



coördinatiecommissie
uitvoering
wet verontreiniging
oppervlaktewateren

werkgroep VI

afvalwaterproblematiek
fotografische industrie

aanbevelingen met betrekking tot
de beperking van de lozingen van
niet-zuurstofbindende en toxische
stoffen met het afvalwater dat
ontstaat bij fotografische processen

INHOUDSOPGAVE

pag.

0.	SAMENVATTING	5
1.	INLEIDING	7
2.	Indeling van de bedrijfstak	9
2.1	Inleiding	9
2.2	De produktie van lichtgevoelig materiaal	9
2.3	De belichting	10
2.4	Het ontwikkelproces in de zwart/wit-fotografie	10
2.5	Stopbad	11
2.6	Het fixeerproces	11
2.7	Het spoelproces	12
2.8	Verdere chemische bewerkingen	13
2.9	Regeneratie	13
2.10	Zilverterugwinning	13
2.11	Het kleurenfotografisch procédé	13
2.12	Aanhangsel	14
2.13	Welke technische ontwikkelingen zijn er te verwachten	14
3.	I INVENTARISATIE VAN DE LOZINGEN	
3.1	Inleiding	17
3.2	Opbouw van de bedrijfstak	17
3.3	Inventarisatie van de gebruikte stoffen	18
3.4	Omvang van de emissie	18
3.4.1	Uitgangspunten	18
3.4.2	Omvang zilveremissie	18
3.4.3	Omvang emissie van ontwikkel- en fixeerstoffen	18
4.	MOGELIJKHEDEN TOT BEPERKING VAN DE HOEVEELHEID TE LOZEN AFVALSTOFFEN ..	21
4.1	Inleiding	21
4.2	Behandeling van fotografische afvalbaden	21
4.2.1	Ontwikkelaar	21
4.2.1.1	Behandeling van zwart/wit-ontwikkelaar	21
4.2.1.2	Behandeling van kleurontwikkelaar	21
4.2.2	(Bleek-) fixeer	21
4.2.2.1	Behandeling van fixeer	21
4.2.2.2	Behandeling van bleekfixeer	22
4.2.2.3	Electrolyse	22
4.2.2.4	Cementatie	22
4.2.2.5	Chemische reductie	22
4.2.2.6	Verwijdering van zilver door middel van precipitatie	23
4.2.3	Reinigingsbaden	23
4.3	Beperking emissie bij het verwerken van fotografische afvalbaden	24
4.4	Vermindering van de emissie in het spoelwater	24
4.4.1	Inleiding	24
4.4.2	Proces geïntegreerde maatregelen	24
4.4.2.1	Vermindering baduitsleep en toepassing bijzondere spoeltechnieken	24
4.4.2.2	On-line-elektrolyse van het fixeerbad	25
4.4.3	Behandeling van het spoelwater	25
4.4.3.1	Inleiding	25
4.4.3.2	Ionenuitswisseling	25
4.4.3.3	IJzerpatronen	

5.	HET VERGUNNINGBELEID TERZAKE VAN LOZINGEN UIT DE FOTOGRAFISCHE BEDRIJFSTAK	27
5.1	Wettelijk kader	27
5.2	Vergunningenbeleid algemeen	27
5.3	Specifiek vergunningenbeleid met betrekking tot fotografische bedrijven	28
5.3.1	Inleiding	28
5.3.2	Zwarte lijststoffen	28
5.3.3	Overige stoffen	29
6.	FINANCIËLE GEVOLGEN VAN DE TE NEMEN MAATREGELLEN	31
6.1	Inleiding	31
6.2	Algemene maatregelen	31
6.3	Zuiveringsinstallaties	31
6.4	Opslag en afvoer	32
6.5	Kosten voor de bedrijfstak	32
7.	LOZINGSVERGUNNING	33
7.1	Inleiding	33
7.2	Vergunning	33
7.3	Algemene regels	33
8.	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	35
9.	LITERATUUROPGAVE	37
10.	BIJLAGEN	39
A.	Stoffenlijst	41
B.	Beleid ten aanzien van lozingen	47
C.	Analysestaten lozingen fotografische bedrijven	51
D.	Model aanvraagformulier en vergunning	57

0. SAMENVATTING

Opbouw van de bedrijfstak.

Onder de fotografische bedrijfstak wordt in dit rapport verstaan al die bedrijven die als hoofd- of ondersteunende activiteit zich met de fotografie bezig houden.

De "bedrijfstak" omvat ca. 13.000 bedrijven en instellingen; slechts een klein deel ervan (ca. 1.000) houden zich uitsluitend met fotografische activiteiten bezig!

Emissie verontreinigende stoffen.

Bij het productieproces komt de bulk van de emissie vrij via een beperkt aantal stoffen: de ontwikkel- en fixeerstoffen. Ten gevolge van fotografische activiteiten (inclusief de niet-bedrijfsmatige activiteiten) komt naar schatting 10 ton zilver via het afvalwater vrij. Uitgaande hiervan is een schatting gemaakt voor de emissie van de meest voorkomende ontwikkel- en fixeerstoffen.

Een opgave van de emissie per type "bedrijf" is door het ontbreken van gegevens niet mogelijk gebleken.

Van belang zijn verder nog de zware metalen cadmium (afkomstig uit de film) en chroom (afkomstig van reinigingsvloeistoffen, hardingsbaden en bleekbaden).

Bestrijding bij de bron.

De meest geëigende weg om de emissie van cadmium in zijn geheel te voorkomen is het gebruik van cadmiumvrije films. Inmiddels zijn de meeste producenten van lichtgevoelig materiaal hiertoe overgegaan. Het kan evenwel nog geruime tijd duren voordat de cadmiumemissie volledig beëindigd is.

De emissie van de overige stoffen dient te worden bestreden met behulp van de best uitvoerbare techniek. De meeste bedrijven zullen overgaan tot het opvangen van hun afgewerkte baden en deze ter verwerking afvoeren naar daartoe gespecialiseerde bedrijven.

Indien echter aan bepaalde voorwaarden wordt voldaan kan in individuele gevallen lozing van zwart-wit-ontwikkelaar via de riolering en een rioolwaterzuiveringsinstallatie worden toegestaan.

Voor het spoelwater geldt als best uitvoerbare techniek het toepassen van procesgeïntegreerde maatregelen zoals beperking oversleepverliezen, verbeterde spoeltechnieken, on-line electrolyse enz.

Een zilveragehalte van max. 1 mg/l, bij normaal spoelwaterverbruik wordt haalbaar geacht.

Behandeling van spoelwater door middel van bijvoorbeeld ionenwisseling wordt op beperkte schaal wel toegepast,

doch vereist de nodige zorg hetgeen bij kleine bedrijven of fotografische afdelingen problemen kan geven.

Financiële gevolgen.

De kosten van de afvoer van de fotografische afvalvloeistoffen worden voor een belangrijk deel gecompenseerd door de opbrengst van het zilver uit het afvalfixeer.

Behandeling van spoelwater is financieel minder aantrekkelijk dan procesgeïntegreerde maatregelen waarbij ook de kostenbesparing op water en chemicaliën een grote rol speelt.

Wet chemische afvalstoffen.

De meeste bedrijven en instellingen die zich bezig houden met fotografische activiteiten zullen op de één of andere manier verplicht worden om hun fotografische afvalbaden via derden af te voeren. De bedrijven die zich hiermee bezig houden zouden op grond van doelmatigheid de verplichting opgelegd moeten krijgen, alle aangeboden fotografische afvalbaden in te nemen. Dit zou in de betreffende WCA-vergunning geregeld moeten worden. Inmiddels heeft het Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne van het Ministerie van VROM deze aanbeveling overgenomen.

Voor kleine hoeveelheden (afkomstig b.v. van tandartsen, hobbyisten enz.) zou elke gemeente hiertoe voorzieningen moeten treffen.

Lozingsvergunning.

In de meeste gevallen zal de lozingsvergunning slechts betrekking hebben op de lozing van huishoudelijk afvalwater en het spoelwater van de ontwikkelmachine. Indien de aanvraag om een vergunning daartoe aanleiding geeft zal in een bij de vergunning behorend besluit expliciet het weigeren van de gevraagde vergunning tot het lozen van zwart/wit en kleurontwikkelaar, fixeerresten en andere fotochemicaliën dienen te worden vermeld. Zo'n zelfde weigeringsbesluit geldt t.a.v. spoelwater dat is gebruikt bij het fotografisch proces met cadmiumhoudend lichtgevoelig materiaal.

In de lozingsvergunning ten behoeve van het spoelwater kan worden volstaan met nagenoeg uniforme kwaliteitsvoorschriften.

De vergunningverlening ten behoeve van de producenten van lichtgevoelige materialen en afvalverwerkende bedrijven zal vanwege de verschillende procesvoering en zuiveringstechnieken om een individuele benadering vragen.

P. Verbeek & Co. B.V.

1. INLEIDING

De Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (CUWVO) heeft tot taak het bevorderen van de nodige eenheid van beleid ten aanzien van onderwerpen, die bij de uitvoering van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren door de daarmee belaste overheidsorganen een gelijke benadering vragen.

Er zijn in totaal 6 werkgroepen ingesteld, waarvan werkgroep VI is belast met de coördinatie van het beleid met betrekking tot de lozingen van niet-zuurstofbindende en toxische stoffen. De sanering van lozingen van niet-zuurstofbindende en toxische stoffen is vooral van belang daar deze stoffen veelal niet in voldoende mate zullen worden terughoudend in oxydatief-biologische zuiveringsinrichtingen, met het gevolg dat het oppervlaktewater wordt belast met deze stoffen. Bovendien kunnen in sommige gevallen niet-zuurstofbindende en toxische stoffen een duidelijk nadelige invloed uitoefenen op de werking van de zuiveringsinrichting of het af te scheiden zuiveringsslib onbruikbaar maken voor toepassing in de landbouw.

Het is daarom noodzakelijk deze niet-zuurstofbindende en toxische stoffen reeds bij de bron, dat wil zeggen bij de bedrijven zelf, zoveel mogelijk uit het afvalwater te verwijderen. De aanpak is dan het meest effectief aangezien de concentratie van de verontreiniging een grote rol speelt bij het te ver-

krijgen rendement van de zuivering en de kosten die daarmee gepaard gaan.

Een belangrijke taak van werkgroep VI is het opstellen van een programma tot vermindering dan wel eliminatie, van de lozing van niet-zuurstofbindende en toxische stoffen. De aanpak is bedrijfstakgewijze, waartoe een aantal subwerkgroepen zijn ingesteld.

De subwerkgroep fotografische bedrijven is na het afronden van het rapport "grafische industrie" in 1982 ingesteld en bestond toen uit Drs. A.C.H. van Peski als vertegenwoordiger van de bedrijfstak, Ing. W.C. de Vos namens de Unie van Waterschappen en Ing. J.G.J. Kip namens het RIZA. In 1984 heeft de heer S. Koeten de heer De Vos opgevolgd.

De voortgang in de werkzaamheden van de subwerkgroep heeft zich gekenmerkt door dezelfde verschijnselen als waarmee de grafische subwerkgroep zich geconfronteerd zag. Met name de onmogelijkheid om via de geëigende kanalen een nauwkeurig inzicht in de lozingen door de bedrijfstak te krijgen heeft veel extra inspanning gevraagd. Desondanks is de subwerkgroep van mening dat de in dit rapport gepresenteerde inventarisatie een redelijk betrouwbaar beeld schetst.

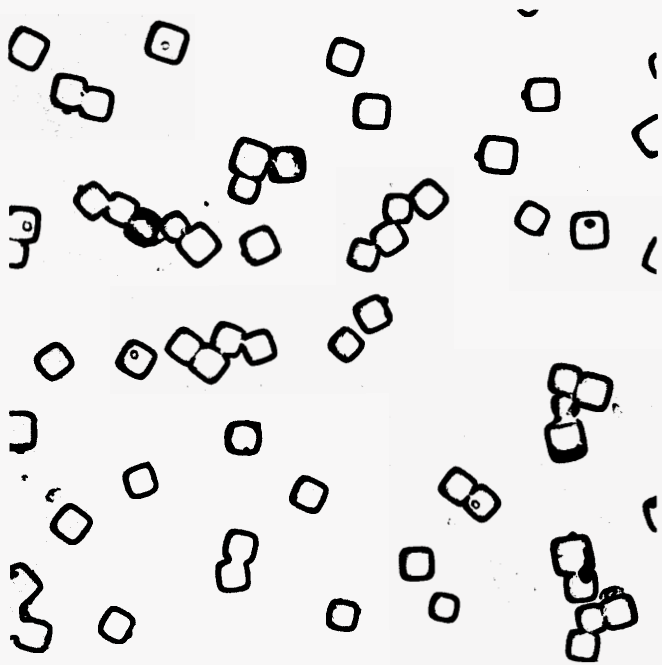


Foto 1 Microscopische vergroting van zilverhalogenide korrels in kubusvorm. 25.000 x vergroot.

2. INDELING VAN DE BEDRIJFSTAK

2.1 Inleiding

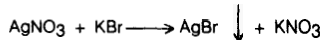
De fotografische bedrijfstak vormt geen homogene groep, maar omvat een groot aantal bedrijven of bedrijfsonderdelen, waarin of een tussenproduct of een eindproduct gemaakt wordt. Naast de "fotograaf" met zijn eigen donkere kamer zijn er de producenten van lichtgevoelige materialen en fotografische verwerkingsbaden, ontwikkellaboratoria, röntgenlaboratoria in ziekenhuizen, fotografische afdelingen binnen grafische bedrijven en binnen overige bedrijven. Daarnaast zijn binnen het kader van dit rapport ook de verwerkers van fotografisch afval van belang. En hoewel niet als een "bedrijf" te beschouwen, zijn er de talloze fotoclubs en particulieren die er veel plezier aan beleven om hun eigen fotowerk te ontwikkelen en af te werken.

Bij vrijwel alle activiteiten van bovengenoemde bedrijven komen afvalstoffen, afvalwater en vast afval (industriële afval en/of chemisch afval) vrij. Een gedeelte van deze afvalstoffen wordt via de riolering geloosd en komen na verloop van tijd in één van onze oppervlaktewateren terecht. Om een inzicht te krijgen in de aard van het afval is het noodzakelijk nader kennis te maken met de productieprocessen, waarmede de fotografische bedrijfstak te maken heeft.

2.2 De productie van lichtgevoelig materiaal (op basis van zilverhalogenide)

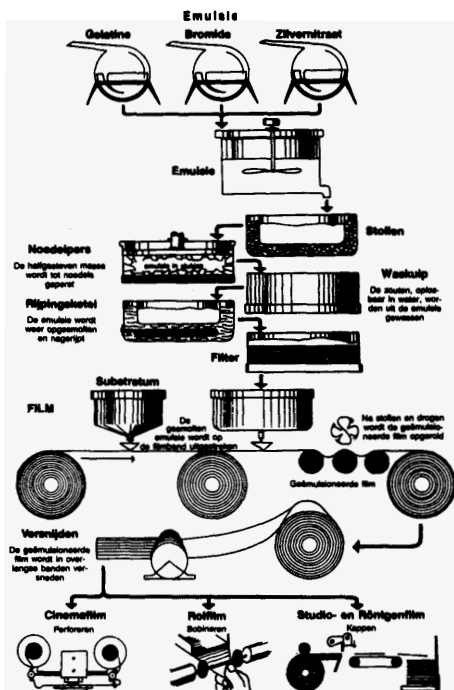
Een fotografische film of papier bestaat uit een aantal lagen, waarvan één de emulsie laag genoemd wordt. Deze laag bevat de lichtgevoelige stof zilverbromide en/of zilverchloride in de vorm van uiterst kleine kristallen, ingebed in gelatine. Alhoewel de moderne fotografische emulsies via een zeer groot aantal varianten gemaakt worden om zodoende te kunnen voldoen aan de meest uiteenlopende eisen wat betreft lichtgevoeligheid, contrast, kleurgevoeligheid, oplosend vermogen enz., geschiedt de emulsiebereiding over het algemeen in een viertal opeenvolgende stappen: aanzet, wassen, rijping en gietklaar maken.

Aanzet. Hierbij laat men allereerst waterige oplossingen van zilvernitraat en een halogenide, zoals KBr, NaCl, NH₄Br, NH₄Cl en LiCl in een gelatineoplossing met elkaar reageren:



In het geval van bromide wordt wegens het lage oplosbaarheidsproduct van AgBr ook wel een ammoniakale zilvernitraatoplossing toegepast (ammoniakale emulsie). De aldus verkregen kristallen hebben nog te geringe afmetingen. Door de suspensie nog enige tijd op een bepaalde temperatuur (45 ... 75°C) te houden, vindt er een behoorlijke kristalgroei plaats. Deze kristalgroei fase wordt de fysische of Ostwaldrijping genoemd. Door de neerslagvormings- en de kristalgroeicondities te variëren, kunnen kristalvorm-, -grootte en

-grootteverdeling sterk beïnvloed worden. Over het algemeen kan men stellen dat de kristalgrootte de initiële lichtgevoeligheid en de kristalgrootteverdeling de gradatie (het contrast) bepaalt. De kristalgrootte (korrelgrootte) varieert van 0,08 ... 2,5 µm.



figuur 1. De productie van lichtgevoelig materiaal.

Wassen. Het bij de aanzet gevormde overtollige alkalinitraat moet verwijderd worden, omdat het in latere stadia van emulsiebereiding een schadelijke invloed kan hebben. In de praktijk kan men dit doen door de emulsie te stollen, in kleine stukjes te verdelen (noedelen) en met koud water te wassen, waarbij de oplosbare zouten uit de laag verwijderd worden. De onoplosbare zilverhalogenidekristalletjes blijven in het gel achter. Het verwijderen kan ook geschieden door de fotografische emulsie uit te vlokken met stoffen als natriumsulfaat, polystyrensulfonzuur of ethanol, of door gebruik te maken van een gemodificeerde gelatine (bijv. een ftalaatgelatine) en daarna dit vlokkel weer te peptiseren in een gelatineoplossing.

Narijping. Na het wassen wordt de emulsie weer opgesmolten. pH- en pAg-waarden worden ingesteld, waarna de emulsie aan een warmtebehandeling onderworpen wordt (45 ... 65°C). Bepaalde, uit de gelatine afkomstige, stoffen reageren met het kristaloppervlak, waarbij door de vorming van gevoeligheidskiemen (Ag of Ag₂S) de effectieve gevoeligheid sterk toeneemt (reductie- of zwavelsensibilisatie). Ook kunnen tijdens deze rijping chemische sensibilisatoren zoals goudzouten toegevoegd worden om daarmee de gewenste gevoeligheid te bereiken. Voor de rijptijd moet in de praktijk een optimum gezocht worden, omdat naast een gevoeligheidsstijging ook een sluiertijdsverlenging waargenomen wordt. Aan het eind van de rijping wordt een stabilisator toegevoegd om deze zo snel mogelijk te doen beëindigen. Vervolgens wordt de emulsie gestold.

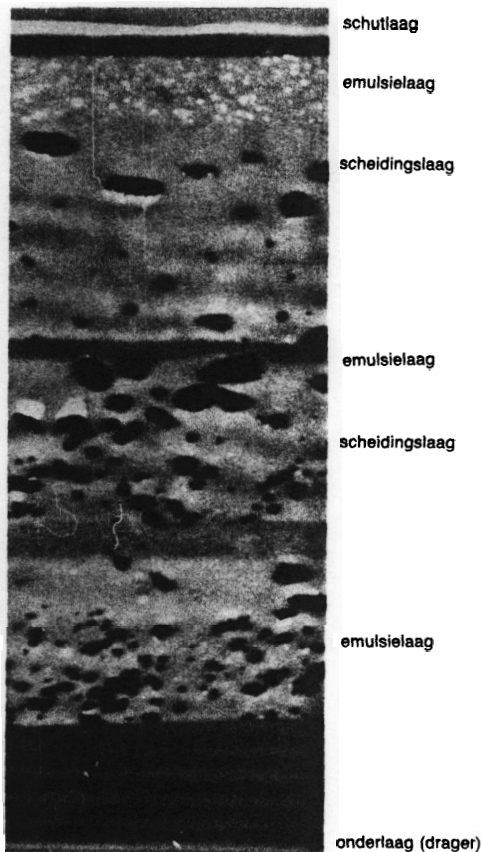


Foto 2. Doorsnede van een drie kleuren-emulsie laag. 5000 x vergroot.

Gietklaar maken. Nadat de emulsie weer opgesmolten is, wordt de emulsie gietklaar gemaakt. Hiertoe worden onder meer de volgende stoffen toegevoegd: spectrale sensibilisatoren om een betere kleurvoeligheid te verkrijgen; bevochtigmiddelen om het uitvloeien van de emulsie tijdens het gieten te verbeteren; stabilisatoren voor een betere houdbaarheid; hardingsmiddelen, zoals formaline, chromaaluin, mucocloorzuur, om de emulsie beter bestand tegen de verwerkingsbaden te maken, enz.

Vervolgens wordt de emulsie gefiltreerd en is zij klaar om te gieten.

De emulsie wordt in een dikte van 3 ... 30 μm op een gesubstreerd dragermateriaal aangebracht. Dragerelementen zijn o.a. cellulosetriacetataat, polyethyleentereftalaat, gebaryteerd en polyethyleen-gecoat papier. De substraatlagering is een dunne laag tussen drager en emulsie om een betere hechting tussen beide te bewerkstelligen. Op de emulsielaag moet veelal nog een schutlaag aangebracht worden om de krasgevoeligheid te beperken. Deze schutlaag bevat soms tevens een matteringsmiddel. Kleurmateriaal wordt op een soortgelijke wijze gemaakt, zij het dan dat er drie emulsielagen, elk gesensibiliseerd voor een eigen deel van het spectrum, voorkomen die ieder specifieke kleurkoppelaars bevatten.

2.3 De belichting

Bij de belichting van het materiaal wordt een latent beeld gevormd. Dit wil zeggen dat onder de invloed van actinisch licht een uiterst klein gedeelte van het zilverhalogenide ontleed wordt in metallisch zilver en halogeengas.

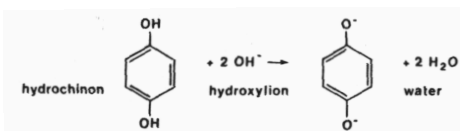
(Actinisch licht = fotochemisch actief licht; licht van dat gedeelte van het spectrum dat in staat is fotochemische omzettingen te bewerkstelligen).

2.4 Het ontwikkelproces in de zwart/wit-fotografie

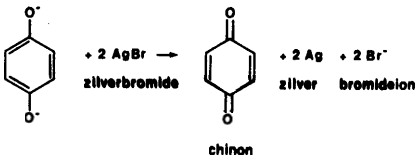
Bij de ontwikkeling wordt het door de belichting gevormde latente beeld versterkt tot een zichtbaar beeld door een selectieve reductie, waardoor het belichte zilverhalogenide omgezet wordt in zilver, het onbelichte zilverhalogenide reageert vrijwel niet.

De organische ontwikkelstoffen worden hierbij primair geoxideerd tot chinonen, resp. iminochinonen. De ontwikkelstoffen met fenolische hydroxylgroepen bestaan in alkalische oplossing grotendeels of geheel uit ionen, en deze hebben de eigenlijke ontwikkelende werking. Voor hydrochinon kan de ontwikkelingsreactie dan als volgt worden geformuleerd:

voorafgegane ionisatie door het alkali, bijv.

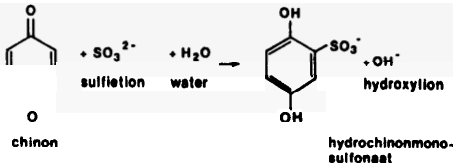


Ontwikkelingsreactie van zilverbromide:

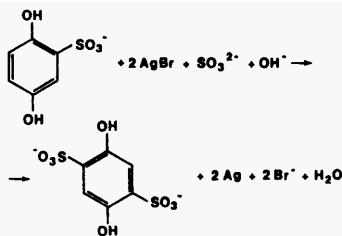


Reacties van de primaire oxidatieproducten der ontwikkelstoffen.

De primaire oxidatieproducten der ontwikkelstoffen kunnen reageren met natriumsulfiet, waarbij een gesulfoneerde ontwikkelstof ontstaat, die in vele gevallen nog voldoende activiteit bezit om wederom zilverbromide te kunnen reduceren (afhankelijk van de aard van de ontwikkelstof en tevens in hoge mate van de pH!)



Hydrochinonmonosulfonaat is bij voldoende alkaliteit zelf weer als ontwikkelstof werkzaam en gaat dan over in hydrochinondisulfonaat:



Voor andere ontwikkelstoffen gelden soortgelijke reacties. Welke stoffen kunnen we nu onder meer in een ontwikkelaar verwachten?

Als ontwikkelstoffen:

hydrochinon, metol, 1-fenyl-3-pyrazolidinon

als pH-bufferende alkaleische stoffen:

natrium- en kaliumcarbonaat, borax,

als antioxidant:

natrium- en kaliumsulfiet, ascorbinezuur,

als sklerwerende stof:

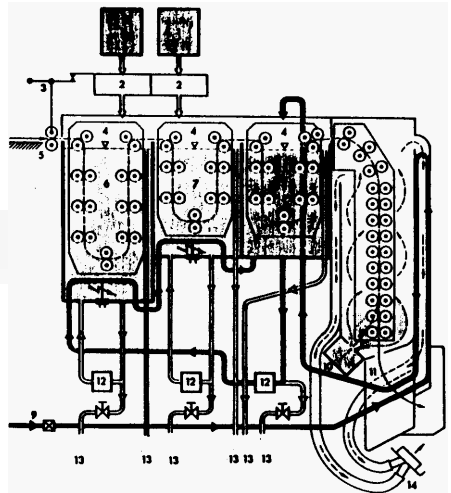
kaliumbromide, benzotriazool, 6-nitrobenzimidazool,

als complexvormers:

EDTA, nitrilotriazijnzuur, calgon en andere polyfosfaten,

2.5 Stopbad

Tussen ontwikkelbad en fixeerbud wordt soms een verdunde citroenzuur, azijnzuur- of kaliumdisulfietoplossing toegepast.



1. voorraadtanks voor de regenerat oplossingen
2. doseerpompen
3. filmafsteking voor de doering
4. rek-eenheid
5. invoer van de röntgenfilm
6. ontwikkeltank
7. fixeertank
8. spoeltank
9. koudwatertoevoer/magneetventiel
10. verwarming en ventilator voor het drogen van de film.
11. uitvoer van de röntgenfilm
12. circulatiepompen
13. afvoer van de diverse compartimenten

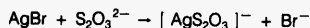
figuur 2. Doorsnede doorvoer ontwikkelmachine voor röntgenfilms.

2.6 Het fixeerpoces

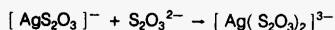
Het fixeren heeft tot doel het verwijderen van de na beichting en ontwikkeling van een lichtgevoelige zilverhalogenidelaa overgebleven zilverhalogeniden. Het fixeerpoces van bromide- en chloride-emulsies met natriumthiosulfaat verloopt in twee trappen. Eerst diffundeert een thiosulfaat-ion

naar het oppervlak van het zilverhalogenide kristal, waar het onder de vorming van het mono(thiosulfato)-argentaat(I)-ion geadsorbeerd wordt. Dit instabiele adsorptiecomplex reageert vervolgens met een ander thiosulfaat-ion tot het sterker negatief geladen, stabiele bis(thiosulfato)-argentaat(I)-ion, dat van het oppervlak van het kristal wegdiffundeert.

Bij deze reactie gaan de halogenide-ionen uit het kristalrooster eveneens in oplossing. De tijdens het fixeerpoces optredende chemische reacties zijn dus:



(vast) (adsorptiecomplex)



bis(thiosulfato)-argentaat(I)-ion (oplosbaar)

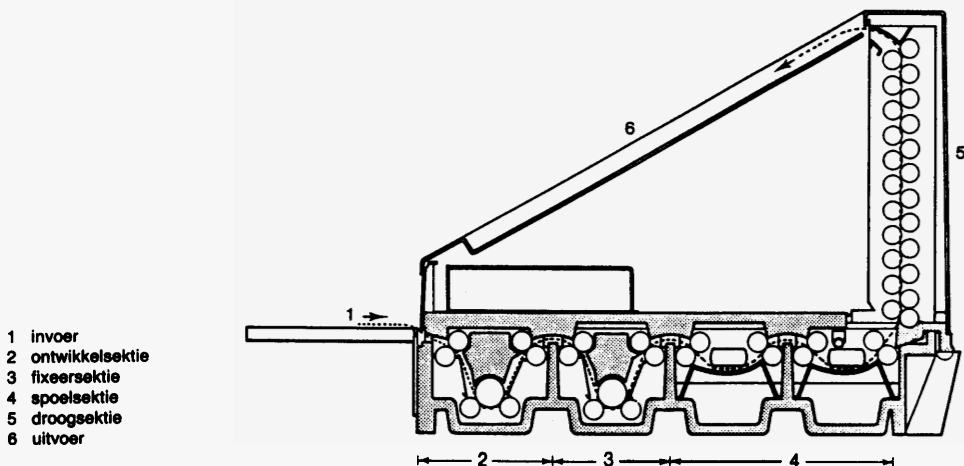
Voor het fixeerpoces als zodanig zijn alleen het natriumthiosulfaat en het ammoniumthiosulfaat van belang. Alle andere toevoegingen, die men in de praktijk toepast, dienen slechts om in hetzelfde bad tegelijkertijd nog andere werkingen tot stand te brengen, te weten stoffen met zure reactie voor het neutraliseren van de alkalische stoffen die uit de ontwikkelaar meegesleept worden (natriumwaterstofsulfiet (natriumbisulfiet), kaliumdisulfiet (kaliummetabisulfiet), azijnzuur), aluminiumzouten of chroomaluin voor het harden van de gelatine, bufferstoffen voor het gedurende het gebruik voldoende constant houden van de zuurgraad (pH), hetgeen vooral bij hardende fixeerbaden noodzakelijk is en stoffen om alumini-

umzouten in oplossing te houden (zoals boorzuur).

De maximum toelaatbare zilverhoeveelheid waartoe een fixeerbade mag worden uitgeput zonder gevaar voor de duurzaamheid van de erin behandelde produkten wordt niet alleen bepaald door de mogelijkheid van vorming van de goed oplosbare zilver-thiosulfaatcomplexen, maar ook door de maximaal toelaatbare adsorptie van deze zouten aan de gelatine en/of papiervezel, in verband met de uitspoelbaarheid. In zure oplossingen is deze adsorptie aanzienlijk groter dan in neutrale of zelfs alkalische zodat een zuur fixeerbade een lagere toelaatbare uitputtingsgraad heeft dan een neutraal bade. De toelaatbare grens ligt voor een normaal zuur fixeerbade met 200-250 gram natriumthiosulfaat per liter bij 8-10 gram zilver per liter voor filmmateriaal en PE/RC-papier en bij 2 gram zilver per liter voor de klassieke barietpapieren. Dit grote verschil berust uitsluitend op de zeer sterke adsorptie der zilverzouten aan de papervezel in zuur milieu. Er zijn enkele bade waarin samen met ammoniumthiosulfaat ook ammoniumthiocyanaat gebruikt wordt.

2.7 Het spoelproces

Tenslotte volgt een spoelproces, waarbij de oplosbare, in de laag aanwezige thiosulfaat- en zilverthiosulfaat-zouten verwijderd worden. Dit spoelen gebeurt met water. Werd er vroeger lang en met veel water gespoeld, tegenwoordig wordt ook de financieel-economische kant bekeken en is het waterverbruik sterk verminderd, waardoor de zoutconcentraties in het spoelwater uiteraard toenemen.



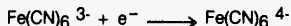
figuur 3. Doorsnede doorvoer ontwikkelmachine voor grafische films. (zie foto 3 op blz. 16).

2.8 Verdere chemische bewerkingen

Het beeldmatige zilver op de foto kan nog een aantal bewerkingen ondergaan, zoals versterken, verzwakken en **tonen**. Industrieel gezien is alleen het verzwakingsbad van belang. Deze komt men zeer regelmatig in grafische doka's tegen. In het bijzonder de verzwakker van Farmer is in deze branche zeer populair en heeft tot doel al dan niet plaatselijk de dekking van het zilverbeeld te verlagen of de rasterpuntgrootte te verkleinen.

Chemie van het verzwakken:

Oxidatie van het zilverbeeld: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
door een oxidatiemiddel als kaliumhexacyanoferraat (III):



De ceriumverzwakker kan als alternatief voor de verzwakker van Farmer gebruikt worden: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

2.9 Regeneratie

Diverse baden, vooral bij machinale verwerking van het fotografisch materiaal, verliezen hun activiteit als functie van de tijd (oxidatie, CO_2 -opname, instabiliteit) naast uiteraard het verlies door het gebruik. Dergelijke verliezen kunnen ten dele hersteld worden door aan het bad een regenerat- of replenisheroplossing toe te voegen. De hoeveelheid toegevoegde oplossing is al naar gelang de samenstelling een functie van de tijd en/of gebruik.

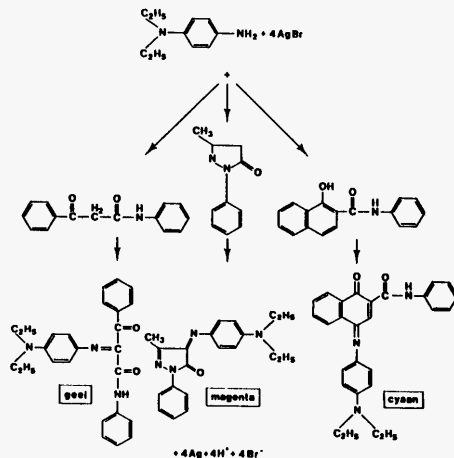
De stoffen in een regeneratie-vloeistof verschillen in principe niet veel van die van de vloeistoffen, waaraan zij toegevoegd worden.

2.10 Zilverterugwinning

Zie hoofdstuk 6

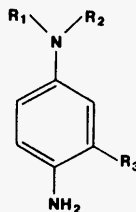
2.11 Het kleurenfotografisch procédé.

In het voorgaande is uitsluitend het zwart/wit-procédé aan de orde gekomen. In het kleurenfotografisch procédé komen we naast de zwart/wit-stappen nog een aantal specifiek bij de kleurenfotografie behorende bewerkingen tegen. In de eerste plaats de **chromogene ontwikkeling**. Hierbij wordt naast het door de reductie van zilverhalogenide gevormde zilver een bruikbaar kleurstofbeeld gevormd, meestal door het optreden van kleurstofkoppeling van de primaire oxidatieproducten der gebruikte ontwikkelstoffen met daartoe speciaal aan de emulsie of aan de ontwikkelaar toegevoegde stoffen (kleurstofcomponenten), die in principe aromatische aminen, fenolen of verbindingen met een reactieve methyleengroep moeten zijn.



Verder dient nog opgemerkt te worden, dat een kleurenfilm (van het subtractieve type) een meerlaagsfilm is, waarbij elk der lagen voor slechts een bepaald gedeelte van het spectrum gevoelig is, en waardoor de kleurseparatie en de vorming van het kleurenbeeld in drie kleuren kan plaatsvinden.

Als kleurontwikkelstoffen worden veelal asymmetrische gesubstitueerde p-fenyleendiamines toegepast, zoals:



Code	Naam	R ₁	R ₂	R ₃	zout
CD2	2-amino-5-diethylaminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	HCl
CD3	2-amino-5-N-ethyl-(β-methylsulfonamidoethyl)aminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ NH-SO ₂ CH ₃	CH ₃	3/2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O
CD4	2-amino-5-N-ethyl-N-β-hydroxyethylaminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H ₂ SO ₄
TSS, T22	p-diethylaminoaniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H ₂ SO ₄
T32	p-(N-ethyl-N-hydroxyethylamino)-aniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	H	H ₂ SO ₄

Verder bevat de kleurontwikkelaar vaak

- antioxidantia als hydroxylamine, ascorbinezuur en natriumsulfiet
- diffusieversnellers als benzylalcohol
- wtkoppelaars als resorcinol en citrazinezuur

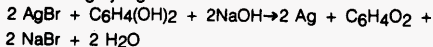
In het kleurenprocédé is de eindfase een uit organische kleurstoffen opgebouwd beeld. Het metallisch zilver heeft geen betekenis meer, stoort zelfs, en moet derhalve verwijderd worden. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van een **bleekbad**, waarbij het zilver geoxideerd en gecomplexeerd wordt. Voorbeelden zijn het dichromaatbad ($K_2Cr_2O_7$) dat zelden toegepast wordt; het hexacyanoferraat(III) of roodbloedloogzoutbad ($K_3Fe(CN)_6$) waarbij aanbevolen wordt de hexacyanoferraten te vervangen door persulfaten en het milieuvriendelijker ijzer (III)EDTA-bad.

2.12 Aanhangsel

Enkele theoretische verbanden tussen het gebruik van diverse chemicaliën:

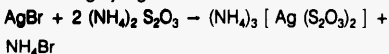
1. Voor de omzetting van een bepaalde hoeveelheid zilverhalogenide (Ag) tot **1 kg zilver** is theoretisch nodig 0,510 kg hydrochinon, indien hydrochinon de enige ontwikkelstof in het bad is.

Reaktievergelijking:



2. Voor het oplossen van 1 kg zilverbromide is nodig 1,58 kg ammoniumthiosulfaat.

Reaktievergelijking:



3. 1 kg zilver komt overeen met 1,74 kg zilverbromide. Zilverbromide bevat 57,4% zilver.

2.13 Welke technische ontwikkelingen zijn er te verwachten?

- a. Er is, relatief gezien, een verdergaande vermindering in het gebruik van het aantal vierkante meter fotografisch product. Enkele exponenten hiervan:

- het Disc-systeem met uiterst kleine negatieven;
- het werken met 35 mm-materiaal in plaats van met grotere formaten; mede mogelijk gemaakt door een sterke verbetering van het materiaal qua fotografische eigenschappen (korrel, scherpte, enzovoorts);
- en betere benutting van het materiaal

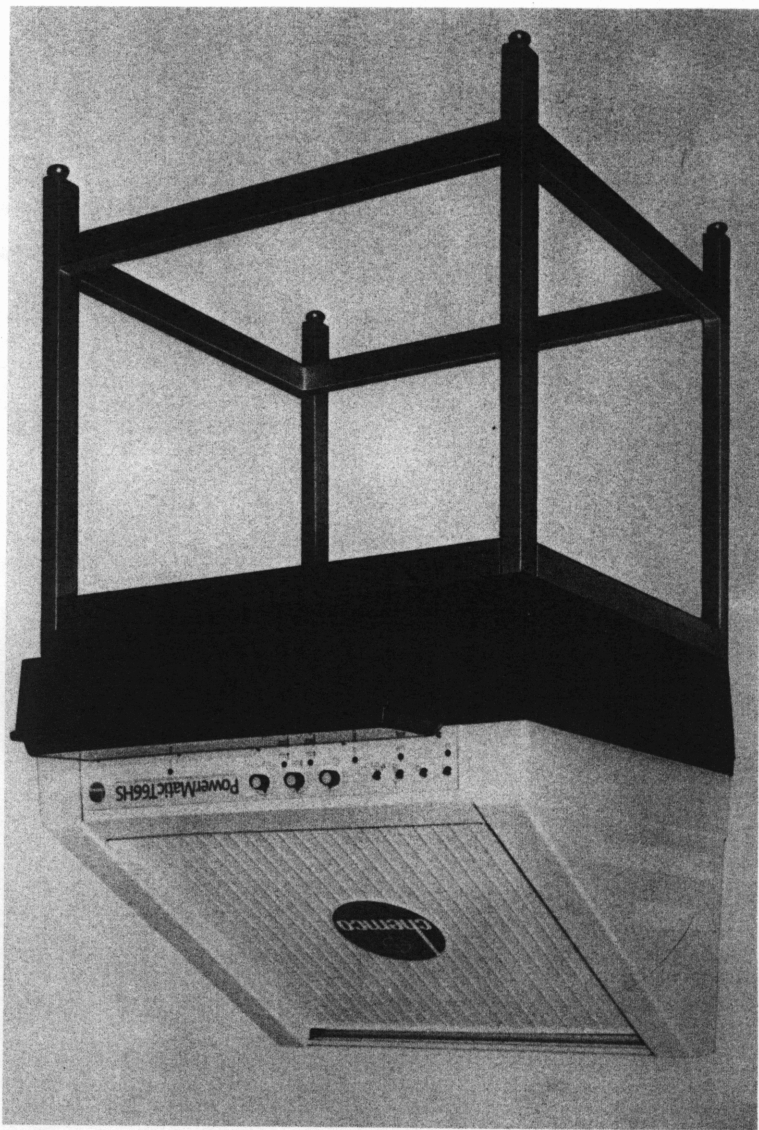
- b. Het toepassen van "milieuvriendelijker" processen zoals: betere beheersing van het spoelwatergebeuren, geen cadmium en mangaangebruik, minder zilver, eliminatie van boorverbindingen, enzovoort (door wetgeving of etiek gedragen)

- c. De sterke opkomst van elektronische beeldregistratie en versterkingssystemen lijkt qua aanpak wel een regelrechte bedreiging voor het fotografische systeem te zijn, toch blijkt de eenvoud van de conventionele zilverhalogenide fotografie slecht te overtreffen zijn. Kwantitatief is de concurrentie eveneens zwak te noemen.

- d. Zaken als zilverterugwinning, hergebruik van verwerkingsbaden, enzovoorts zullen in toenemende mate belangstelling vragen en krijgen.

Samenvattend en concluderend kan gesteld worden dat de waterbeheerder geconfronteerd blijft met de fotografie als één der vervuilende elementen. Omvang en aard der vervuiling zal echter niet toenemen, maar juist afnemen.

foto 3. Ontwikkelmachine voor grafische films.



3. INVENTARISATIE VAN DE LOZINGEN

3.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk is gekonstateerd dat de processen die in de verschillende sectoren van de fotografische industrie uitgevoerd worden erg veel overeenkomst vertonen, hetgeen tot uiting komt in de aard van het te lozen afvalwater. Een belangrijk kenmerk hierin is het voorkomen van zilver, een edelmetaal dat bij andere bedrijfstakken niet of nauwelijks geloosd wordt.

Op verschillende manieren is getracht de emissie vanuit de bedrijfstak te inventariseren:

- via een enquête bij de waterbeheerders
- via opgave van het jaarlijks gebruik van grond- en hulpstoffen door de bedrijfstak
- via analyse van zilver in ongezuiverd rioolwater

Dat er uiteindelijk teruggegrepen moest worden naar analyses van zilver in het influent van rioolwaterzuiveringen geeft aan dat de eerste twee genoemde manieren, die het meest voor de hand liggen, niet tot het gewenste resultaat hebben geleid.

Vrijwel alle waterbeheerders hebben gereageerd op de enquête die eind 1982 door de subwerkgroep is gehouden. Uit beantwoording bleek dat de beheerders over weinig emissiegegevens van de bedrijfstak beschikken; de gegevens die vermeld worden zijn vooral afkomstig van de grotere lozers. Via het Centraal Bureau voor de Statistiek is getracht om gegevens te krijgen over de hoeveelheden lichtgevoelig materiaal, ontwikkelaar en fixeer die in Nederland per jaar gebruikt worden en het aantal bedrijven dat de bedrijfstak omvat. Aan de hand van deze gegevens zou dan getracht kunnen worden een beeld te krijgen van de hoeveelheid met het afvalwater geloosde stoffen.

Vanwege de door het CBS gehanteerde geheimhoudingscriteria is alleen informatie verstrekt over het aantal bedrijven dat onder de bedrijfstak valt.

3.2 Opbouw van de bedrijfstak

De subwerkgroep heeft de fotografische bedrijfstak onderverdeeld in 6 categorieën:

1. producenten van lichtgevoelige materialen;
2. de ontwikkellaboratoria + printshops;
3. de röntgenlaboratoria;
4. grafische bedrijven*;
5. overige bedrijven*;
6. verwerkers van fotografische afvalstoffen.

ad.3.

Onder deze categorie vallen ook de röntgenafdelingen van de ziekenhuizen e.d. en de instellingen voor de extramurale gezondheidszorg (tandartspraktijken, consultatiebureaus tuberculosebestrijding).

* Voor zover deze ook fotografische activiteiten ontplooiën.

ad.5.

Onder "overige bedrijven" wordt begrepen de fotohandel en fotopersbureaus met een eigen donkere kamer.

Op grond van de resultaten van de enquête onder de waterbeheerders, het rapport "vooronderzoek naar hoeveelheden en samenstelling van afvalstoffen uit de extramurale gezondheidszorg" (Lit. 6), het CUWVO-rapport "Grafische Industrie" (Lit. 8) en gegevens van het CBS, en het Ministerie van Volksgezondheid kan de volgende opbouw van de bedrijfstak worden gemaakt.

1. producenten van lichtgevoelige materialen	:	5
2. ontwikkellaboratoria + printshops		
		totaal: 500 à 1000,
		waaronder 50 grotere
		bedrijven.
3. röntgenlaboratoria	:	6300
ziekenhuizen		235
tandartsen (Lit. 7)		ca 6000
consultatiebureaus t.b.c. (Lit. 7)		60
röntgentechnologische diensten		10 à 20
4. fotografische laboratoria bij grafische bedrijven	:	3000
5. doka's overige bedrijven	:	3000
6. verwerkers fotografische afvalstoffen	:	7

In totaliteit bedraagt de omvang van de bedrijfstak circa 13.000 bedrijven.

Hierbij moet nog opgemerkt worden dat in Nederland nog ongeveer 200.000 hobbyisten over een eigen doka beschikken (Lit. 1).

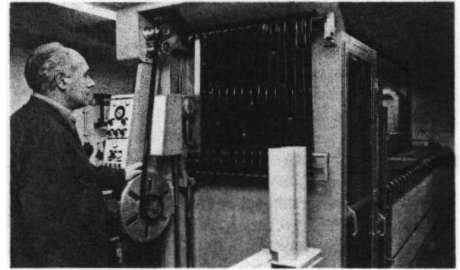


foto 4. Ontwikkelmachine voor kleurenomkeerfilms in een grote centrale.

3.3 Inventarisatie van de gebruikte stoffen

De aard van het afvalwater hangt voor een groot deel af van de grond- en hulpstoffen die in de bedrijfstak gebruikt worden om tot het beoogde produkt te komen. In bijlage A is een lijst opgenomen van stoffen die het meest gebruikt worden. Hierbij wordt ook de toepassing aangegeven alsmede enkele kenmerken die van belang zijn bij lozing op de riolering of oppervlaktewater. De in deze tabel verwerkte gegevens zijn voor het merendeel afkomstig uit een onderzoeksrapport dat in 1974 in de Verenigde Staten verschenen is. (Lit. 2) Daarnaast is er gebruik gemaakt van een stoffenlijst die door de EPI-CEFIC is opgesteld t.b.v. het opzetten van een etiketterings "code of practice".

Om een indruk te krijgen van de mate van schadelijkheid van de stoffen in het afvalwater is gekozen voor een classificatiesysteem. Er zal bij sanering moeten worden gestreefd naar het gebruik van stoffen met een zo laag mogelijk classificatiegetal.

3.4 Omvang van de emissie

3.4.1 Uitgangspunten

Om de omvang van de emissie vanuit de bedrijfstak te kunnen bepalen zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

- vrijwel alle bedrijven zijn aangesloten op een gemeentelijk rioolstelsel;
- nagenoeg al het zilver dat in rioolwater voorkomt is afkomstig van fotografische processen;
- met de emissie van zilver vindt, volgens een bepaalde verhouding, een emissie plaats van andere hulp- en grondstoffen.

Deze benaderingswijze is verre van ideaal te noemen, maar gezien de summere gegevens waarover beschikt kan worden is dit de enig realistische mogelijkheid gebleken.

3.4.2 Omvang zilveremissie

In het kader van het project "Meting van niet-zuurstofbindende en milieuvreemde stoffen in afvalwaterstromen, effluënten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen en regenwaterafvoeren" (RIZA-rapport 80-034) (Lit. 3) zijn er bij een aantal rioolstelsels bemonsteringen uitgevoerd.

Uit voornoemd rapport blijkt dat er per i.e. (BZV) gemiddeld 657 mg zilver per jaar op de onderzochte zuiveringsinstallaties wordt aangeboden. Op basis van 14 miljoen inwoners komt dit meer op een zilveremissie van ruim 9000 kg/jaar. Deel V van het jaarverslag over 1979 van de technische dienst van het Hoogheemraadschap van Rijnland (Lit. 4) geeft de analyseresultaten van zware metalen in zuiveringslib. Voor zilver bedraagt dit circa 30 mg/kg droge stof. Uitgaande van 50 gr.ds/i.e./dag komt dit neer op 7665 kg zilver in het zuiveringslib.

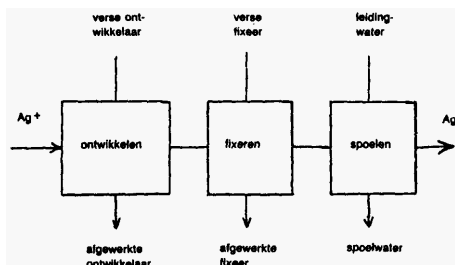
Bij een terughoudingspercentage van circa 70% in het slib komt dit neer op een totaal aanbod van 11.000 kg zilver per jaar.

Uit een afstudeeropdracht verricht door J.J. Odijs bij Kodak Nederland B.V. (Lit. 1) blijkt dat er een hoeveelheid van ca. 10.000 kg zilver niet teruggewonnen wordt.

Al met al mogen we met enige zekerheid stellen dat er jaarlijks circa 10.000 kg zilver met het afvalwater wordt geloosd.

3.4.3 Omvang emissie van ontwikkel- en fixeerstoffen.

Om de emissie van ontwikkel- en fixeerstoffen te kunnen relateren aan de hierboven berekende zilveremissie is een sterk vereenvoudigd model voor het afwerken van fotografisch materiaal opgesteld.



Over de hoeveelheden ontwikkel- en fixeerstoffen die jaarlijks worden geloosd zijn geen gegevens bekend.

Op basis van een theoretisch model is de hoeveelheid ontwikkel- en fixeervloeistof die als restvloeistof vrijkomt bij benadering vast te stellen.

Voor het ontwikkelen van 1 kg zilver is theoretisch 0,51 kg hydrochinon nodig. Het gebruikrendement van ontwikkelbaden wordt geschat op 10%.

Jaarlijks wordt ca.40 ton zilver op lichtgevoelig materiaal in bewerking genomen. Rekeninghoudend met een belichtingsoppervlak van 50% van het lichtgevoelige materiaal bedraagt de totale hoeveelheid benodigd hydrochinon ca.100 ton.

Ontwikkelaar heeft ongeveer de volgende samenstelling:

- 1-fenyl-3-pyrazolidon	1 g/l
- hydrochinon	6 g/l
- natriumsulfiet	30 g/l
- natriumcarbonaat	50 g/l
- kaliumbromide	2 g/l
- zilver	20-50 mg/l

Dit resulteert in een jaarlijkse emissie van:

1-fenyl-3-pyrazolidon	16 ton
hydrochinon	100 ton
natriumsulfiet	500 ton
natriumcarbonaat	830 ton
kaliumbromide	33 ton

Fixeeroplossing heeft bij afvoer gemiddeld de volgende samenstelling:

ammoniumthiosulfaat	140-170 g/l
natriumdisulfiet	15 g/l
azijnzuur/citroenzuur	10 g/l

De zilveremissie (ca.10 ton/jaar) komt voor rekening van de lozing van fixeer, al dan niet gedeeltelijk ontzilverd en het spoelwater na het fixeren.

Voor het oplossen van 1 kg zilverbromide (fixeren) is theoretisch nodig 1,58 kg ammoniumthiosulfaat; bij een gebruiksrendement van 10% is per kg zilver nodig 27,5 kg

ammoniumthiosulfaat.

Bij benadering worden dan, naast het zilver, de volgende hoeveelheden stoffen geloosd:

ammoniumthiosulfaat	: 275 ton
natriumdisulfiet	: 20 ton
azijnzuur/citroenzuur	: 13 ton
p.m. zilver	: 10 ton

Ter illustratie van het beeld van de zilveremissie zijn in bijlage C enige analysestaten van fotografische baden en spoelwater (afkomstig van ontwikkellaboratoria, ziekenhuizen) opgenomen.

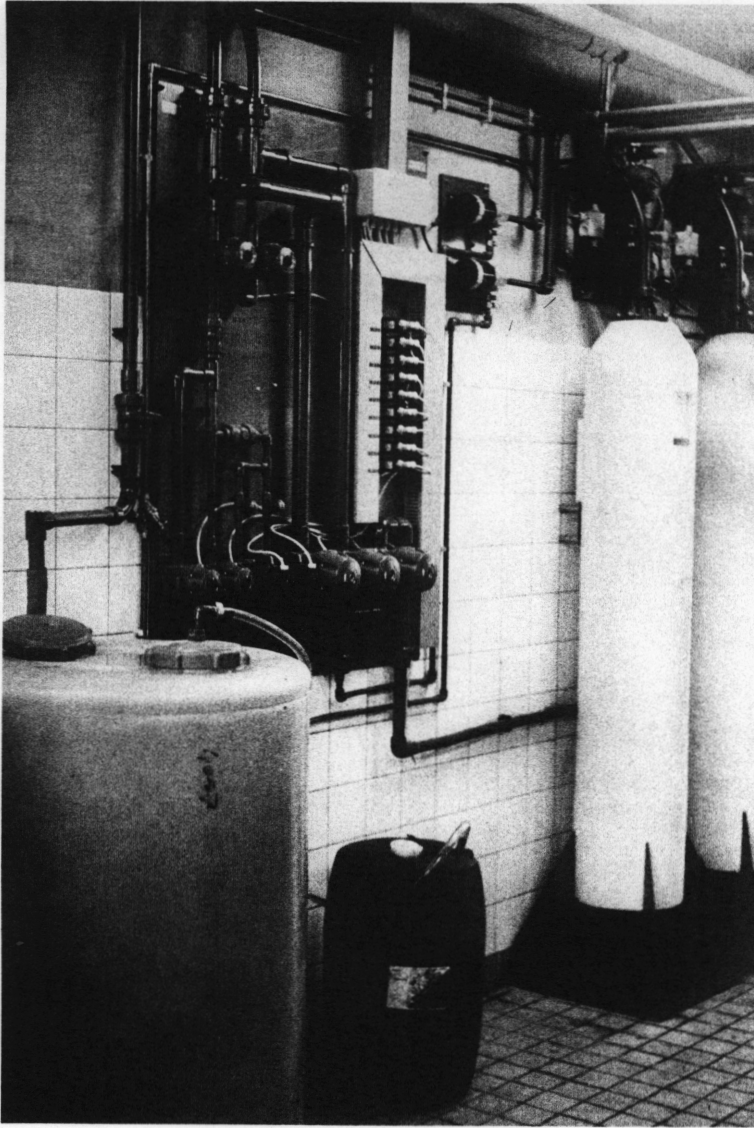


foto 5. Rejuveneren van kleurenontwikkelaar in een grote afwerkcentrale.

4. MOGELIJKHEDEN TOT BEPERKING VAN DE HOEEVEELHEID TE LOZEN AFVALSTOFFEN

4.1 Inleiding

Ten aanzien van de beperking van de emissies uit de fotografische bedrijfstak kan onderscheid gemaakt worden tussen beperking van emissies door behandeling van fotografische afvalbaden en de beperking van emissies door behandeling van het spoelwater.

Enerzijds door een toenemende schaarste aan zilver en de daarmee samenhangende zilverprijzen en anderzijds door een toenemende druk vanuit de milieuwetgeving om de emissie van schadelijke stoffen te beperken, is er de laatste jaren een versnelde ontwikkeling op gang gekomen om stoffen uit de diverse afvalstromen terug te winnen.

Het accent hierbij ligt door de hoge zilverprijzen in het bijzonder op de terugwinning van dit metaal, doch er is tevens een ontwikkeling in gang gezet om (bleek-)fixeer en ontwikkelaar zodanig op te werken dat hergebruik mogelijk is, zodat zowel het grondstoffenverbruik als de emissies beperkt worden.

Daarnaast bestaat de mogelijkheid om de behandeling van afvalbaden uit te besteden aan daarvoor speciaal ingerichte verwerkingsbedrijven.

Voor kleine hoeveelheden kan dit geschieden via door de gemeenten ingerichte depots voor de inzameling van klein chemisch afval.

Ten aanzien van de beperking van de emissies in het spoelwater zal door procesgeïntegreerde maatregelen (online-elektrolyse, spaar- en cascadespoeling) en/of door behandeling van het spoelwater het gewenste effect bereikt dienen te worden.

4.2 Behandeling van fotografische afvalbaden

4.2.1. Ontwikkelaar

In tegenstelling tot fixeer wordt ontwikkelaar nog in veel gevallen zonder behandeling geloosd. Hierbij kunnen in het bijzonder de lozingen van ontwikkelaar uit de grafische bedrijfstak, waar zo nu en dan cadmiumhoudende films worden gebruikt en de lozingen van kleurontwikkelaars door hun toxische eigenschappen aanleiding geven tot problemen. De ontwikkelstoffen, die in de zwart/wit fotografie worden gebruikt zoals hydrochinon en metol zijn betrekkelijk goed biologisch afbreekbaar doch in lichte mate toxisch.

Meer en meer wordt metol door 1-fenyl-3-pyrazolidon vervangen.

Omtrent de aquatoxische eigenschappen van deze stof is weinig bekend. Op basis van beperkt onderzoek (lit.2) blijkt dat de stof weliswaar minder toxisch is, doch biologisch slecht of niet afbreekbaar. Nader onderzoek hiernaar is geboden.

4.2.1.1 Behandeling van zwart/wit-ontwikkelaar

Tot op heden zijn er nog geen op praktisch schaal bruikbare technieken om uitgewerkte ontwikkelaars op te werken voor hergebruik. Alle behandelingstechnieken zijn er op gericht de schadelijkheid en de vervuilingswaarde van de badvloeistof te verminderen.

In sommige gevallen worden de ontwikkelbaden tezamen met de fixeer behandeld, bijv. met waterstofperoxide.

Hierbij worden zowel de ontwikkelstoffen als hydrochinon, metol en 1-fenyl-3-pyrazolidon als ook het thiosulfaat uit de fixeer, geoxideerd.

Hierdoor wordt tevens het complexgebonden zilver als een slecht oplosbaar mengsel van Ag_2O , $AgBr$ en Ag_2S neergeslagen. Het zilver is uit dit slib weer terug te winnen.

4.2.1.2 Behandeling van kleurontwikkelaar

In tegenstelling tot zwart/wit ontwikkelaar kan kleurontwikkelaar wel worden opgewerkt voor hergebruik. In een afzonderlijke arbeidsgang wordt door regenereren of rejueneren het gebruikte bad geschikt gemaakt om opnieuw gebruikt te kunnen worden (zie foto 5).

(De begrippen regenereren en rejueneren, waarover wel eens verwarring ontstaat, hebben in dit geval eenzelfde betekenis).

Hierbij wordt gebruik gemaakt van ionenwisselaars. Het opwerken gebeurt in 3 fasen.

1. Adsorptie van oxidatieproducten, tensiden en andere verontreinigingen door middel van een adsorptiehars.
2. Binden van het uit de emulsie vrijkomende bromide met behulp van een ionspecifiek hars.
3. Het op sterkte brengen van het bad ter compensering van chemicaliënverbruik en uitsleepverliezen.

Met een dergelijk systeem kan het gebruik van ontwikkelaar tot ca 40% worden gereduceerd.

Een dergelijk systeem wordt op grond van financiële en technische overwegingen alleen toegepast bij grote ontwikkellaboratoria.

De kleinere bedrijven zijn toch aangewezen op de verwerkers van afgewerkte fotobaden.

4.2.2 (Bleek-)fixeer

4.2.2.1 Behandeling van fixeer

De behandeling van het fixeer is voornamelijk gericht op ontzilving en hergebruik van het fixeer. Met betrekking tot de ontzilving kunnen een tweetal methoden onderscheiden worden namelijk ontzilving door:

- reductie,
- precipitatie.

De ontzilving door reductie is verder onder te verdelen in:

- electrolytische reductie
- cementatie (reductie door verdringing met een onedeler metaal)
- chemische reductie

4.2.2.2 Behandeling van bleekfixeer

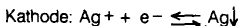
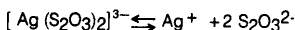
De behandeling van bleekfixeer is eveneens gericht op ontzilving en hergebruik ervan. De zilverterugwinning is moeilijker dan bij fixeerbaden omdat het bleekmiddel het zilver weer in oplossing tracht te brengen.

4.2.2.3 Electrolyse

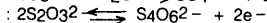
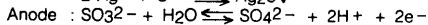
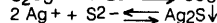
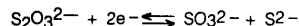
Electrolyse voor de zilverterugwinning wordt het meest toegepast.

De zilverhoudende vloeistof wordt door één of meer cellen geleid waarin zich een anode en een kathode bevinden; over deze elektroden wordt een gelijkspanning aangebracht.

Afhankelijk van de omstandigheden zoals pH, ionenactiviteiten, temperatuur, vinden er een aantal reacties plaats; de voornaamste zijn:



bij ongunstige condities zoals een te hoge stroomsterkte tevens:



Beweging van de badvloeistof ten opzichte van de elektroden bevordert de reactiesnelheid. Bij lage stroomdichtheden (0,1 A/dm²) is geen badbeweging nodig; het rendement, bij een zilvergehalte tussen 8 en 1 g/l, bedraagt dan bijna 100%; komt men onder de 1 g/l dan neemt het rendement zeer sterk af. Tevens is gebleken dat bij toenemend kathode oppervlak de neerslagsnelheid toeneemt en dat bij het onderbreken van de stroom een deel van het gevormde zilver weer in oplossing gaat.

De anode bestaat meestal uit grafiet; als kathodemateriaal neemt men vaak roestvast staal waarop het zilver zich dan afzet.

Toegepaste methodieken om de stofoverdracht te bevorderen zijn:

1. Het met hoge snelheid invoeren van vloeistof bij de kathode door middel van een pomp.
2. Roterende kathode (cilinder) of ronde plaat, waarbij de kathode regelmatig ontdaan moet worden van zilver.
3. Het fluidiseren van de kathode (bestaande uit kogeltjes) waarbij een groot kathode-oppervlak gekoppeld wordt aan een snelle vloeistofbeweging.

4.2.2.4 Cementatie

Bij cementatie wordt het zilver-ion in contact gebracht met een metaal dat minder edel is. Vaak wordt hiervoor staalwol gebruikt. Het zilver slaat dan neer op het ijzer, terwijl het ijzer in oplossing gaat.

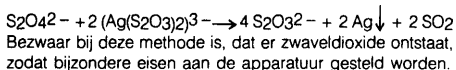
Deze methodiek is in het verleden veel toegepast (zogenoemde staalwolpatronen); er zijn echter nogal wat nadelen aan verbonden, te weten:

1. er ontstaat een vloeistof met een ander metaal-ion in oplossing, waardoor het fixeer door het uitgewisselde ijzer niet meer bruikbaar is;
2. het zilver komt vrij gehecht aan het ijzer (verzilverde pannenspons) of als slib (ijzer + zilver) op de bodem van de patroon, waarbij de spons wordt afgebroken;
3. alleen bij voldoende onderhoud en aandacht wordt een redelijke hoeveelheid zilver teruggehouden (een bijkomend probleem is dat bij het in oplossing gaan van ijzer er in het patroon kanalen gevormd worden waardoor het rendement ervan sterk afneemt).

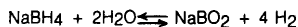
4.2.2.5. Chemische reductie

Voor het neerslaan van zilver en andere metalen door chemische reductie zijn twee reductiemiddelen in gebruik namelijk natriumdithioniet (Na₂S₂O₄) en natriumboorhydride (NaBH₄).

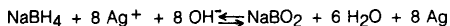
Het natriumdithioniet wordt als geconcentreerde waterige oplossing toegevoegd waarbij de reactie als volgt verloopt:



Het natriumboorhydride wordt in een alkalische oplossing toegevoegd nadat het te behandelen bad op pH 6 is gebracht. In zuur milieu wordt het NaBH₄ namelijk direct gehydrolyseerd; hierbij ontstaat waterstofgas hetgeen explosierisico's kan inhouden!



De reductie met natriumboorhydride verloopt als volgt:



De reactie met natriumboorhydride verloopt snel. Het gevormde metallische zilver bezinkt, zowel bij de dithioniet als bij de boorhydridemethode, snel, zodat het goed van het bovenstaande water is af te scheiden door decanteren of filteren. Eventueel kan door toevoeging van flocculatiemiddelen het effect verbeterd worden.

Het zilvergehalte in het filtraat of decantaat kan met de boorhydridemethode teruggebracht worden tot 0,1 mg/l. Als bezwaar bij de toepassing van boorhydride geldt, dat borium en de verbindingen hiervan als grijze lijststoffen zijn aangemerkt. In hoeverre de grijze lijststof benadering ook geldt voor het natriumboorhydride en het tijdens de reactie gevormde natriummetaboraat (NaBO_2) is niet duidelijk.

De apparatuur waarin de reductie kan worden uitgevoerd is betrekkelijk eenvoudig; er behoeven geen hoge eisen aan corrosiebestendigheid e.d. gesteld te worden.

4.2.2.6 Verwijdering van zilver door middel van precipitatie

Verwijdering van zilver uit fotografische baden is mogelijk door precipitatie met trimercapto-triazine of met sulfide.

Deze stoffen vormen in water slecht oplosbare verbindingen, die door sedimentatie of door filtratie uit de baden zijn te verwijderen. Ook het complexgebonden zilver en cadmium worden op deze wijze in voldoende mate verwijderd.

Trimercapto-s-triazine

Trimercapto-s-triazine (TMT) heeft overeenkomstige eigenschappen. Ook met TMT worden restconcentraties bereikt van 0,2 mg/l. Bij sterke complexvormers zoals EDTA kan het noodzakelijk zijn een ijzer (III)-zout toe te voegen, waardoor het zilver- of cadmiumcomplex wordt omgezet in het ijzer-EDTA-complex.

Precipitatie vindt plaats in een pH-traject tussen 7 en 10. Het eindpunt van de reactie kan potentiometrisch vastgesteld worden.

Toevoeging van polyelectrolyten geeft eventueel in combinatie met ijzer- of aluminiumzouten een goed bezinkbaar en filterbaar slib.

TMT is niet of nauwelijks toxisch.

De LC voor goudvissen (Deutsches Einheits Verfahren L15) bedraagt 1500 mg/l.

De biologische afbreekbaarheid is slecht. $\text{BZV}_5 = 10 \text{ mg/l}$ en de $\text{CZV} = 1420 \text{ mg/l}$.

Sulfide

Het sulfide-ion vormt zowel met zilver als met cadmium zeer slecht oplosbare verbindingen.

Ondanks de slechte oplosbaarheid van het zilver- en cadmiumsulfide heeft toepassing van sulfide bezwaren, te weten:

- zilver- en cadmiumsulfiden vormen vaak een colloïdaal en daardoor slecht filterbaar neerslag.
- door de lage reukdrempel treden makkelijk stankbezwaren op, zodat speciale eisen aan de apparatuur gesteld dienen te worden.
- natriumsulfide en zwavelwaterstof zijn toxisch. De overmaat dient zowel uit het water als uit de lucht verwijderd te worden.
- $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$: LC₅₀ 24 hr. Daphnia Magna 7,1 mg/l
- Na_2S : accuut goudvis 25 mg/l
- zwavelwaterstof is corrosief voor materialen in de omgeving.
- omdat Na_2S gevaarlijk is voor lichtgevoelig materiaal dient in een fotografisch bedrijf het gebruik vermeden te worden.

De behandelingsapparatuur voor de precipitatie van zilver bestaat uit een flocculatuurrimte met doseerinstallatie voor zuur, loog, precipitatiemiddel, flocculatiehulpmiddelen en apparatuur voor pH en redoxmeting- en regeling.

Afhankelijk of het proces batchgewijs of continu wordt uitgevoerd, is de sedimentatieruimte voor het slib gecombineerd met de flocculatuurrimte, of is een afzonderlijke sedimentatieruimte aanwezig. Het behandelde afvalwater kan na afscheiding van het slib geloosd worden.

Het ingedikte slib wordt tenslotte in een filterpers ontwaterd tot een koek met een drogestofgehalte van 30 à 40%.

4.2.3 Reinigingsbaden

Door vorming van afzettingen op wanden van baden en de met de badvloeistoffen en het spoelwater in aanraking komende machine-onderdelen is het noodzakelijk de apparatuur periodiek te reinigen.

De afzettingen bestaan uit agentia en reactieproducten uit de baden, uit films en papier en hardheidvormers uit het spoelwater.

Veelal worden voor de reiniging zwavelzuur-dichromaatmengsels gebruikt. Afhankelijk van de afzettingen ook wel thioureum of ijzer(III)EDTA.

Bij de inventarisatie van de lozingen is de emissie van schoonmaakmiddelen die vrijkomen ten gevolge van het reinigen niet meegenomen omdat er onvoldoende inzicht is in het gebruik van deze middelen.

In het bijzonder indien het zwavelzuur-dichromaatmengsel wordt gebruikt zal lozing van de badvloeistof niet zijn toegestaan.

De vloeistof zal opgevangen en afgevoerd dienen te worden naar een verwerkingsbedrijf. Lozing van de andere reinigingsvloeistoffen is, mits in beperkte mate en mits de gehalten aan zilver en cadmium beneden de gestelde normen blijven, toelaatbaar.

Ten aanzien van thioureum zij nog opgemerkt dat deze stof een sterk remmende werking op de nitrificatie bij de biologische zuivering veroorzaakt.

Metaal	Oplosbaarheidsproduct	S
Zilver	$\text{S Ag}_2\text{S} = 7 \times 10^{-50}$	
Cadmium	$\text{S CdS} = 1 \times 10^{-28}$	

4.3 Beperking emissie bij het verwerken van fotografische afvalbaden

Ons land kent op dit moment 7 bedrijven die op grond van de WCA fotografische afvalvloeistoffen mogen inzamelen en verwerken.

Oorspronkelijk waren de activiteiten van de meeste van deze bedrijven gericht op het terugwinnen van zilver uit afgewerkte fixeerbaden; met het toenemen van de milieu-eisen (met name op grond van de WVO) werd het aanbod van afvalvloeistoffen vanuit de grafische en fotografische industrie meer gevarieerd en de aandrang om zilverhoudende vloeistoffen centraal (lees: beter gecontroleerd) te verwerken groter.

Globaal kan het aanbod vanuit de fotografische bedrijfstak als volgt worden samengevat:

- fixeerbaden
- gedeeltelijk ontzilverde fixeerbaden
- zwart/wit-ontwikkelbaden
- kleurontwikkelbaden
- mengsels van fixeer- en ontwikkelbaden
- andere af te voeren badvloeistoffen (bijv. stopbaden, reinigingsbaden)

De grootste hoeveelheid zilver wordt teruggewonnen door middel van elektrolyse (zie 4.2.2.3). Door het voorkomen van te hoge restgehalten zilver en de eventuele aanwezigheid van cadmium is verdere behandeling noodzakelijk alvorens tot lozing van de resterende vloeistoffen mag worden overgegaan. Deze nabehandeling bestaat over het algemeen uit precipitatie (bijv. met sulfides) en filtratie (zie 4.2.2.6).

Ook is er een trend waarneembaar dat afvalvloeistoffen met een laag zilveragehalte (zwart/wit-ontwikkelaar, kleurontwikkelaar, elektrolytisch ontzilverde fixeer) niet ter plaatse worden (na)behandeld maar bijv. ter verbranding naar de AVR worden afgevoerd.

Achtergronden hierbij zijn de hoge kosten van de fysisch-chemische nabehandeling, de toxische eigenschappen van sommige vloeistoffen en de hoge heffingen op het te lozen effluent.

4.4 Vermindering van de emissies in het spoelwater

4.4.1 Inleiding

Bij de vermindering van de emissies in het spoelwater kan onderscheid gemaakt worden tussen de procesgeïntegreerde maatregelen en behandeling van het spoelwater zelf.

Uit mondeling verkregen informatie is gebleken dat na analyse van een groot aantal monsters het zilveragehalte in het afvalwater van fotografische ontwikkelmachines gemiddeld 5 mg/l bedraagt (variërend van 1 tot 65 mg/l).

Van de onderzochte monsters bleek 90% een zilveragehalte >1 mg/l te hebben.

4.4.2 Procesgeïntegreerde maatregelen

Tot de procesgeïntegreerde maatregelen kunnen gerekend worden:.

- vermindering baduitsleep
- toepassing standspoelbaden en cascadespoeling
- online-electrolyse van het fixeerbad.

4.4.2.1 Vermindering baduitsleep en toepassing bijzondere spoeltechnieken

Het waterverbruik bij het verwerken van fotografisch materiaal komt voor meer dan 60% voor rekening van het spoelwater. Doel van het spoelen is om het behandelde materiaal te ontdoen van proceschemicaliën en de volgende procesbaden niet met vreemde stoffen te verontreinigen. Hierdoor ontstaat een afvalwaterstroom die dezelfde stoffen bevat als de procesbaden, alleen in geringere concentraties. Getracht moet worden om de emissie van afvalstoffen met deze stroom en het debiet ervan zoveel mogelijk te beperken. Dit kan op twee manieren gerealiseerd worden:

- beperking van het spoelwaterverbruik door het toepassen van bepaalde spoeltechnieken;
- beperking van de uitsleep uit de procesbaden.

In het algemeen wordt bij spoelprocessen de verontreiniging veroorzaakt door de oversleep van chemicaliën die zich in de emulsie- en de vloeistoflaag op het behandelde materiaal bevinden.

Bij het spoelen van fotografische emulsie treedt tevens oversleep op omdat deze emulsie chemicaliën opneemt en in het spoelstadium weer afstaat (Lit. 5).

In de behandelbaden zwelt de gelatine-laag waarbij absorptie van chemicaliën optreedt. De mate van zwelling wordt beïnvloed door het type emulsie, de temperatuur en pH van het water, de dikte van de laag en de hoeveelheid opgeloste zouten. In de opgezwollen laag vinden de gewenste chemische reacties plaats en vervolgens vindt onder invloed van diffusie en vervolgens van ionenwisseling verwijdering van de chemicaliën plaats.

Omdat te veel achtergebleven thiosulfaat nadelig kan zijn voor de houdbaarheid van het fotografische beeld is in dit opzicht het spoelproces na het fixeren erg belangrijk. In de normbladen ISO 4331 en 4332 worden hiertoe maximum restgehalten aan thiosulfaat opgegeven, waarbij aanbevolen wordt om een film gedurende 15 minuten te spoelen in stromend water (temp. 20 °C). Door het o.a. toepassen van sproeispoeling en een hogere watertemperatuur (bijv. 35 °C) kan de spoeltijd verkort worden, d.w.z. minder waterverbruik per eenheid te verwerken materiaal.

Toepassing van cascadespoeling geeft een veel efficiënter gebruik van het spoelwater waardoor eveneens bespaard kan worden op het spoelwaterverbruik.

De in het begin van deze paragraaf genoemde oversleep via de aanhangende vloeistof kan beperkt worden door toepassing van afstrijkers. Met deze betrekkelijk eenvoudige maatregel kan het merendeel van de oversleep worden tegengehouden en teruggevoerd worden naar het procesbad. Hierbij worden in het algemeen stroken van zacht materiaal tegen beide zijden van het doorgevoerde materiaal aangebracht. Ook kunnen luchtmissen of aangedreven rollen met absorberend materiaal gebruikt worden. Omdat dan de concentraties in het vervolgspeelbad zullen dalen kan bovendien de hoeveelheid speelwater verminderd worden (circa 50%).

4.4.2.2. On-line-electrolyse van het fixeerbad

On-line-electrolyse van het fixeerbad heeft enerzijds tot doel de levensduur van het fixeerbad te verlengen, waardoor een besparing van het chemicaliënverbruik wordt bereikt, anderzijds wordt door een continue lage zilverspiegel in het fixeerbad de uitsleep van de hoeveelheid zilver naar het speelwater beperkt.

Het is mogelijk de electrolyseapparatuur toe te voegen aan de bestaande procesapparatuur. Er zijn echter ook al leveranciers, die de apparatuur reeds ingebouwd hebben in de ontwikkelmachines.

Doordat met dit systeem de zilverconcentratie in het fixeerbad op een niveau van 1...2 g/l gehouden wordt (lager is niet mogelijk door de kans op sulfidevorming bij verdergaande electrolyse), zal ook het zilveragehalte in het speelwater laag blijven. Zilverconcentraties van 1 mg/l bij normaal speelwaterverbruik zijn nu haalbaar. Het fixeerverbruik kan in sommige toepassingen op deze wijze teruggebracht worden tot de helft à een derde, waardoor een dergelijk systeem zich snel laat terugbetalen.

Ondanks regeneratie of rejuvenatie van de fixeer door toevoeging van ammoniumthiosulfaat en recirculatie van de fixeer zal, om een bruikbare kwaliteit te behouden, een deel van de fixeer uit het systeem verwijderd moeten worden en aangevuld met verse fixeer. Dit laatste vindt soms plaats via een zogenaamde secundaire electrolyse-eenheid voor zilverterugwinning (zie 4.2.2.3).

Samenvattend kunnen voor dit systeem de volgende voordelen vermeld worden:

1. Vermindering van zilver in het speelwater.
2. Vermindering van het fixeerverbruik.
3. De transport en verwerkingskosten nemen af.
4. De opslagcapaciteit voor uitgewerkte en ontzilverde fixeer kan aanmerkelijk beperkt worden.

Als nadeel kan vermeld worden, dat de afgewerkte fixeerstoffen alleen nog tegen betrekkelijk hoge kosten tot fl. 1,- per liter afgezet kunnen worden.

4.4.3 Behandeling van het speelwater

4.4.3.1 Inleiding

De enige methode om het zilveragehalte in het speelwater en in het bijzonder de zilvervracht te verminderen die momenteel in een beperkt aantal gevallen op praktischschaal wordt toegepast, is ionenuitwisseling.

Andere methoden, zoals omgekeerde osmose en electrolyse, zijn voor wat betreft de toepassing in de fotografische bedrijfstak nog in een experimenteel stadium.

Men dient er rekening mee te houden dat deze zilverterugwinning economisch gezien niet lonend is, integendeel, deze kost geld. Als algemene regel kan men aanhouden dat het terugbrengen van zilverconcentraties in afvalbaden en -water tot circa 100 à 10 mg/l lonend zijn, daaronder zijn de kosten hoger dan de baten.

4.4.3.2 Ionenuitwisseling

Bij ionenuitwisseling wordt het speelwater door een kolom met een ionenuitwisselingshars geleid.

Aangezien het zilver in het speelwater in de vorm van het thiosulfaatcomplex aanwezig is [$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$], wordt een anionhars toegepast. Het zilver wordt bij de methode vrijwel kwantitatief teruggewonnen, waarbij het zilveragehalte in het effluent van de installatie wordt teruggebracht tot minder dan 1 mg/l. Bovendien zijn bij ionenuitwisseling hoge volumestromen mogelijk. De uitwisselingscapaciteit van de hars is echter betrekkelijk gering in vergelijking met die van het staalwolfilter, welke ca 10 maal zo groot is.

Deze eigenschappen maken de ionenuitwisselaar in het bijzonder geschikt voor de behandeling van grote hoeveelheden speelwater met een betrekkelijk lage zilverconcentratie.

Problemen die zich bij ionenwisseling kunnen voordoen zijn:

- het verstopen van de harskolom als gevolg van aangroei van gelatine en bacteriën in het speelwater (ionenwisseling zal derhalve gepaard moeten gaan met een goede voorfiltratie);
- het vrijkomen van H_2S ;
- de vorming van colloïdaal Ag_2S .

Het regeneraat van de hars bevat circa 2 gram zilver per liter zodat terugwinning van zilver hieruit zeker aantrekkelijk is. Indien reeds electrolyse-apparatuur aanwezig is, kan de ontzilvering hierin plaatsvinden. Als regeneratiemiddel kan hiervoor dan ontzilverde fixeer gebruikt worden.

Bij continu bedrijf zal de apparatuur dan in tweevoud uitgevoerd dienen te worden, zodat bij bedrijf van de ene kolom, de andere geregenereerd kan worden.

Bij kleinere installaties bestaat ook de mogelijkheid het zilver terug te winnen door verbranding van de hars.

4.4.3.3 IJzerpatronen

Ook met ijzerpatronen is het mogelijk de zilverconcentratie in het speelwater verder terug te brengen. Nadelen aan ijzerpatronen:

1. Er wordt ijzer in het speelwater gebracht.
2. Er treedt gemakkelijk kanaalvorming op, waardoor de effectiviteit van de patronen afneemt (zie ook 4.2.2.4).

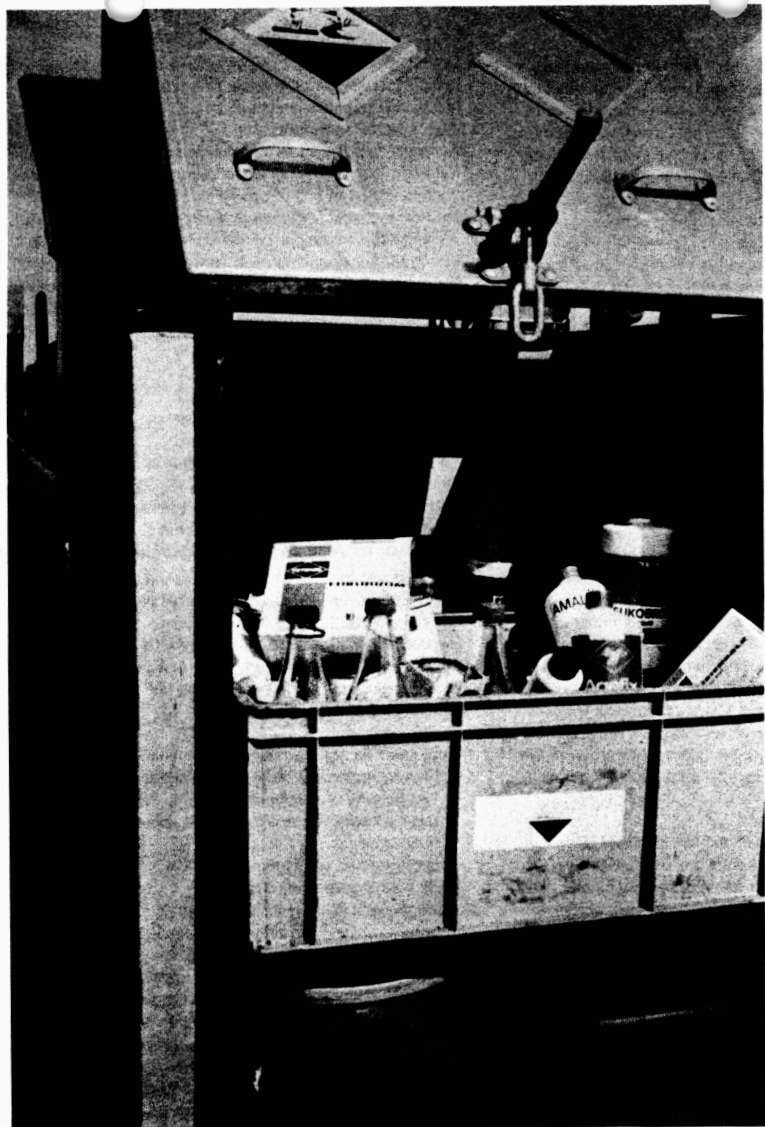


foto 6. Gemeentelijk inzamel depôt voor chemische afval.

5. HET VERGUNNINGENBELEID TERZAKE VAN LOZINGEN UIT DE FOTOGRAFISCHE BEDRIJFSTAK

5.1 Wettelijk kader

Bij een beschouwing over het vergunningenbeleid is het van belang aan te geven binnen welk wettelijk kader de vergunningverlening plaatsvindt.

Artikel 1 van de Wet verontreiniging oppervlaktewateren maakt een onderscheid in directe lozingen met behulp van een werk in het oppervlaktewater -lid 1. en in indirecte lozingen in het oppervlaktewater met behulp van een werk dat op een ander werk is aangesloten -lid 2.

Voor directe lozingen met behulp van een werk in het oppervlaktewater is het vergunningvereiste in het kader van de WVO van toepassing. Voor een indirecte lozing geldt een uitzonderingsbepaling op het vergunningvereiste op grond van de WVO mits de door de beheerder van het werk waarop de lozing plaatsvindt, gestelde voorschriften worden nageleefd. In de meeste gevallen zal derhalve de gemeente als beheerder van de riolering deze voorschriften stellen. Voor aangevoerde categorieën bedrijven geldt echter deze uitzonderings situatie niet en blijft het vergunningvereiste op grond van de WVO van toepassing.

Gemeentelijke lozingsverordening.

De meeste lozingen van fotografische bedrijven vinden plaats in de gemeentelijke riolering. De bevoegdheid tot het verlenen, wijzigen of intrekken van een vergunning berust bij de gemeenten. Deze vergunningverlening die meestal zal zijn gebaseerd op een gemeentelijke lozingsverordening, verkeert nog in een beginstadium. De in de verleende gemeentelijke vergunningen gestelde voorschriften hebben niet uitsluitend betrekking op de bescherming van de gemeentelijke werken maar bevatten veelal tevens voorschriften in het belang van de waterkwaliteit en de rioolzuiveringsinstallatie.

Wet verontreiniging oppervlaktewateren

Slechts een gering aantal lozingen door de fotografische bedrijven vindt rechtstreeks in het oppervlaktewater plaats. Op deze lozingen is het regime van de WVO van toepassing. De in de WVO lozingsvergunning opgenomen voorschriften mogen uitsluitend worden gesteld in het belang van de waterkwaliteit (art.1 lid 5).

Bij de meeste van deze directe lozingen zal het gaan om lozingen die reeds van voor de inwerkingtreding van de WVO plaatsvonden en die, zolang geen belangrijke wijziging is gekomen in de afvalwatersituatie, worden geacht te geschieden op basis van de in artikel 31 van de WVO vastgestelde overgangsbepaling.

Voortvloeiende uit internationale afspraken is op 24 juni 1981 de WVO gewijzigd. Op grond van wijziging van artikel 1 lid 2 worden bepaalde bij Algemene Maatregel van Bestuur aangewezen indirecte lozingen aan een WVO-vergunning gebonden, waardoor met een aansluitvergunning of een lo-

zingsvergunning van de gemeente niet langer kan worden volstaan.

Tevens is bij genoemde wetswijziging aan artikel 31 een nieuw vierde lid toegevoegd, dat bepaalt dat de in het derde lid van dat artikel bedoelde "fictieve", d.w.z. niet schriftelijk vastgelegde, vergunningen voor wat betreft de hiervoor bedoelde lozingen binnen een jaar na plaatsing van het desbetreffende besluit in het Staatsblad verlopen, tenzij binnen dat jaar een vergunning is aangevraagd. In dit geval blijft de "fictieve" vergunning nog gedurende een jaar na het onherroepelijk worden van de beschikking op die aanvraag van kracht.

De aanwijzing bij Algemene Maatregel van Bestuur zal gefaseerd geschieden. In eerste fase (AMVB d.d. 4 november 1983, no. 577) zijn uit de fotografische bedrijfstak, althans zoals dat in dit rapport omschreven is, alleen de producenten van fotografische materialen en de bedrijven die fotografische afvalstoffen opslaan, behandelen of verwerken opgenomen. De rest zal aangewezen worden in de tweede fase.

Afhankelijk van de aanwijzing bij Algemene Maatregel van Bestuur zal het historisch lozingsrecht voor de fotografische bedrijven dus op een verschillend tijdstip aflopen.

In de meeste gevallen zullen de uitgangspunten bij de WVO-vergunningverlening voor indirecte lozingen tot zodanige maatregelen en voorschriften leiden dat daarmee tevens de belangen m.b.t. de gemeentelijke rioleringswerken zijn gediend. Dat neemt niet weg dat de gemeenten op grond van hun autonome bevoegdheid tevens een op de gemeentelijke belangen gerichte vergunning zullen verlenen.

In het kader van deregulering en vereenvoudiging van regelgeving zou een dergelijke situatie moeten worden voorkomen. Daartoe kan een bijdrage worden geleverd door bij wet vastgelegde algemene lozingsregels voor daarvoor in aanmerking komende groepen van bedrijven. Gezien de eenduidigheid in de afvalwaterproblematiek van grote aantallen soortgelijke fotografische bedrijfsactiviteiten zoals tandartsen, printshops, fotohandelaren e.d. biedt een dergelijke algemene regelgeving voor deze bedrijfsgroepen goede mogelijkheden.

Een nadere studie op dit punt en eventuele effectuering daarvan is op korte termijn wenselijk in het licht van de 2^e fase van aanwijzing van categoriebedrijven.

5.2 Vergunningenbeleid: Algemeen

In bijlage B "Beleid ten aanzien van lozingen" is m.b.t. alle lozingen gesteld dat ongeacht de stofsoort van de verontreiniging in beginsel deze door interne bedrijfsvoering zoveel mogelijk moet worden beperkt. Een verdere inspanning tot vermindering van de verontreiniging is afhankelijk van de geaardheid van de stoffen. Voor zwarte lijststoffen zal de sanering dienen te geschieden door toepassing van de beste

bestaande technieken, terwijl voor de overige stoffen een saneringsaanpak volgens de best uitvoerbare technieken dient te worden gevolgd. Voor nieuwe lozingen van zwarte lijststoffen geldt primair dat deze dienen te worden voorkomen. Indien bij toepassing van de beste bestaande of uitvoerbare techniek de lozing uit het oogpunt van de na te streven oppervlaktewaliteitsdoelstelling daartoe aanleiding geeft, zullen evenwel strengere eisen moeten worden gesteld. Deze algemene principes vormen de basis voor het te voeren vergunningbeleid.

Aanvankelijk bestond er bij de waterkwaliteitsbeheerders weinig duidelijkheid m.b.t. de mogelijke aan de vergunning te verbinden voorschriften. Om hieraan tegemoet te komen heeft de Unie van Waterschappen in 1974 een aantal voorlopige richtlijnen aanbevolen ten aanzien van de toelaatbare concentraties aan zware metalen, cyanide en sulfaat in afvalwater afkomstig van de oppervlaktebehandeling van metalen, fotografische industrie, chemische industrie, laboratoria enz. In onderstaande tabel zijn deze voorlopige richtlijnen aangegeven.

Daarbij dient te worden bedacht dat deze concentraties gelden zonder toevoeging van al dan niet verontreinigd verdunningswater. In de lozingsvergunning zullen de richtwaarden worden omgerekend in gewichtseenheden per etmaal, hetzij door opnemng van de richtwaarden in de vergunning bij een eveneens vast te leggen maximaal toelaatbare hoeveelheid te lozen water, hetzij door het noemen van maximaal toelaatbare hoeveelheden te lozen metaal per etmaal (zgn. vrachties).

Daarnaast verdient het aanbeveling, ter vereenvoudiging van de vergunningkontrolle, om een maximaal toegelaten concentratie in enig steekmonster van de beschouwde stoffen vast te leggen.

Geadviseerd werd hiervoor het dubbele van de in de richtlijn genoemde waarden te hanteren.

Bestanddeel	mg/l
cadmium	0,1
chrom (totaal)	2
cyanide (door chloor afbreekbaar)	1
koper	1
lood	3
nikkel	3
zilver	1
zink	3

Opmerkingen

1. Bij lozing op de riolering is het gebruikelijk om voor sulfaat een grenswaarde van 300 tot 400 mg te hanteren.
2. Bij lozing op oppervlaktewater kan het nodig zijn beperkingen op te leggen aan het ijzergehalte van het te lozen

water. Een grenswaarde van 2 mg/l is met behulp van een ontijzeringsinstallatie bereikbaar.

De in de tabel genoemde richtwaarden gelden in principe zowel voor lozing op oppervlaktewater als voor lozing op centrale rioelstelsels. Ze zijn bedoeld als beleidsinstrument voor de vergunning verlenende instanties, terwijl de bedrijven de te nemen maatregelen er op kunnen baseren. De vermelde richtwaarden kunnen in de meeste gevallen worden bereikt door het langs chemische weg neerslaan van de te verwijderen stoffen (precipitatiemethode). Voor de zwarte lijst stof cadmium is echter een lagere waarde opgenomen.

Voor de lozing van toxische, persistente en bioaccumulatieve stoffen zijn geen richtlijnen opgesteld. In vele vergunningen wordt echter het voorschrift opgenomen dat het verboden is dit soort stoffen te lozen in voor het aquatisch milieu schadelijke concentraties, zonder dat hiervoor concrete lozingeisen zijn opgenomen.

5.3 Specifiek vergunningbeleid m.b.t. fotografische bedrijven

5.3.1 Inleiding

In de fotografische bedrijfstak wordt een groot scala aan stoffen gebruikt en geloosd.

In bijlage A is een lijst van de meest voorkomende stoffen en de toepassing hiervan opgenomen.

Zoals in het voorgaande is weergegeven zal ongeacht de stofsoort in beginsel de verontreiniging zoveel mogelijk moeten worden beperkt. Voor de bedrijven uit de fotografische bedrijfstak betekent dit primair, dat de proceskeuze en de interne bedrijfsvoering hierop zoveel mogelijk moet worden afgestemd door toepassing van schone technologieën. Voorbeeld hiervan zijn de zilverterugwinningstechnieken en de vervanging van cadmium in films. Voorts zal toepassing van proces-geïntegreerde maatregelen, zowel bij de producenten van fotografische materialen en chemicaliën als bij de gebruikers hiervan een aanzienlijke vermindering van de emissies tot gevolg hebben.

Ook verkleining van het noodzakelijke filmoppervlak door gebruik van microfilms en pocketcamera's, zal het chemicaliënverbruik bij het ontwikkelen en dus ook de emissie beperken. Tenslotte zal de elektronische beeldopslag een aanzienlijke bijdrage kunnen leveren aan de beperking van de emissies uit die bedrijfstak.

5.3.2 Zwarte lijststoffen

Tot op heden is van de stoffen uit genoemde bijlage A alleen het cadmium als zwarte lijststof aangewezen. Gelet op de hiervoor vermelde beleidsuitgangspunten zal de lozing van cadmium in beginsel beëindigd moeten worden. De meest geëigende weg is toepassing van cadmiumvrije films. Inmid-

dels zijn de meeste leveranciers overgegaan op de productie hiervan.

Deze films bezitten de voor cadmiumhoudende films specifieke eigenschappen, zodat vervanging gelet hierop niet op bezwaren hoeft te stuiten.

Op grond van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen worden er momenteel wettelijke maatregelen voorbereid om tot een verbod van het gebruik van cadmiumhoudende films te komen.

5.3.3 Overige stoffen

De overige stoffen, zoals de zware metalen zilver en chroom, de bestanddelen van de kleur- en zwart/wit ontwikkel- en fixeerstoffen zijn alle in meerdere of mindere mate toxisch, in meerdere of mindere mate persistent en veelal in staat te accumuleren in sediment en organismen. De in bijlage A per voorkomende stof opgenomen classificatie voor toxiciteit en biologische afbreekbaarheid geeft hierover een gedetailleerd beeld. De sanering van de lozing met deze stoffen zal in ieder geval met behulp van de best uitvoerbare techniek dienen plaats te vinden. In dit kader zal voor de fotografische bedrijven met een beperkte productieomvang het accent liggen op een volledige opvang van ontwikkel- en fixeerbaden, beperking van de uitsleepverliezen, hergebruik van fixeer en zo mogelijk ook ontwikkelaar.

Bedrijven met een grote productie-omvang (enkele grote ontwikkelcentrales/laboratoria e.d.) zullen ofwel zelf hun fotografische baden behandelen, danwel deze opvangen en afvoeren naar verwerkingsbedrijven. Naast de maatregelen tot beperking van de uitsleepverliezen zal, in bijzonder bij grotere bedrijven, afhankelijk van de procesgeïntegreerde maatregelen en de omvang van de spoelwaterlozing, het spoelwater behandeld moeten worden (zie 4.4.3).

Voor de laboratoria en de producenten van fotografische materialen en chemicaliën en de verwerkers van fotografische afvalstoffen geldt in het algemeen dat de in hoofdstuk 4 besproken methoden als best uitvoerbare technieken beschouwd kunnen worden. Indien de basisinspanning op grond van de best uitvoerbare technieken niet leidt tot de gewenste oppervlaktewaterkwaliteit zullen strengere eisen moeten worden gesteld.

Uit de hiervoor reeds vermelde classificatie voor toxiciteit en biologische afbreekbaarheid blijkt dat de bestanddelen die voorkomen in zwart/wit ontwikkelaar minder ongunstig zijn dan bestanddelen van b.v. kleurontwikkelaar. Zolang echter nog geen absolute zekerheid bestaat over het niet meer voorkomen van het in filmmateriaal toegepaste cadmium kunnen resten zwart/wit ontwikkelaar resten van dit cadmium bevatten. Ook kunnen geregenereerde zwart/wit-ontwikkelaars meerdere milligrammen zilver bevatten. Afvoer van alle resten ontwikkelaar naar speciale verwerkingsbedrijven zal dan ook de meeste zekerheid bieden dat ook de cadmium- en zilveremissie zoveel als mogelijk kan worden voorkomen. Tevens zal, vanwege de zeer hoge zuurstofvraag van resten ontwikkelaar en het in toenemende mate in enkele ontwikkelaars toegepaste mogelijk persistente 1-fenyl-3-pyrazolidon afvoer naar een verwerkingsbedrijf in de meeste gevallen als best uitvoerbare techniek kunnen worden beschouwd mede gelet op het feit dat reeds in de organisatie van zo'n afvoersysteem is voorzien.

Zwart/wit ontwikkelaar vormt hier geen uitzondering op. Tenslotte zal daarmee een essentiële bijdrage worden gegeven aan een effectieve controle op de lozingsvoorschriften alsmede aan eenduidigheid van handelen met afvalstoffen binnen het bedrijf.

6. FINANCIËLE GEVOLGEN VAN DE TE NEMEN MAATREGELN

6.1 Inleiding

De in hoofdstuk 4 besproken maatregelen kunnen globaal worden ingedeeld in 3 categorieën.

1. Algemene maatregelen. Daartoe kunnen worden gerekend verbeteringen in de feitelijke procesvoering en het toepassen van milieuvriendelijker technieken en hulpstoffen. Daarnaast kunnen hieronder aanpassingen van het rioelstelsel en het aanbrengen van controlevoorzieningen worden begrepen.
2. Zuiveringsinstallaties gericht op het verminderen van schadelijke stoffen in het afvalwater. Tot deze maatregelen behoren onder meer ontzilvingsinstallaties ten behoeve van de behandeling van het spoelwater of ten behoeve van de fotografische-afvalbaden. Ook de procesgeïntegreerde maatregelen kunnen tot deze categorie van maatregelen worden begrepen.
3. Voorzieningen ten behoeve van de opslag en afvoer van fotografische-afvalbaden en overige restafvalstoffen.

De financiële gevolgen van de maatregelen zijn sterk afhankelijk van de aard van het bedrijf en de lokale situatie. Over het algemeen kan worden gesteld dat de kosten ten aanzien van de maatregelen tot ontzilveren in vele gevallen in belangrijke mate worden gecompenseerd door de opbrengst van dit waardevolle edelmetaal.

De kosten van maatregelen ter beperking van de hoeveelheid te lozen spoelwater zullen eveneens in belangrijke mate worden gecompenseerd door kostenvermindering van het watergebruik en verwarming van dit spoelwater. In enkele gevallen zullen deze maatregelen tevens leiden tot een aanzienlijke besparing van (dure) grondstoffen.

6.2. Algemene maatregelen

In de meeste gevallen zullen de noodzakelijk te treffen maatregelen niet behoeven te leiden tot een ingrijpende aanpassing van het interne bedrijfsriool. Alleen in uitzonderingsgevallen wanneer de zuiveringsinrichting of opslagtanks niet direct bij de procesinstallatie kan worden geplaatst of wanneer verplaatsing van de gehele fotografische activiteit binnen het bedrijf voor de realisering van de maatregelen noodzakelijk is, zullen wijzigingen in het afvoersysteem moeten worden aangebracht. In dat geval zullen de kosten van deze aanpassingen belangrijk kunnen oplopen. Een indicatie van deze kosten kan echter niet worden gegeven.

Met betrekking tot het grootste aantal bedrijven beperkt de aanpassing van het afvoersysteem zich tot het aanbrengen van een eenvoudige controlevoorziening. Het verdient daarbij aanbeveling om deze voorziening aan te brengen in de afvoer van de ontwikkelmachine opdat vermenging met andere afvalwaterstromen niet kan plaatsvinden. De hiermee

gepaard gaande kosten zullen veelal niet hoger zijn dan enkele honderden guldens. Het zou voor de hand liggen deze maatregel reeds bij de **bouw** van de machines te treffen! Wellicht dat in een aantal gevallen de controlevoorziening tevens tot doel moet hebben om de toegestane hoeveelheden te lozen stoffen te bepalen. In dat geval zal een voorziening voor debietmeting en bemonstering moeten worden geplaatst.

De kosten daarvan, exclusief eventuele rioolaanpassing, bedragen gauw f 5.000,- à f 10.000,-.

Het overschakelen op milieuvriendelijker grondstoffen en productieprocessen vraagt een extra inspanning van het bedienend personeel. De kosten die met zo'n operatie gepaard gaan zijn moeilijk te becijferen. De kosten zullen voor een deel worden gecompenseerd doordat minder kosten behoeven te worden gemaakt voor maatregelen ter verwijdering van schadelijke stoffen uit het afvalwater.

Voor onderzoek, planning en adviezen ten behoeve van de maatregelen ter vermindering van de hoeveelheid te lozen afvalstoffen zullen eveneens kosten worden gemaakt. Voor de bedrijven met standaardprocessen en apparatuur zullen deze kosten beperkt blijven, omdat in die gevallen de grondstoffen-installatie-leverancier meestal voor de noodzakelijke begeleiding en uitvoering zorg draagt. Voor zeer specifieke fotografische bedrijfsactiviteiten kunnen deze oplopen tot enkele tienduizenden guldens, indien alles moet worden uitbesteed.

6.3 Zuiveringsinstallaties

De in hoofdstuk 4 beschreven zuiveringsinstallaties en voorzieningen kunnen worden onderscheiden in:

- a) installaties ten behoeve van behandeling afvalontwikkelaar;
- b) installaties ten behoeve van behandeling afvalfixeer;
- c) installaties ten behoeve van behandeling spoelwater;
- d) procesgeïntegreerde maatregelen.

ad.a.

Het beschreven H₂O₂-systeem voor de behandeling van zwart/wit-ontwikkelaar verkeert nog in een experimenteel stadium. De resultaten zijn sterk wisselend; in verband hiermee is geen kostenindicatie aan te geven.

De kosten voor de behandeling van kleurontwikkelaar d.m.v. ionenwisseling liggen in de orde grootte van f 0,50 tot f 1,- per liter.

Deze kosten worden voor een deel gecompenseerd door het lagere verbruik van ontwikkelaar (ca. 40%).

ad.b.

De kosten van behandelingsapparatuur voor de verwijdering

van zilver uit het afvalfixeer zijn sterk afhankelijk van het type installatie en de capaciteit. De kosten lopen uiteen van f 3.000,- tot f 5.000,- voor kleine simpele installaties (electrolysecellen). Deze kosten worden echter ruimschoots goed gemaakt door de opbrengst van het teruggewonnen zilver. Voor grotere geavanceerde uitvoeringen bij gespecialiseerde verwerkingsbedrijven zullen de kosten tot meer dan f 100.000,- kunnen oplopen.

ad.c.

De toepassing van het ionenuitwisselingsysteem ten behoeve van de behandeling van het spoelwater is tot nu toe beperkt gebleven tot slechts enkele bedrijven.

De kosten voor de ionenwisselaar bedragen ca. f 3.000,- à f 5.000,-. De jaarlijkse exploitatiekosten kunnen rekening houdend met de opbrengst van het teruggewonnen zilver worden geschat op f 1.000,-.

Op dit moment kan een dergelijke ionenwisseling niet los worden gezien van een geavanceerde voorfiltratiebehandeling die nog tot aanzienlijke meerkosten leidt. Bij een totaal unit voor de behandeling van 50 l spoelwater per minuut bedragen de investeringskosten ca. f 40.000,-.

ad.d.

De kosten van het toepassen van geavanceerde spoeltechnieken zullen sterk afhankelijk zijn van de mate waarin deze maatregelen in de bestaande apparatuur kunnen worden geïntegreerd. Hetzelfde geldt voor het aanbrengen van afstrijkers, rollen of luchtmessen die de oversleep uit het procesbad naar het spoelwater moeten verminderen. Met name wanneer deze maatregelen niet in de ontwikkelmachine kunnen worden ingebouwd zullen deze tot hoge kosten kunnen leiden. Exacte kosten kunnen echter niet worden aangegeven.

De genoemde maatregelen hebben echter in het algemeen een gunstig effect op de exploitatiekosten vanwege een vermindering van de hoeveelheid spoelwater (ca. 50%). Het installeren van een on-line-electrolyse heeft ook duidelijke financiële voordelen in de exploitatiesfeer. Vanwege de opbrengst van het teruggewonnen zilver en een vermindering van het fixeerverbruik met ca. 65% laat een dergelijk systeem zich snel terug betalen.

De investering van een on-line-systeem bedraagt ca. f. 20.000,-.

6.4 Opslag en afvoer

De kosten van voorzieningen ten behoeve van opslag en afvoer van afvalfixeer en afvalontwikkelaar liggen in de orde van grootte f. 0,50 à f. 1,- per liter.

De voorzieningen ten behoeve van het afvalfixeer worden vaak kostenloos ter beschikking gesteld door het gespecialiseerde verwerkingsbedrijf. Vaak leidt deze aanpak tot financieel voordeel vanwege de opbrengst van het teruggewonnen zilver. De verbrandingskosten voor fotografische afvalvloeistoffen bedragen ca. f. 650,- per m³.

De afvoer van deze badvloeistoffen als klein chemisch afval naar gemeentelijk depot is voor geringe hoeveelheden gratis.

6.5 Kosten voor de bedrijfstak

Uit de praktijk blijkt reeds dat de maatregelen voor de verwijdering van zilver uit afvalfixeer kostendekkend zijn en in de meeste gevallen zelfs tot financieel voordeel leiden, in verband met de opbrengst van het zilvermetaal.

Ook de procesgeïntegreerde maatregelen leiden in de meeste gevallen niet tot extra kosten vanwege de besparingen op energie, water- en chemicaliënverbruik.

7. LOZINGSVERGUNNING

7.1 Inleiding

De lozingsvergunning vormt het belangrijkste instrument om vermindering van de emissie in het oppervlaktewater van milieuvreemde stoffen bij de bron te kunnen bereiken.

De situatie bij de fotografische bedrijfstak vormt daar geen uitzondering op. In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de inhoud van de lozingsvergunning. De in de hoofdstukken 4 en 5 vermelde beleidsuitgangspunten en saneringsmogelijkheden zijn mede in relatie met de financiële aspecten zoals weergegeven in hoofdstuk 6, richtinggevend voor de inhoud van de uiteindelijk te verlenen lozingsvergunning.

Bij de uitwerking van de vergunning verdient het de voorkeur om daar waar dat mogelijk is doelvoorschriften in de vergunning op te nemen. De normen zullen in dat geval dienen te worden afgestemd op een behandeling van het afvalwater volgens de best uitvoerbare techniek dan wel best bestaande techniek. Laatstgenoemd uitgangspunt zal dienen te worden gehanteerd indien in het fotografische proces stoffen voorkomen die als zwarte lijststof zijn aan te merken (zoals bijv. cadmium bij verwerkende bedrijven). Bij nieuwe lozingen zal voor deze zwarte lijststoffen moeten worden gestreefd naar een verbod tot lozen. Indien de lozing van de overige stoffen, waarbij zelfs met toepassing van de best uitvoerbare techniek de lozing nog tot een ontoelaatbare verslechtering van de waterkwaliteit leidt, zullen strengere voorwaarden moeten worden gesteld dan wel zal de lozing in uiterste consequentie niet kunnen worden toegestaan.

7.2 Vergunning

De behandeling van fotografische afvalbaden (o.a. ontwikkel- en fixeervloeistoffen) vindt over het algemeen vanuit milieuhygiënisch oogpunt het meest doelmatig plaats bij de gespecialiseerde verwerkingsbedrijven. Ook economisch gezien zal opslag en afvoer van deze fotografische afvalbaden naar deze bedrijven het meest voor de hand liggen.

Alleen grote bedrijven kunnen hier wellicht een uitzondering op vormen. In de meeste gevallen zal de aanvraag om de lozingsvergunning derhalve slechts betrekking hebben op het lozen van spoelwater. De in de vergunning op te nemen specifieke voorschriften behoeven dan te worden beperkt tot de hoeveelheid en de hoedanigheid van dit spoelwater.

Gezien de gesignaleerde problemen die zich kunnen voordoen bij de behandeling van spoelwater m.b.v. ionenwisseling (zie 4.4.3.2) en er in de praktijk nog maar weinig ervaring mee is opgedaan kan deze techniek op dit moment niet als best uitvoerbare techniek beschouwd worden. Voor zowel de grote als kleine bedrijven dient de voorkeur te worden gegeven aan goed uitgevoerde procesgeïntegreerde maatregelen zoals afstrijkers, rollen of luchtmessen in combinatie met een on-line electrolyse van het fixeerbadd.

Deze maatregelen kunnen, mits goed uitgevoerd tot een vergelijkbaar effect leiden als m.b.v. een ionenwisselaar.

Dit pleit voor het opnemen voor doelvoorschriften in de vergunning omdat daarmee voor het bedrijf een keuze ontstaat op welke wijze aan het vergunning vereiste kan worden voldaan.

Wanneer de aanvraag om een lozingsvergunning naast spoelwater tevens betrekking heeft op de lozing van ontwikkel-, fixeer- en/of andere fotografische afvalvloeistoffen dan zal in het besluit tot vergunningverlening uitdrukkelijk dienen te worden vermeld dat geen lozingsvergunning wordt verleend voor deze afvalvloeistoffen. In de meeste gevallen dient opslag en afvoer van deze fotografische afvalvloeistoffen immers als de best uitvoerbare techniek (maatregel) tot vermindering van de lozing te worden beschouwd. De verdere besluitvorming is overeenkomstig de vergunningverlening zoals hiervoor vermeld indien de aanvraag uitsluitend betrekking heeft op de lozing van spoelwater.

Lozing ter plaatse van het bedrijf zou kunnen worden overwogen indien de lozing onder gelijke omstandigheden en hoedanigheid plaatsvindt als bij de verwerkingsbedrijven. Slechts voor bedrijven met een grote hoeveelheid afvalvloeistoffen zullen overeenkomstige vergaande zuiveringsmaatregelen financieel mogelijk zijn.

De vergunningverlening ten behoeve van de afvalverwerkende bedrijven zal vanwege de verschillen in procesvoering en behandelingstechnieken van geval tot geval verschillen.

Bij deze bedrijven wordt bovendien in verband met de aquatische eigenschappen van de restvloeistoffen, de hoge verontreinigingsheffing en de hoge kosten voor een adequate behandeling in toenemende mate de voorkeur gegeven aan afvoer en vernietiging elders van de na ontzilvering overgebleven afvalresten. In dat geval zal de lozingsvergunning zich kunnen beperken tot de lozing van huishoudelijk afvalwater e.d.

In bijlage D zijn een model lozingsvergunning en een daarbij behorend model aanvraagformulier t.b.v. deze bedrijfstak opgenomen.

7.3 Algemene regels

Voor grote aantallen soortgelijke fotografische activiteiten, zoals tandartsen, printshops, fotohandelaren en andere bedrijven met overeenkomstige fotografische activiteiten b.v. drukkerijen, zullen de lozingsvoorschriften een standaard karakter dragen.

Bij wetgestelde algemene regels kunnen voor deze gevallen een belangrijke bijdrage leveren aan vereenvoudiging van regelgeving.

Initiatieven tot het ontwikkelen van dergelijke algemene regels worden dan ook wenselijk geacht (zie ook 5.1).

8. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

1. Vanwege de eigenschappen van de stoffen die in afge-
werkte kleurontwikkelaar, in zwart/wit-ontwikkelaar, in
fixeer en andere afvalbaden voorkomen en de mogelijk-
heden tot afvoer van deze concentraten naar gespeciali-
seerde verwerkingsbedrijven wordt aanbevolen de lozing
hiervan te weigeren. Deze verwerkingsbedrijven zouden
de verplichting opgelegd moeten krijgen om alle fotografi-
sche afval baden in te nemen (zie opm.).
Gezien de tendens dat er vrijwel geen cadmiumhouden-
de films meer geproduceerd worden kan overwogen wor-
den het weigeren van de lozing van zwart/wit ontwikkelaar
in bepaalde gevallen niet zo strikt te hanteren. Op grond
van de te lozen hoeveelheden, de samenstelling van de
ontwikkelaar en de zekerheid die het bedrijf kan bieden
omtrent het niet voorkomen van cadmium en zilver zou lo-
zing van zwart/wit ontwikkelaar onder voorwaarden van de
riolering op een RWZI toegestaan kunnen worden.

In dat geval zal de vergunningverlening een individuele
benadering vergen. De te stellen lozingseisen en maat-
regelen zullen vergelijkbaar moeten zijn aan die van verwer-
kingsbedrijven.

Omdat er nog weinig bekend is omtrent de effecten van
een lozing van 1-fenyl-3-pyrazolidon bevattende ontwik-
kelaar op de RWZI is nader onderzoek aan te bevelen.

2. De zilveremissie vanuit de bedrijfstack komt voor het groot-
ste deel voor rekening van de lozing van fixeer (al dan niet
gedeeltelijk ontzilverd) en het spoelwater na het fixeren.
De gehalten in het spoelwater zijn dermate hoog dat maat-
regelen (bij voorkeur procesgeïntegreerd) noodzakelijk
zijn. Bij normaal spoelwaterverbruik is dan een zilverge-
halte van max. 1 mg/l haalbaar. Door de procesgeïnte-
greerde maatregelen wordt tevens de emissie van andere

- stoffen sterk teruggedrongen. Door de opbrengst van het
zilver en de besparing op chemicaliën zijn de financiële
gevolgen van het treffen van maatregelen beperkt.
3. Voor het merendeel van de fotografische bedrijven kun-
nen de in de vergunning gestelde voorschriften beperkt
blijven tot uniforme algemene lozingseisen. Gezien het
grote aantal bedrijven verdient het aanbeveling om in het
kader van de AMvB categoriebedrijven te streven naar bij
wet gestelde algemene regels.
 4. Om economische redenen worden steeds vaker vloeistof-
fen met een laag zilvergehalte (<100 mg/l) niet verder ont-
zilverd maar ter verbranding afgevoerd. Op deze wijze
wordt er zilver aan de kringloop onttrokken en komt dif-
fuus in het milieu terecht.
Er dient daarom de voorkeur gegeven te worden aan ge-
scheiden inzameling van zilverhoudende vloeistoffen en
verwerking gericht op hergebruik.

Opm.:

Inmiddels heeft het Directoraat-Generaal voor de Milieu-
hygiëne van het Ministerie van VROM deze aanbeveling
overgenomen. De aan verwerkers en algemene KCA-
inzamelaars te verlenen WCA-vergunningen zullen een
verplichting tot inzameling inhouden van:

- fixeer
- ontwikkelaar
- de overige onder AMvB ex.art.32WCA vallende kleine
hoeveelheden chemisch afval die vrijkomen bij bedrij-
ven waar fotografisch chemisch afval wordt inge-
zameld.

(Nota "De verwijdering van fotografisch chemisch af-
val", direktie afvalstoffen DGMH, d.d. maart 1987.

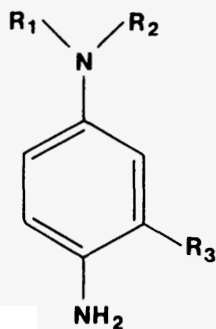
9. LITERATUUR

1. J.J. Odijk De aspecten van de zilverterugwining uit fotografische materialen in Nederland.
Kodak Nederland B.V.
Afstudeeropdracht Katholieke Hogeschool Tilburg, dec. 1980
2. National Ass. of Photographic Manufacturers, Inc Environmental effect of photoprocessing chemicals, vol I + II, N.A.P.M., New York, 1974
3. RIZA-publikatie nr. 80.034 Onderzoek naar de aanwezigheid van niet-zuurstofbindende en milieuvreemde stoffen in afvalwaterstromen, effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen en regenwaterafvoeren. Rapport 1e fase, jan. 1980
4. Hoogheemraadschap van Rijnland technische dienst Jaarverslag 1979, deel V
5. Eastman Kodak company The use of water in photographic processing.
Kodak Publication No. J 53, 1978.
6. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer Vooronderzoek naar hoeveelheden en samenstelling van afvalstoffen uit de extra murale gezondheidszorg, mei 1984
7. Indicatief Meerjaren Programma Water 1985-1989
8. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren Afvalwaterproblematiek grafische industrie.
Werkgroep VI, maart 1982

A. Stoffenlijst

	chemische formule	concentraties effluent mg/l	toepassing	andere benamingen	acute toxiciteit ¹⁾	biologische afbreekbaarheid ²⁾ A NA
aluminiumsulfaat	Al ₂ (SO ₄) ₃				1	
ammoniumthiocyanaat	NH ₄ SCN	10-100	fixeerbad		1	1 2
ammoniumthiosulfaat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	100-2000	fixeersout			1 1
ammoniumijzer(III)EDTA	(NH ₄)FeC ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂	100-1000	bleekbad		3	2 2
azijnzuur	CH ₃ COOH		zuur, stopbad		2	1 1
benzylalcohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH		voorkomt zwellen filmemulsie		1	1 1
boraten	BO ₂ ⁻		alkali, complexering aluminium			
borax	Na ₂ B ₄ O ₇		alkali		1	1 1
t-butylamine boraan	C ₄ H ₁₁ NBH ₃	1-10	reductiemiddel			1 3
cadmium	Cd				4	
chloorhydrochinon	C ₆ H ₃ (OH) ₂ Cl	10-100	ontwikkelstof		4	2 2-3
chrom (driewaardig)	Cr ³⁺				2	
chrom (zeswaardig)	Cr ⁶⁺				3	
citrazinezuur	C ₆ H ₅ O ₄ N	1-10	in kleurontwikkelaar		2	2 2
1,3-diamino-2-propanol-tetraazijnzuur	C ₁₁ H ₁₈ O ₉ N ₂	10-100	complexvormer	DAPTA	1	1 2-3
diethanolamine	C ₄ H ₁₁ O ₂ N	100-1000	complexvormer zilverhalogenide		3	1 2
diethyleenglycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	10-100	oplosmiddel ontwikkelstoffen		3	1 2
diethyleentriamine-pentaazijnzuur	C ₁₄ H ₂₃ O ₁₀ N ₃	10-100	complexvormer	DTPA	2	1 2-3
diethylhydroxylamine	C ₄ H ₁₁ ON	1-10	anti-oxydant		1	1 1
dinatriumglutaaraldehyde-waterstofsulfiet	C ₅ H ₈ O ₂ . 2NaHSO ₃	10-100	hardingsstof voor emulsies		2	1 2
dinatriumsuccinaldehyde bisulfiet		10-100	hardingsstof voor emulsies		3	1 2
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ O ₈ N ₂		complexvormer voor calcium		2	1 2
ethyleendiamine ethyleendithioethanol	C ₂ H ₈ N ₂	10-100	complexvormer voor zilver		2	1 2-3
ethyleenglycol	C ₂ H ₆ O ₂		oplosmiddel voor organische verbindingen		1	1 1
1-fenyl-3-pyrazolidon	C ₁₀ H ₉ O ₂ N	1-10	ontwikkelstof voor zilver	Phenidone	3	2 3
b-fenylethylamine sulfaat	C ₈ H ₁₁ ON1/2H ₂ SO ₄	10-100	versneller in kleurontwikkelaar		3	1 2

	chemische formule	concentraties effluent mg/l	toepassing	ander benamingen	acute toxiciteit ¹⁾	biologische afbreekbaarheid ²⁾ A NA
formaline (formaldehyde)	HCHO		hardingsmiddel		3	1
glycine(parahydroxy-fenylglycine)	H ₂ NCH ₂ COOH	10-100	stabilisator hardingsbaden			1 1
hexyleenglycol	C ₆ H ₁₄ O ₂	10-100	oplosmiddel kleurkop-pelaars			1 1
hydrochinon	C ₆ H ₄ (OH) ₂	10-100	ontwikkelstof		4	1 2-3
hydroxylaminesulfaat	(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	10-100	anti-oxdyant in ontwik-kelaar		3	2-3 3
kaliumboriumhydride	KBH ₄	1	reductiemiddel		3	3
kaliumbromide	KBr		sluierwerende stof		2	
kaliumpcarbonaat	K ₂ CO ₃		alkali		1	
kaliumdichromaat	K ₂ Cr ₂ O ₇	10-100	bleekbad		3	3 3
kaliumphexacyanoferraat(III)	K ₃ Fe(CN) ₆		bleekbad		3	3
kleurkoppelaar cyaan	bijv. C ₂₁ H ₂₀ O ₃ N ₂	10-100	reactie met ontwik-kelstoffen waarbij kleurstoffen vrijkomen			slecht oplosbaar in water
kleurkoppelaar geel	bijv. C ₁₆ H ₁₅ O ₃ N					
kleurkoppelaar magenta kleurontwikkelers (zie bijlage 1b)	bijv. C ₁₉ H ₉ O ₃ N ₄ Cl ₃					
metol (methylaminofenol-sulfaat)	C ₇ H ₉ ON·1/2 H ₂ SO ₄	10-100	ontwikkelstof	Elon	4	1 3
natriumcarbonaat	Na ₂ CO ₃		alkali		1	
natriumformaldehydewater-stofsulfiet	CH ₂ O NaHSO ₃	100-1000	sulfietbuffer in ontwik-kelbad		3	2
natriumphexacyanoferraat(II)	Na ₄ Fe(CN) ₆	100-1000	reactieproduct in bleekbad		4	2
natriumhydrochinonmono-sulfonaat	NaHSO ₃ C ₆ H ₃ (OH) ₂	10-100	reactieproduct in ontwik-kelbad		4	1 2
natriumseleniet	Na ₂ SeO ₃				4	
natriumsulfiet	Na ₂ SO ₃		anti-oxdyant			
natriumtetraboraat	Na ₂ B ₄ O ₇	100-1000	buffer		1	2-3
natriumthiosulfaat	Na ₂ S ₂ O ₃					1 1
1H ₂ O + zilverbromide	1H ₂ O + AgBr					
natriumthiosulfaat	Na ₂ S ₂ O ₃	100-2000	fixeerbad			1 1
nitrolootriazijnzuur	C ₆ H ₉ O ₆ N	10-100	complexvormer		1	1 1
2-pyrrolidon	C ₄ H ₇ OH	100-1000	oplosmiddel organische stoffen in kleurontwik-kelaars		3	1 2
thioureum	SC(NH ₂) ₂	10-100	complexvormer zilver		3	2 3
trichloorethaan	CH ₃ CCl ₃		reinigingsmiddel films			
triethanolamine	C ₆ H ₁₅ O ₃ N		complexvormer zilver		1	3
triethylaminofosfaat	(C ₂ H ₅) ₃ N ₃ PO ₄					
triethyleenglycol	C ₆ H ₁₀ O ₄		oplosmiddel		4	3
zilver (iongeen)	Ag ⁺				3	
zirconiumsulfaat	ZrSO ₄				1	



Kleurontwikkelaars

Code	Naam	R ₁	R ₂	R ₃	zout	biologische afbreekbaarheid ²⁾		
						acute toxiciteit ¹⁾	A	NA
CD2	2-amino-5-diethylaminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	HCl	4	3	3
CD3	2-amino-5-N-ethyl-(β-methylsulfonamidoethyl)-aminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ NH-SO ₂ CH ₃	CH ₃	3/2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	4	3	3
CD4	2-amino-5-N-ethyl-N-β-hydroxyethylaminotolueen	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H ₂ SO ₄	4	3	3
TSS, T22	p-diethylaminoaniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H ₂ SO ₄			
T32	p-(N-ethyl-N-hydroxyethylamino)-aniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	H	H ₂ SO ₄			

klassifikatie

1) acute aqua toxiciteit

- 1: niet of nauwelijks toxisch LC₅₀ 96h: 100 mg/l
 - 2: matig toxisch LC₅₀ 96h: 10-100 mg/l
 - 3: toxisch LC₅₀ 96h: 1-10 mg/l
 - 4: zeer toxisch LC₅₀ 96h: 1 mg/l
- LC₅₀ 96h meestal betrekking op Daphnia Magna

klassifikatie

2) biologische afbreekbaarheid

- A: geadapteerd systeem
- NA: niet geadapteerd systeem
- 1: afbreekbaar
- 2: geen effect/geen afbraak
- 3: remmend *niet* geadapteerd minder remmend, geadapteerd
- 4: remmend al dan niet geadapteerd slib

B. Beleid ten aanzien van lozingen

HET BELEID TEN AANZIEN VAN LOZINGEN (LIT. 7)

1. Algemene doelstelling

De algemene doelstelling van het waterkwaliteitsbeleid in Nederland is gericht op het verkrijgen dan wel behouden van een zodanige kwaliteit van het oppervlaktewater, dat een zo natuurlijk mogelijke verscheidenheid van soorten organismen en aquatische levensgemeenschappen mogelijk is. Naast deze ecologische doelstelling zal het oppervlaktewater bovendien geschikt dienen te zijn voor een aantal mensgerichte doeleinden zoals het gebruik van oppervlaktewateren als grondstof voor de drinkwaterbereiding, voor agrarische doeleinden, recreatieve doeleinden, voor industrieel gebruik e. a.

De hoofdlijnen van het nationale beleid, welke ontwikkeld zijn in samenhang met reeds in EEG-verband totstandgekomen regelingen liggen vast in het "Indicatief meerjarenprogramma water". De uitgangspunten voor het bereiken van de hiervoor geformuleerde doelstellingen zijn tweemaal, nl.:

- vermindering van de verontreiniging, en
- het stand-still beginsel.

2. Vermindering van de verontreiniging

Vermindering van de verontreiniging houdt in zijn algemeenheid in, dat de verontreiniging ongeacht de stofsoort zoveel mogelijk wordt beperkt. Voor bedrijven betekent dit primair, dat de procedure en interne bedrijfsvoering hierop zoveel mogelijk moeten worden afgestemd. Is in tweede instantie toch een wezenlijke saneringsinspanning noodzakelijk, dan geldt een lozingsbeleid, gedifferentieerd naar stofsoort.

Met betrekking tot de lozingsaanpak wordt onderscheid gemaakt tussen de zeer schadelijke stoffen -de zogenaamde "zwarte lijststoffen"- en de minder schadelijke of overige stoffen.

2.1. Aanpak zwarte lijststoffen

Voor zwarte lijststoffen geldt in beginsel, dat de verontreiniging door deze stoffen moet worden beëindigd. Geprobeerd moet dus worden zo dicht mogelijk bij een nulnivo van lozing te komen. Sanering dient te geschieden door toepassing van de best bestaande technieken. Indien het met behulp van deze technieken niet mogelijk is de lozing geheel te beëindigen, zal moeten worden nagegaan of de rest-lozing tot onaan-

vaardbare concentraties van de betreffende stof in het aquatisch milieu leidt. Is dat het geval dan zullen verdergaande maatregelen nodig zijn, hetgeen een lozingsverbod kan betekenen.

2.2 Aanpak overige stoffen

De lozingsaanpak van de overige stoffen varieert al naar gelang hun schadelijkheid. Onderscheiden kunnen worden:

- stoffen, die qua eigenschappen relatief schadelijk zijn. Deze stoffen kenmerken zich door hun persistentie, toxiciteit in grotere hoeveelheden en vermogen tot accumulatie in sediment en organismen. Tot deze groep van stoffen behoren onder meer de zware metalen (voor zover niet als zwarte lijststof aangemerkt), doch ook -zij het in het algemeen in mindere mate- de zuurstofbindende stoffen. Voor al deze stoffen geldt, dat een saneringsinspanning wordt vereist, welke niet rechtstreeks wordt gerelateerd aan de gewenste oppervlaktewaterkwaliteit. Het betreft hier, evenals bij de zwarte lijststoffen dus een emissieaanpak, zij het dat hier toepassing van de best uitvoerbare technieken wordt vereist. Ook hier geldt, dat indien de gewenste waterkwaliteit niet wordt bereikt verdergaande maatregelen geëist kunnen worden.

- Stoffen, die qua eigenschappen relatief onschadelijk zijn. Hieronder vallen de van nature in het oppervlaktewater voorkomende stoffen met een geringe mate van toxiciteit, (zoals sulfaat en chloride). De mate waarin maatregelen ter beperking van de lozingen van deze verontreinigingen moeten worden genomen is afhankelijk van de waterkwaliteitsdoelstelling van het ontvangende oppervlaktewater.

3. Stand-still beginsel

Ook ten aanzien van het stand-still beginsel is onderscheid gemaakt tussen stoffen van de zwarte lijst en overige stoffen.

- voor stoffen van de zwarte lijst geldt, dat de som van de lozingen van deze stoffen, ongeacht of deze direct of indirect plaatsvinden in een bepaald beheersgebied niet mag toenemen.
- voor de overige stoffen geldt, dat de waterkwaliteit niet significant mag verslechteren.

C. Analysestaten lozingen fotografische bedrijven

bedrijf	type monstar	pH	CZV mg/l	N (T) mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cu mg/l	Cr mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l	Cd mg/l	Ni mg/l	Ag mg/l	debiet	soort monster*	opmerkingen
fotoprintshop A	papierontwikkelaar									0,01		5,70		s	
	papierfixeer									0,01		24		s	
	spoelwater papierontwikkelmachine									0,01		1,3	4 l/min	p	
	filmontwikkelaar									0,01		14		s	
	filmfixeer									0,01		270		s	
	filmbleekfixeer									0,01		180		s	
fotoprintshop B	spoelwater filmontwikkelmachine									0,01		18		p	
	papierontwikkelaar					0,06	0,02	0,09	0,05	0,02	0,02	1,88		s	overloop uit machine
	totaal afvalwater	9,05	1670	96	235	0,32	0,03	0,11	0,07	0,01	0,04	6,42	16 l/min	p	verwerking 75 films/etmaal
ontwikkellaboratorium A	filmfixeer											6920		s	
	spoelwater papierontwikkelmachine					0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	17		s	
	spoelwater filmontwikkelmachine					0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	16		s	
ontwikkellaboratorium B	overstort ontwikkelaar	10,04				0,1	0,1	0,1	0,02	0,02	0,1	0,1		s	
	spoelwater filmontwikkelmachine	7,6				0,1	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	0,1		s	2 ^e spoelwatercyclus
"	spoelwater papierontwikkelmachine	7,4				0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	5,4	ca 3,5 l/min	s	
ontwikkellaboratorium C	totaal afvalwater	8,3	525	81						0		2,3	31m ³ /etm	p	
		8,1	280	31						0		0,4	32m ³ /etm	p	
		10,7								0,01		0,3	35m ³ /etm	s	
ziekenhuis A	spoelwater ontwikkelmachine röntgenfilms	7,0				0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	1,3		s	
ziekenhuis B		9,6				1,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	1,2	3 l/min	s	
ziekenhuis C		8,1				0,2	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	1,3	3 l/min	s	
ziekenhuis D		7,4				0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,2		s	
Drukkerij A	spoelwater ontwikkelmachine films	7,5				0,2	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	1,9	4 l/min	s	

* s: steekmonster
p: proportioneelmonster

Aanvraag formulier

Ten behoeve van de vergunningverlening is het van groot belang dat een zo duidelijk mogelijk beeld van het totale bedrijf en de daarin plaatsvindende bedrijfsactiviteiten c.q. processen alsmede van de afvalwatersituatie wordt verkregen. Daartoe is door de CUWVO reeds een model aanvraagformulier ontwikkeld. Dit formulier bestaat uit twee onderdelen A en B ten behoeve van algemene informatie over het gehele bedrijf. Daarnaast wordt het formulier gecompliceerd met

een onderdeel C ten behoeve van specifieke informatie m.b.t. bijzondere bedrijfsactiviteiten.

De hierna volgende vragen om informatie hebben betrekking op het specifieke onderdeel C van het aanvraagformulier ten behoeve van de bedrijfsactiviteiten van de fotografische bedrijfstak. Het onderdeel is zo opgesteld dat het volledig aansluit met de reeds verspreide algemene delen A en B van het CUWVO model aanvraagformulier.

D. Model aanvraagformulier en vergunning

C. SPECIFIEKE GEGEVENS BETREKKING HEBBEND OP FOTOGRAFISCHE PROCESSEN

(Alleen in te vullen indien u bij vraag 3.1 het betreffende hokje hebt aangekruist)

18. AARD VAN DE PROCESSEN

Welke fotografische processen vinden plaats?

- a) m.b.t. bewerking van lichtgevoelig materiaal
- ontwikkelen zwart/wit kleur
 - spoelen na ontwikkelen
 - stopbaden
 - spoelen na stopbaden
 - fixeren/bleken/bleekfixeren
 - spoelen na fixeren
 - versterken
 - verzwakken
 - tonen
 - spoelen na versterken, verzwakken en/of tonen
- b) andere processen of bewerkingen
- reiniging apparatuur
 -
 -

- 19.1 Geef op een aparte bijlage aan, door middel van schema's en procesbeschrijvingen, welke fotografische procesapparatuur wordt gebruikt bij de te onderscheiden processen, alsmede de productiecapaciteit daarvan en de hoeveelheid te gebruiken water. Geef tevens op een plattegrond aan wat de plaats is van de diverse procesapparatuur.
- 19.2 Geef op een aparte bijlage aan met welke chemicaliën, hulpstoffen e.d. de bij 19.1 aangegeven processen worden uitgevoerd, alsmede de hoeveelheid daarvan die per jaar wordt toegepast.
- 19.3 Geef op een aparte bijlage aan welke stoffen en welke hoeveelheden per jaar daarvan in het te lozen afvalwater voorkomen.
- 19.4 Geef op een situatietekening de plaats aan waar de betreffende chemicaliën, hulpstoffen en eventuele afvalproducten worden opgeslagen of bewaard, alsmede de wijze waarop.
- 19.5 Vindt de productie gelijkmatig plaats, of is er duidelijk sprake van wisselingen in de productieomvang en/of productsoort
- **gelijkmatig**
 - ongelijkmatig, nl.
 - wisselende productiecapaciteit
 - wisselende productsoorten

20. VOORZIENINGEN C.O. ZUIVERINGSTECHNISCHE MAATREGELEN

- 20.1 Welke maatregelen, naast de eventueel bij vraag 8 aangegeven voorzieningen, zijn er getroffen ter beperking van de hoeveelheid met het afvalwater te lozen stoffen?
- opvangen ontwikkelaar
 - opvangen fixeer
 - opvangen stopbaden
 - opvangen verzwakker
 - opvangen toner

- opvangen andere chemicaliën e.d. n.l.:
- O.N.O. installatie
- ionenwisselaar t.b.v. ontwikkelaar
- ionenwisselaar t.b.v. spelwater
- (on-line) electrolyse fixeerbad
- afstrijkers/lucltmessen
- cadmiumvrije film
- andere maatregelen nl.:

Geef van elk van de aangekruiste maatregelen/voorzieningen een volledige beschrijving op een aparte bijlage (voor zover u dat bij vraag 8 al niet reeds hebt gedaan).

- 20.2 Op welke wijze wordt voorkomen dat de afgescheiden afvalstoffen, die vrijkomen bij de in vraag 8 en 20.1 aangegeven maatregelen, met het afvalwater worden geloosd?
- afvoer naar verwerkingsbedrijf
 - behandeling in eigen beheer
 -

- 20.3 20.2 bedoelde (afval)stoffen worden per jaar afgevoerd of behandeld?

troffen om extra lozings t.g.v. storingen, proefdraaien, in gebruikstellen, buiten gebruik nemen, schoonmaken of herstelwerkzaamheden te voorkomen?

Ondergetekende verklaart als daartoe bevoegd persoon dit formulier en de daarbij behorende bescheiden, te weten, bijlage(n), naar waarheid te hebben ingevuld.

Gemeente:

Datum

Handtekening:

Naam en functie (in blokletters):

Telefoon:

Voorbeeld lozingsvergunning

Besluit I

Geen vergunning ex art. 1 lid 1 van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren/gemeentelijke lozingsverordening te verlenen voor het lozen van:

- spiegelwater afkomstig van de behandeling van cadmiumhoudend filmmateriaal
- ontwikkelaar of resten daarvan
- fixeer of resten daarvan
- andere fotografische badvloeistoffen
-

Indien de aanvraag om een lozingsvergunning betrekking heeft op stoffen, chemicaliën, afvalwaterstromen e.d. waarvan de lozing als ontoelaatbaar wordt beschouwd, verdient het aanbeveling om dit bij afzonderlijk besluit duidelijk vast te leggen.

Besluit II (respectievelijk I)

Een lozingsvergunning ex art. 1 lid 1 van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren/gemeentelijke lozingsverordening te verlenen.

Beide besluiten zijn enigszins vereenvoudigd weergegeven.

Besluit III (respectievelijk II)

Aan de in besluit II (respectievelijk I) bedoelde vergunning de navolgende voorschriften te verbinden:

Voorschrift 1 (soorten afvalwaterstromen)

De ingevolge deze vergunning op de gemeentelijke riolering/oppervlaktewater te brengen afvalwaterstromen mogen uitsluitend bestaan uit:

- huishoudelijk afvalwater, afkomstig van
- koelwater, afkomstig van
- regenwater, afkomstig van
- bedrijfsafvalwater, te weten:

- **spiegelwater dat vrijkomt bij de fotografische processen in het bedrijf**

Alleen voor verwerkingsbedrijven indien niet ter verbranding wordt afgevoerd:

- ontwikkelbaden
- fixeerbaden
- stopbaden
- reinigingsbaden

Overeenkomstig de bij de aanvraag d.d.
nr. overgelegde beschrijving.

Voorschrift 2 (lozingsseisen)

- Het huishoudelijk afvalwater, afkomstig van toiletten dient een septictank van voldoende afmetingen te doorlopen*.

Het huishoudelijk afvalwater afkomstig van keukens en kantines dient een vetvanger van voldoende afmetingen te doorlopen.

- Het te lozen koelwater mag een hoeveelheid van m³/etmaal en m³/h niet overschrijden**. Het te lozen bedrijfsafvalwater mag een hoeveelheid vanm³/etmaal en m³/h niet overschrijden.
- Ter plaatse van het (de) lozingspunt(en) dient zowel het koelwater als het bedrijfsafvalwater aan de volgende eisen te voldoen:
 - de zuurgraad, uitgedrukt in pH-eenheden, moet een waarde hebben tussen ... en ...
 - het chloridegehalte mag niet hoger zijn dan ... mg/l
 - het sulfaatgehalte mag niet hoger zijn dan ... mg/l**
 - de temperatuur mag niet hoger zijn dan ... °C
 -
- In het bedrijfsafvalwater, gemeten ter plaatse van mag het gehalte c.q. de vracht aan zilver niet meer bedragen danmg/l*** eng/etmaal. (Eventueel tevens een gehalte c.q. vracht met betrekking tot cadmium opnemen.)
- De analyse van de in de vorige leden 3 en 4 genoemde stoffen en/of parameters worden conform de bepalingvoorschriften zoals vermeld in bijlage ... behorende bij deze vergunning, uitgevoerd.
- Indien uit onderzoeksresultaten blijkt dat met andere analysemethoden gelijkwaardige resultaten kunnen worden bereikt als met de in lid 5 bedoelde methoden, mogen die - na verkregen toestemming van het dagelijks bestuur - worden gebruikt.

Voorschrift 3a (controleverplichting)

- Het te lozen afvalwater dient tenminste maal per maand/jaar door of vanwege vergunninghouder door meting en bemonstering te worden gecontroleerd. Daartoe dient het afvalwater via een voorziening voor continue debietmeting en -bemonstering te worden geleid, welke de goedkeuring behoeft van het d.b.
- De in lid 1 genoemde controle betreft de hoeveelheid van het geloosde afvalwater, per etmaal, alsmede de concentraties van de in voorschrift 2, lid 4 genoemde stoffen daarin.

Voetnoten:

- * alleen bij lozing in oppervlaktewater
- ** alleen bij lozing op de riolering
- *** concentratie in prop.etmaalmonster of concentratie in enig steekmonster (doorhalen wat niet van toepassing is).

3. De meet- en controleresultaten met betrekking tot het geloosde afvalwater dienen maal per jaar binnen maanden na afloop van de controleperiode aan het dagelijks bestuur te worden gerapporteerd.
4. De wijze van het te verrichten onderzoek, alsmede de wijze van rapporteren behoeven de goedkeuring van het d.b.

Voorschrift 3b (meetvoorziening) (alternatief 1)

1. Het te lozen afvalwater dient te allen tijde te kunnen onderworpen aan continue debietmeting en proportionele bemonstering. Daartoe dient het afvalwater via een doelmatig functionerende meetvoorziening te worden geleid.
2. De in lid 1 bedoelde voorziening dient zodanig te worden geplaatst, dat deze voor inspectie goed bereikbaar en toegankelijk is.

Voorschrift 3c (controleput) (alternatief 2)

1. Het te lozen afvalwater dient te allen tijde te kunnen worden bemonsterd. Daartoe dient het via een controleput te worden geleid, die geschikt is voor bemonsteringsdoeleinden.

Voorschrift 4 (onderhoud)

De in de voorschriften en bedoelde voorzieningen moeten doelmatig functioneren, in goede staat van onderhoud verkeren en met zorg worden bediend.

Voorschrift 5 (schadebeperking)

De vergunninghouder is verplicht de redelijkerwijs mogelijke maatregelen te nemen teneinde te voorkomen dat het waterschap dan wel derden, ten gevolge van het gebruik van de vergunning schade lijden.

Voorschrift 6 (aanwijzen contactpersoon)

De vergunninghouder is verplicht één of meer personen aan te wijzen waarmede door of namens het dagelijks bestuur in de spoedgevallen overleg kan worden gevoerd.

Voorschrift 7 (calamiteitenregeling)

1. Indien als gevolg van calamiteiten of bijzondere omstandigheden niet aan de gestelde voorschriften wordt voldaan of naar verwachting niet kan worden voldaan, dient de vergunninghouder terstond maatregelen te treffen teneinde de nadelige invloed van de lozing zoveel mogelijk te voorkomen of te beperken. Het dagelijks bestuur dient van een en ander zo spoedig mogelijk op de hoogte te worden gesteld. De door of vanwege het dagelijks bestuur ter zake gegeven aanwijzingen dienen strikt te worden opgevolgd.
2. Indien het dagelijks bestuur dit gewenst acht, zal de vergunninghouder betreffende het voorval rapport uitbrengen met vermelding van oorzaak, datum en tijd van aanvang en beëindiging van het voorgevallene en de ge-

volgen ervan voor de kwaliteit van het geloosde afvalwater, alsmede van de voorgenomen maatregelen ter voorkoming van herhaling.

(De volgende leden alleen opnemen in geval van lozing op oppervlaktewater).

3. Indien de kwaliteit van het ontvangende water als gevolg van calamiteiten of andere uitzonderlijke omstandigheden het noodzakelijk maakt ter voorkoming van ernstige verontreiniging van het oppervlaktewater maatregelen van tijdelijke aard te treffen, is de vergunninghouder verplicht daartoe op aanschrijving van of vanwege het dagelijks bestuur onverwijld over te gaan.
4. De tijdelijke maatregelen kunnen slechts bestaan uit het opleggen van niet in de vergunning opgenomen voorzieningen betreffende de hiervoor omschreven lozingen en/of het beperken of staken van de lozing van verontreinigende stoffen zoals deze volgens de vergunning is toegestaan.
5. Een maatregel als hierboven bedoeld zal maximaal voor een periode van 48 uur, telkenmale met maximaal even zoveel uren te verlengen, worden opgelegd en zal in geen geval tot gevolg hebben, dat de lozing van afvalwater volgens de vergunning na het vervallen van de tijdelijk opgelegde verplichtingen geheel of gedeeltelijk niet meer mogelijk is.

Bijlage behorende bij vergunning no.

De in deze vergunning genoemde stoffen dienen te worden bepaald volgens

- a) de voorschriften, vermeld in de „methode voor de analyse voor afvalwater” van het Nederlands Normalisatie Instituut (NNI):

stof	NEN nummer	
cadmium	6452	ontsluiting t.b.v.
zilver	6462	metaalanalyses
		volgens
.....	NEN 6447 of 6465
.....	

Een wijziging in een normblad wordt automatisch van kracht dertig dagen nadat de wijziging door het d.b. ter kennis van vergunninghouder is gebracht, tenzij binnen die termijn bij het d.b. schriftelijk bezwaar is aangetekend.

- b) standard methods for the examination of Water and Wastewater, American Public Health Association Inc. New York
- c) Annual book of ASTM standards (part 31)
- d) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser/Abwasser und Schlammuntersuchung, Weissheim Verlag Chemie.

N.B.

1. Indien voor een bepaalde stof nog geen normvoorschriften of ontwerp normvoorschriften zijn opgesteld dienen de onder b, c, of d genoemde voorschriften achter de betreffende stof te worden aangegeven.
Zodra de voorschriften worden gewijzigd dient deze bijlage te worden aangepast en aan vergunninghouder te worden toegezonden.



Colofon CUWVO VI rapport "Fotografische industrie"

Illustraties	Agfa-Gevaert Benelux Chemco inc. D.B.W./RIZA, afd vormgeving
Verantwoording foto's	1, 2, 4, 5 Agfa-Gevaert Benelux 3 Chemco inc. 6 D.B.W./RIZA, Hans Polderman
Uitgave:	Hoofddirectie van de Waterstaat
Grafische verzorging, druk:	Meetkundige Dienst, afd. reprografie
Omslag:	D.B.W./RIZA, afd. vormgeving