在公元前二十三世纪，即距今四千多年前便发现了银。

长期以来，白银和黄金一样，主要用于货币和首饰。虽然黄金的价格比白银高出 80 ~ 40 倍（近年来，国外金与银的价格的比值为 80 ~ 37 : 1，我国则为 41 ~ 52 : 1），但白银的使用价值并不比黄金低，就以货币来说，我国及世界上许多国家曾将银作为货币使用。远在罗马帝国时代的第一货币就是白银，银和金一样，是作为人们财富储存和保值的手段。不少国家在给某一重要或知名人物授予荣誉或对某一重大事件留作纪念时，均发行专门的银币或银质纪念品，以示尊敬和高洁。几千年以来，大量的银作为货币和装饰品在人们中间广泛使用着。

然而，银的许多重要特性，赋予了它的新功用，特别是随着科学技术的发展，银已是现代工业、农业、国防和尖端科学技术必不可少的材料之一。近年来，银已渗入到了化学、机械、轻纺、宇航、原子能、食品、医疗卫生等部门，

用途越来越广泛。

首先，在电子、电讯和电器工业方面，可用银来代替性能极好而价格昂贵的金，主要用于要求可靠性高的电子计算机和电话等通讯设备的继电器开关接点，半导体和集成电路的导线，各种真空管和X射线的零件，各种焊接电阻、永磁材料、保险丝等。采用银制作的电触头（目前，用银作电触头材料有 $\text{Ag}-\text{C}$ 、 $\text{Ag}-\text{CdO}$ 、 $\text{Ag}-\text{Ni}$ 、 $\text{Ag}-\text{WC}$ 、 $\text{Ag}-\text{W}$ 、 $\text{Ag}-\text{Mo}$ 、 $\text{Ag}-\text{Cu}$ 等合金），可以克服一般金属消耗变形、接触电阻及粘接等弊病。对于无线电、电视、电子计算器以及其它电子设备的复杂电路，可用花费不大的银墨水，将线路网直接压印或打印、打压在绝缘板上。在小型化器件不断增长的今天，性能优异的银锌电池、银镉电池、光电池等，体积小而重量轻，供电比普通电池强20倍以上。一颗小小的纽扣式电池能用1~2年，它广泛用于助听器、照相机、电子手表、宇宙航测、潜水艇、微型电视摄象机、电子计算器等。一种重量仅约3公斤的银锌电池，可供宇航员在月球上的维生设备用。

银的导电性能，在所有的金属中数第一，如果用银作电线其质量比铜更好。但由于银既少又贵，故仅在特殊情况下才使用它作电线。银的延展性很好，仅次于金。一克银可拉成1,800米长的细丝，或轧成厚度仅0.0025~0.0001毫米的银箔。用压力加工的方法，能轻易地将银加工成各种形状、各种规格的银材。银还能与铜、镉、铝、镁、钨、锡等十几种金属分别炼成合金，从而使其性能得到改善，并具有多样化的用途。

纯银相当软，为莫氏硬度2.5~3，比手指甲稍硬一点，可用小刀划出刻痕。由于银比金稍硬，且色浅，故人们在金中加入一定量的银，以适当提高其硬度，并稍稍冲淡其

较深的金黄色，从而获得各种美观适用的K金，用于制造金币、金章和各种首饰等。

用银的化合物氯化银或溴化银，可以制成各种不同的感光材料，如印刷工业需用制版的感光胶片，电影、电视工业需要的黑白和彩色胶片，晒印相片和放大需要的印相纸，医学和工业探伤用的X光胶片，航空测绘、天文、宇宙探索以及国防科学研究等使用的各种特殊的感光材料。由于银的化合物对光特别敏感，所以作为摄影用的感光材料是十分理想的，用银制造的感光胶片能在火柴的微衰光照下，在几十分之一到几百分之一秒中拍出非常清晰的照片，到目前为止，还没有找到其它物质在感光能力方面能代替银的。

硝酸银是银的重要化合物，用途甚广，可用于制镜、热水瓶胆、镀银、染发、墨水、印刷制版及作防腐剂等；其它银的一些化合物，如氰化银用于电镀。

在所有的金属中，银对白色光线的反射性能最好（反射率超过95%）。玻璃镜银光闪闪，就因为它背面均匀地镀了一层极薄的银。不过，这是用“银镜反应”镀上去的，即把硝酸银的氨溶液与葡萄糖混在一起，葡萄糖作为一种还原剂（现在制镜厂也有用甲醛、氯化亚铁作还原剂），就能把硝酸银还原成金属银，沉淀在玻璃上，于是便制成了镜子。热水瓶胆同样是在背面镀银，才会闪闪地发出银光。并起反射保温作用。此外，在电镀工业中还要消耗大量的银，在容易锈蚀的金属表面镀上一层薄薄的银，可以延长使用寿命和增加其美观程度。

在农业和气象上。将银的化合物—碘化银，以微粒形式往空中发射，就能使云中过冷的水滴形成冰粒，造成水气凝结而降雨，一盎斯的碘化银可产生三百加仑的雨水，碘化银

除用作人工降雨外，还能减少飓风的侵袭。

在能源利用上，有银+玻璃+太阳光=电力的公式。将银涂在巨大的弧形镜上可聚集阳光，使其转变成热能和电。美国科学家曾用78公斤银涂在26,000个反射镜上，获得了一万千瓦的电力。目前世界各国都在进行银敷窗户的试验，银的玻璃可防止紫外线通过，节省空调设备的能耗和费用。

在医疗卫生事业中，也需要银，用银箔制成银箔丹、镇心丸，有定志养神、安五脏之功效，也可用于治疗风热惊痫、癫狂、心悸恍惚、夜不安寐等病症。把银的胶体沉淀在纱布或药棉上制成的“银纱布”和“银药棉”，可医治溃疡。银胶体溶液对治疗痢疾、脓疮、白喉等疾病的疗效很高。磺胺嘧啶银用于防止由于烧伤而引起的感染。用硝酸银的水溶液作眼药水，对于杀灭淋菌有特殊效果，用以点眼消毒，不会伤害眼睛粘膜，尤其对婴儿，更是保护眼睛的良药。稀硝酸溶液还能治疗口腔粘膜发炎。此外，在一些特殊的情况下，医生还用银线固定碎骨的移动，用银片补头颅骨上的破洞和口腔中的牙齿。

银作为贵重的牙科材料，目前广泛用以制造假牙的“金银合金”，具有良好的抗腐蚀性和抗硫化性能。Ag—Sn、Ag—Hg、Ag—Zn等合金，已在牙齿的镶入部分、牙龈、牙冠或补牙上得以应用。

银遇毒显黑色，据载，清代皇帝溥仪每次在宫内进膳，为了提防有人下毒谋害，在每个菜碗里都插有一小块银牌。我国内蒙一带的牧民，则常用银碗盛马奶招待客人，一则是表示对客人的尊敬，同时极少量银离子溶于马奶之中，可使马奶较长时间保持新鲜而不变酸。

银的杀菌作用也与感光作用一样神奇，如在游泳池中加

入极少量的银盐，就能收到良好的杀菌效果（每升水中只需含有亿分之二毫克的银离子，便足以使大多数细菌死亡），这是因为银在水中能形成带正电的离子，银离子一碰上细菌，就能紧紧的将它吸附住，使细菌再也无法摆脱开，并可使细菌组织的胶体凝结，直至死亡。

二、白银的供需

银的自然资源十分贫乏，它在地壳中的平均含量约0.1克/吨，比金含量多20倍，在可以勘探的地壳与海洋中，银仅占4.1~6%。若按地球上元素的蕴藏丰度排列，银是第67位，而且80%是作为铝、锌、铜、锡、金、镍、铀和钴等矿的副产品而开采出来的，其含量低、分离、提纯工艺又复杂，费时耗钱。在自然界里，银的单独矿物很少，既使在银矿的矿床中，也总是以其它有色金属在数量上占优势，因而，多年以来，世界银的产量大大低于需求量。

最近，美国金属与矿物研究服务公司（MMRS）的一分研究报告指出，预计1984年白银生产余量仅为40百万盎司，这被看作是到1990年白银余量全面减少的一部分。该公司预测，1984~1990年累计白银余量为200~250百万盎司，约为1978~1984年450百万盎司的一半。据统计，近几年来，世界上白银的消费量每年约为13,000吨，而生产银每年供应量仅为8,000吨左右（见表1—1、2）。

表 1—1

世界产银量

(单位: 吨)

国 名	7 8 年	7 9 年
墨西哥	1,661	1,742
加拿大	1,241	1,185
日本	1,206	1,216
美国	1,182	1,129
秘 鲁	964	1,197
澳大利亚	855	712
其 它	1,133	1,147
合 计	8,242	8,428

表 1—2

世界耗银量

(单位: 吨)

国 名	7 8 年	7 9 年
美 国	2,963	5,153
日 本	2,027	2,037
英 国	902	824
西 德	933	1,269
意大利	809	1,026
法 国	1,035	909
印 度	622	590
加拿大	289	289
墨西哥	376	193
澳大利亚	295	155
其 它	931	1,015
合 计	13,182	13,460

世界上主要产银国家是拉丁美洲北部的墨西哥，素有“白银王国”之称，1983年出口白银五千八百万盎司，居世界首位。其次是美国，秘鲁、加拿大和苏联。其产量分别是：墨西哥1,500吨，苏联1,450吨，秘鲁1,210吨，加拿大1,180吨，美国1,150吨。近年来，我国白银在产量方面也进入了世界主要产银国的行列，已探明的银矿储量也可与一些主要产银国并驾齐驱。

在银的消耗中，以美国和日本最为惊人，见(图1—1、2)。

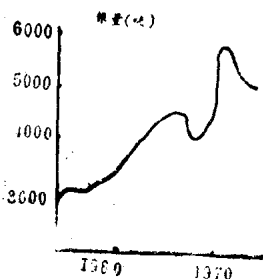


图1—1 美国工业用银的增长情况

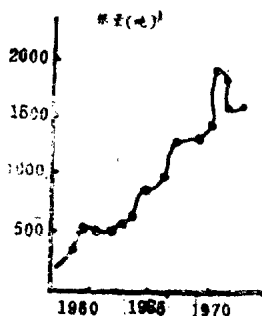


图1—2 日本工业用银的增长情况

从六十年代起，美国的用银量已超过了开采量。然而，世界白银的消耗，绝大多数是用于先进的工业技术领域，因此从某种意义上来说，耗银量是一个国家先进技术的标志。

由于银供应紧张，许多国家不得不在许多方面采取了紧急措施。例如，在用银最多的照相工业减少了15%。日本在节约照相用银方面做了大量的科研工作，主要是发展与银盐相匹敌的感光材料和尽量缩小使用感光材料的图相，英国依尔福厂已成功的研究出一种牌号为Xp1-400型的不用溴化银的黑白胶片。这是节银的一大进步。其次是在电气、

电子产品等方面用银也有所下降，如用银较多的触点，一些国家已从改变触点的形态和材料来节银，货币用银也从1980年的498吨减少到370吨。在我国，近年来随着经济体制的改革，人民生活水平的提高，在银装饰品和货币方面兴起了一股新热潮，人们争相购买。可以预料，银在这方面用量会有增无减，这也为回收银带来巨大的发展前途。

三、回收银的经济价值

银的开采和消耗之间的长期逆差，使银荒日趋严重，据估计，再过30~50年，银的自然资源可能有枯竭的危险。

近年来，国际市场上的银价不断上涨，特别是从1976年以后，美国国会取消了对银价的限制，使其自由交易。投机商乘机从中牟利，结果造成了银价上涨。从1979年开始，银的价格便呈螺旋状逐月上升，1968年银价每盎司，为2.56美元，到1980年则暴涨到每盎司50美元以上。虽然以后曾跌至每盎司11美元，但目前仍在20美元左右浮动。银的价格惊人上涨，对回收银的工作，具有很大的刺激。

银价的上涨与下跌，直接关系到胶片的价格。因此，无论是从节约自然资源或获取经济价值等方面来看，大力回收白银实属当务之急。在国外，许多国家对回收白银工作十分重视，最大耗银国的白银回收量约占生产量的40~80%。以美国为例，共回收量已超过了国内银的开采量，（美国1959~1963年，银的回收接近1,8000吨/年）当然，回收白银还有另一方面的重大意义，就是减少污染，保

护环境。

在银的回收方面，使用感光材料的单位，例如：电影、电视、新闻出版，医院、印刷厂、照相行业及科研等部门是极为重要的来源。据统计，目前世界上每年用于制造感光材料的银耗量约在三千吨以上，但其中进入定影液中的银就在二千吨以上，这是一个颇为可观的数字。就一般的感光材料来看，其含银量也相当丰富，相纸每平方米含银0.3~5克，胶卷每平方米含银2.5~9克。X光胶片含银量最高，每平方米达10~25克。以经济价值而言，以银价每盎司20美元为例，冲洗一千卷126吋柯达彩色Ⅱ型胶卷，其定影液中所能回收的白银价值可达84.50美元。冲洗一千张14×17吋工业用X光胶片的定影液，可回收白银35~39盎司，价值可达780美元。若冲洗后不再有用的废片（如象X光胶片），每磅仍可得1~3美元的白银。由于有显著的经济效益，因而越来越多的使用感光材料的单位，去研究回收银的最有效的方法。目前，世界各国不仅研究和采用了许多行之有效的方法回收照相废定影液、废胶片中的银。并且对定影后胶片在水洗过程中被带入微量的银也不放过。

近年来，由于民用彩色胶片的销售额逐年上涨，彩色照片的洗印加工量也日益增多。美国平均每人每年七十张，日本每人每年五十张。香港和九龙人口大约六百万，却有大小七十四家冲洗站，大型的如柯达、富士、天然等洗印车间就有近十家。中型、小型的六十多家，每日平均要冲三万卷。每年仅胶卷销售量就达一千万卷以上。若以每卷平均印三十张计，每人也达到五十张的水平了，和日本的消耗量很接近，由于香港洗印服务还有许多是专业广告的，所以实际数