

Мельникова Екатерина Александровна

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ
КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ И ОБРАБАТЫВАЮЩИХ
РАСТВОРАХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ**

Специальность: 05.17.06- Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург-2008

Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор, Лауреат Государственной премии СССР Шапиро Б.И. доктор технических наук, профессор Мнацаканов С.С.
------------------------	---

Защита состоится « 13 » ноября 2008г. в « _____ » часов на заседании диссертационного совета Д 210.021.01 при Санкт-Петербургском государственном университете кино и телевидения по адресу 191119, Санкт - Петербург, ул. Правды, д.13.

Автореферат разослан « » 2008г.

Ученый секретарь
диссертационного совета _____ Гласман К.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фотографический метод регистрации информации на основе галогенидов серебра обладает рядом важнейших достоинств, которые позволяют использовать его до сих пор не только в фотографии и кинематографии, но и в различных областях науки и техники. Для получения фильмовых материалов в кинематографии широко применяются как цветные, так и черно-белые кинофотоматериалы, в которых в качестве светочувствительного вещества применяют галогенид серебра, а в качестве связующего полимера – желатин. Желатин обладает комплексом необходимых физико-химических свойств: является защитным коллоидом, позволяющим после физического созревания стабилизировать размеры и химическую природу галогенида серебра; обеспечивает высокую скорость совмещения и равномерного распределения частиц галогенида серебра; способствует значительному увеличению собственной светочувствительности галогенидов серебра за счет фотографически активных примесей; изменяет степень растворимости и набухания в водных проявляющих, фиксирующих и т.д. растворах посредством химической сшивки макромолекул, называемой дублением; длительно сохраняет комплекс свойств кинофотоматериалов, подвергающихся различным знакопеременным внешним воздействиям.

Качество конечного изображения, получаемого на фотографическом материале, определяется как свойствами самого фотоматериала, так и технологическими процессами его химико-фотографической обработки.

Фотографическое изображение, полученное на черно-белом светочувствительном материале, состоит из металлического серебра и небольшого количества химически сшитого желатина, а в цветных материалах серебро иногда может содержать фотографическая фонограмма и - в очень небольших количествах - изображение. Распределение серебра в полимерных слоях кинофотоматериалов и в обрабатывающих растворах при формировании фотографического изображения является актуальной проблемой, поскольку результаты исследований в этой области позволяют осуществлять процессы химико-фотографической обработки с рациональным использованием серебросодержащих растворов при минимальных потерях серебра. Эти сведения позволяют не только реализовать с максимальной

эффективностью процесс извлечения серебра из серебросодержащих растворов и технически изношенных фильмовых материалов, но и наладить строгий количественный учет и контроль серебросодержащих растворов и использованных материалов на предприятиях.

Проведение соответствующих мероприятий в этом направлении позволит изыскать значительные резервы серебра. Кроме того, знание величин содержания серебра в кинофотоматериалах, в изображении и в обрабатывающих растворах позволяет производить расчеты величины возврата серебра и разрабатывать нормативные документы для предприятий отрасли и предприятий, занимающихся химико-фотографической обработкой материалов специального назначения. В связи с расширением ассортимента киноплёнок нового поколения и появлением нового проявочного оборудования вопрос возврата серебра заслуживает пристального внимания и в настоящее время является исключительно актуальным.

Объект исследования. Современные кинофотоматериалы на основе галогенида серебра и серебросодержащие растворы, используемые при химико-фотографической обработке их на киностудиях, кинокопировальных фабриках, в фотолабораториях и кинолабораториях.

Предмет исследования. Теоретические и методические проблемы повышения эффективности и регулирования процесса получения конечного изображения высокого качества с применением современных технологических процессов химико-фотографической обработки кинофотоматериалов.

Целью диссертационной работы является:

- определение соотношения количества серебра в полимерных слоях кинофотоматериалов и в обрабатывающих растворах при формировании конечного фотографического изображения;
- уменьшение безвозвратных потерь серебра при химико-фотографической обработке галогенсеребряных кинофотоматериалов;
- разработка технологических параметров процесса регенерации серебросодержащих растворов с целью повышения его эффективности с учетом соотношения количества серебра в фотоматериале и в регенерированных серебросодержащих растворах.

Методологической основой диссертационной работы, поставленных в ней проблем явились научные труды российских и зарубежных специалистов в области организации и управления технологическими процессами формирования фотографического изображения на современных кинофотоматериалах.

Методы исследования. Во время проведения исследования применялись методы теоретического анализа, прогнозирования, системного подхода, методы сравнений, экспериментальные аналитические методы анализа. В диссертации использованы результаты исследований и практической деятельности автора.

Научная новизна. На основании системного подхода к анализу работы технологических участков лабораторий химико-фотографической обработки киноплёнок предложены:

- принципы установления количественных технологических корреляций возможного извлечения серебра;
- способ управления процессом извлечения серебра из фиксирующих растворов при получении фотографического изображения, отличающийся согласованным учетом всех значащих технологических аспектов и их изменений во времени.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологических рекомендаций, позволяющих эффективно проводить как химико-фотографическую обработку, так и процесс электролиза фиксирующих растворов с минимальными потерями серебра на промышленных кинопредприятиях (киностудиях, кинокопировальных фабриках, в фотолабораториях) и в кинолабораториях, использующих галогенсеребряные материалы.

Полученные в диссертационной работе данные о содержании серебра в полимерных слоях кинофотоматериалов, изображении и обрабатывающих растворах при формировании фотографического изображения позволили разработать нормы учета и возврата серебра при получении фотографического изображения на кинофотоматериалах, при утилизации технически изношенных фильмовых материалов, которые внедрены на предприятиях кинематографии Российской Федерации.

Результаты, выносимые на защиту. Проведенные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные исследования позволили вынести на защиту следующие основные положения:

- данные по содержанию серебра в современных кинофотоматериалах различного назначения и в фотографическом изображении при его формировании в процессе химико-фотографической обработки;
- методы управления процессом химико-фотографической обработки киноплёнок в современных проявочных комплексах с учетом снижения процента безвозвратных потерь серебра;
- конструктивные решения построения процесса регенерации фиксирующих растворов методом электролиза.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнена на кафедре научной и прикладной фотографии Санкт-Петербургского университета кино и телевидения в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры по темам №205, №178, №15.03.03, 15.03.04, №1744-01-15/68, №12-06-82. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора исследования и проведены экспериментальные исследования. Проведен анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научных семинарах кафедры научной и прикладной фотографии в период 1985-2007 гг. и на научно-технических конференциях ЛИКИ и киноорганизаций в 1981 г., 1984 г., 1986 г. Результаты диссертационной работы используются при чтении лекций и в лабораторных практикумах по дисциплинам «Основы фотографических процессов», «Химико-фотографическая обработка светочувствительных материалов», «Технология обработки кинофотоматериалов». Основные результаты диссертационной работы нашли применение в разработках руководящих технических материалов 19-80-80, 19-80-88, в разработке универсальных проявочных машин для химико-фотографической обработки медицинских материалов. Технологические рекомендации, разработанные соискателем, реализованы в Госфильмофонде РФ, ООО «Ленинградская кинофабрика» и в медицинских центрах при получении изображения на рентгеновских фотоматериалах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав с выводами по каждой из них, заключения и библиографического списка использованной литературы и содержит 172 стр. машинописного текста, включает 22 рисунка, 41 таблицу и библиографический список использованной литературы из 101 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследований, дана оценка новизны и практической ценности полученных результатов

В первой главе проведен анализ литературных источников, посвященных вопросам, связанным с потреблением серебра в кинематографии, фотографии и в различных областях науки и техники, с его возвратом из обрабатывающих растворов и технически изношенных фильмовых материалов.

В первой части главы приводятся сведения по мировым поставкам серебра, добыче его основными странами-производителями и потреблению различными областями промышленности на основе статистических данных CPM Group. Благодаря своим уникальным свойствам, серебро является чрезвычайно важным и, во многих случаях, пока неизменным промышленным сырьем. В структуре мирового спроса на серебро фотоиндустрия занимает одно из ведущих мест, почти 30% приходится на эту сферу деятельности, несмотря на некоторое снижение спроса в связи с расширением рынка цифровой фотографии. Системы химико-фотографической обработки фильмовых материалов являются источником для регенерации серебра, что может способствовать экономии серебра в мире.

Во второй части первой главы рассматриваются различные способы регенерации серебра из серебросодержащих растворов, использующихся в процессах химико-фотографической обработки полимерных слоев кинофотоматериалов, а также из технически изношенных материалов и отходов киноплёнок. Особое место в данной части отводится электролитическому методу извлечения серебра из фиксирующих растворов как широко применяемому в лабораториях и цехах обработки киноплёнки на предприятиях отрасли. Рассмотрены как теоретические основы процесса электролиза и факторы,

влияющие на его эффективность, так и аппаратное оформление процесса. Проведен анализ работы электролизных ванн различных типов, эксплуатируемых на кинопредприятиях отрасли. Дан критический анализ методам регенерации серебра из серебросодержащих промывных вод. Что касается утилизации технически изношенных серебросодержащих материалов, то в настоящее время нет полного представления об эффективности каждого из методов. Не исключено, что для различных видов использованных полимерных материалов могут оказаться целесообразными разные методы извлечения из них серебра.

В связи с расширением ассортимента кинофотоматериалов нового поколения и появлением нового проявочного оборудования вопрос возврата серебра заслуживает пристального внимания, причем определение содержания серебра в полимерных слоях кинофотоматериалов и в обрабатывающих растворах при формировании изображения позволяет разрабатывать нормативные документы, регламентирующие возврат серебра на кинопредприятиях.

Во второй главе приведено описание разработанных в диссертации методик, которые позволяют проводить обследование систем использования серебросодержащих растворов на кинопредприятиях отрасли, определять потери серебра при получении фотографического изображения в полимерных слоях кинофотоматериалов, потери серебра в процессе регенерации серебросодержащих растворов и утилизации технически изношенных фильмовых материалов.

Результаты обследования кинопредприятий кинематографии нашли отражение при разработке руководящих технических материалов 19-80-80 и 19-80-88 «Фиксирующие растворы и серебросодержащая промывная вода. Технологический регламент процессов осаждения серебра и регенерации фиксирующих растворов», который до настоящего времени является общепризнанным.

В данной главе приводятся расчеты указанных величин на основании экспериментальных данных, полученных на ряде предприятий, производящих как химико-фотографическую обработку кинофотоматериалов, так и извлечение серебра из серебросодержащих отходов.

В связи с появлением на мировом рынке новых современных кинофотоматериалов ведущих зарубежных фирм Kodak, Fuji, Agfa,

унифицированных процессов химико-фотографической обработки для них ЕСП-2Е, ЕСП-2D, ЕСN-2, D-96, D-97, появилось и новое высокопроизводительное проявочное оборудование с малым числом баков в фиксажных системах (от одного до трех). Так, например, проявочные машины «Photomes» (Англия), «Filmlab» (Австралия), «Filmline» (США), «Debie» (Франция), которые в последнее время широко внедрились в цеха обработки киностудий и в кинолаборатории, содержат по одному фиксажному баку. Впервые проводилось определение величины потерь серебра в указанных проявочных комплексах в 2005 году на Госфильмофонде России.

В данной главе приведены экспериментальные данные (рис.1-5) по среднему содержанию серебра в современных кинофотоматериалах, в изображении и обрабатывающих растворах при формировании фотографического изображения. Согласно приведенным данным, кинофотоматериалы содержат в изображении 0,5 - 40% серебра от исходного количества, содержащегося в эмульсионных слоях черно-белых кинофотоматериалов. 60-99,5% серебра, находящегося в полимерных эмульсионных слоях кинофотоматериалов, переходят в обрабатывающие растворы.

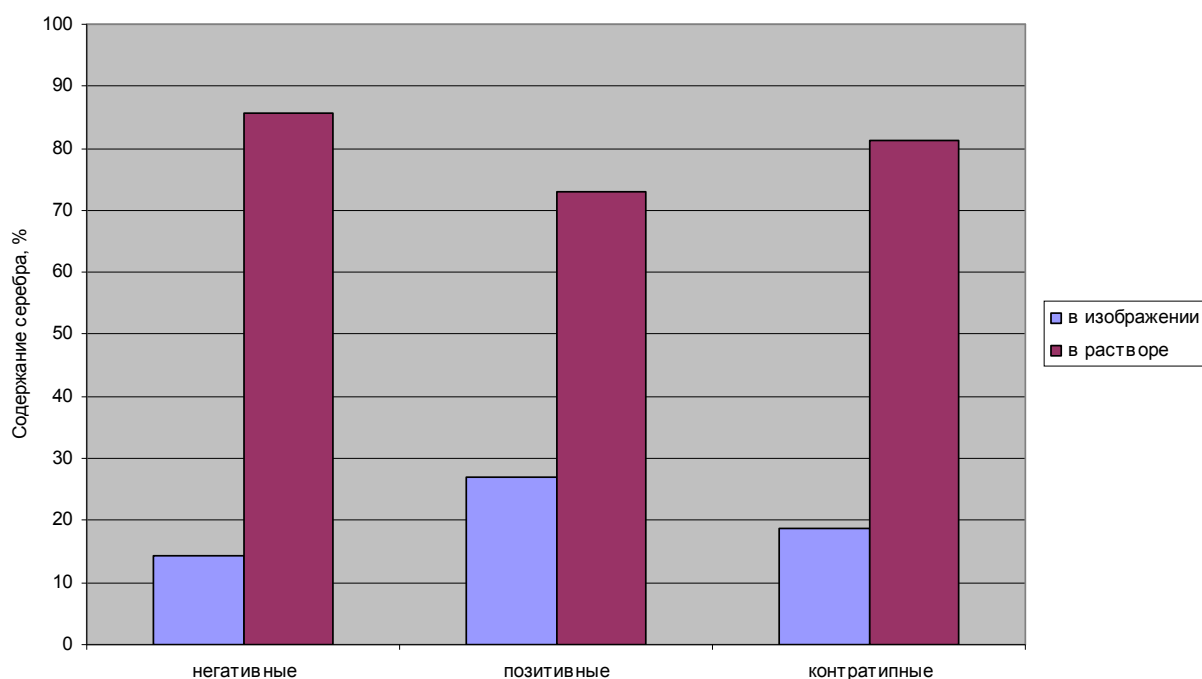


Рис.1. Черно-белые киноплёнки

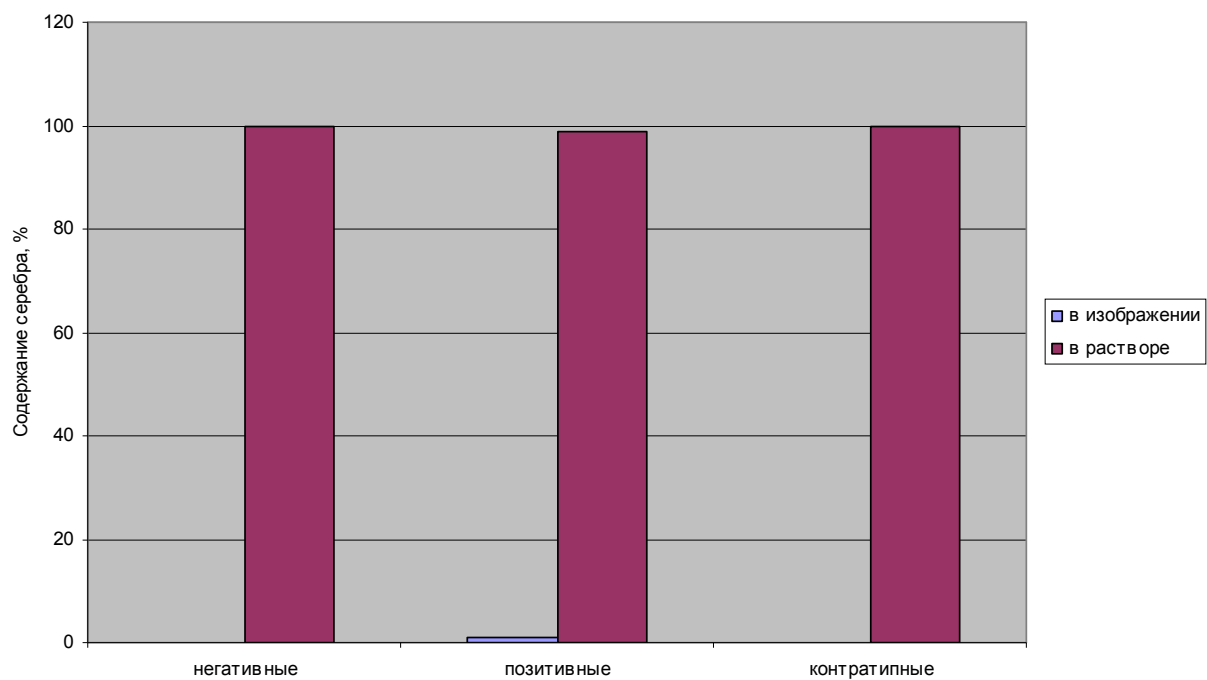


Рис.2. Цветные киноплёнки

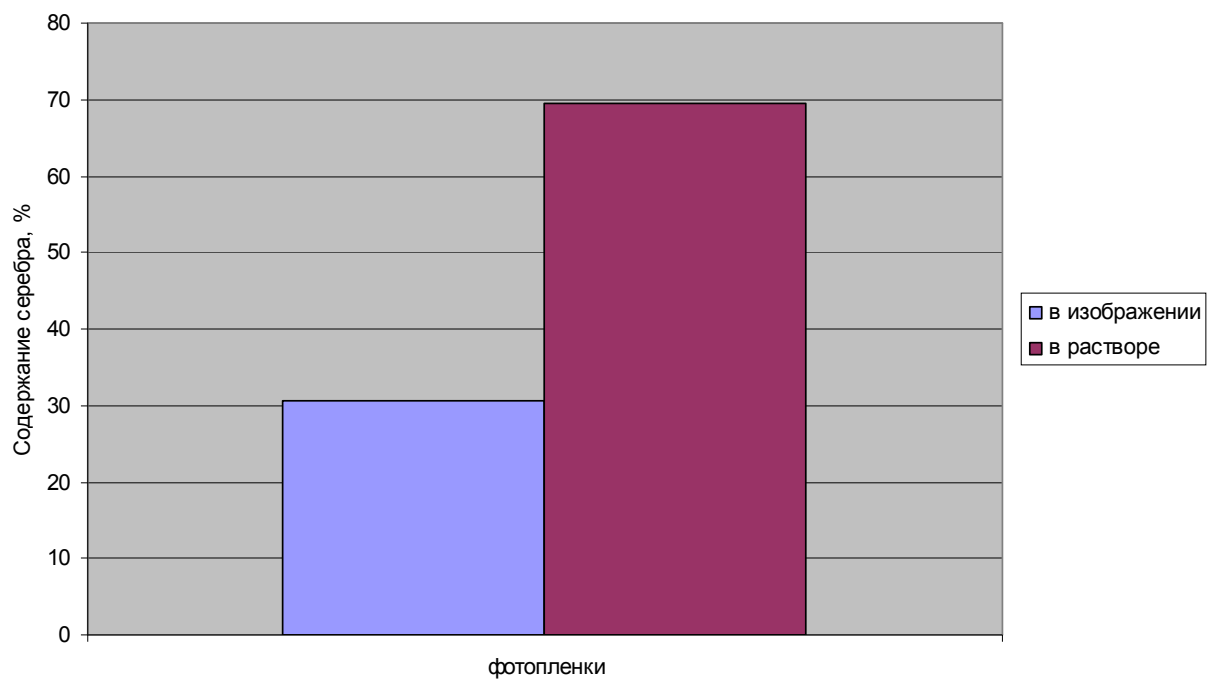


Рис.3. Черно-белые фотоплёнки

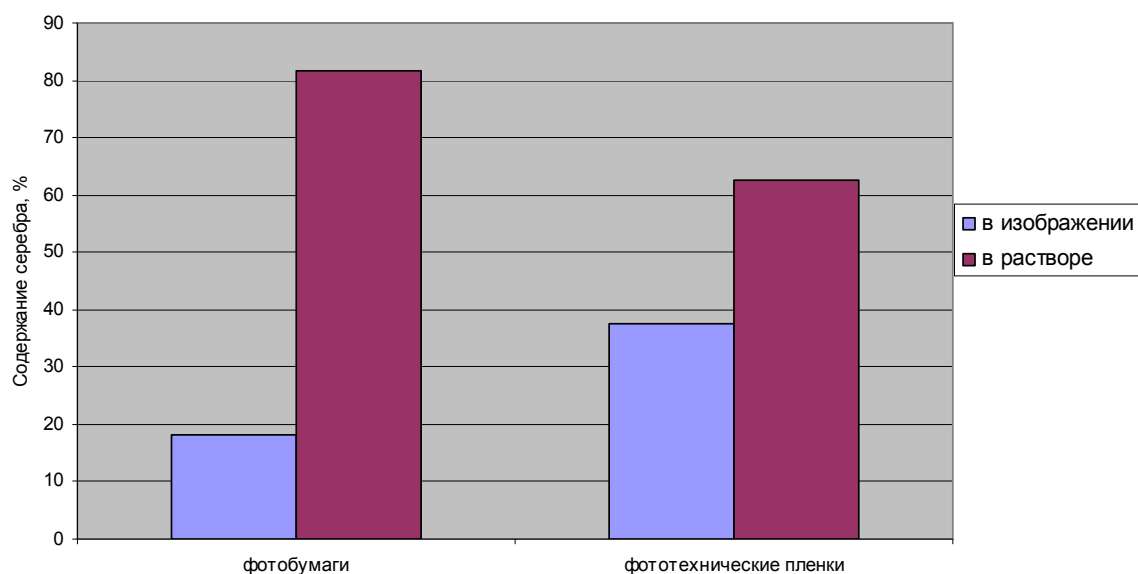


Рис.4. Черно-белые фотоматериалы

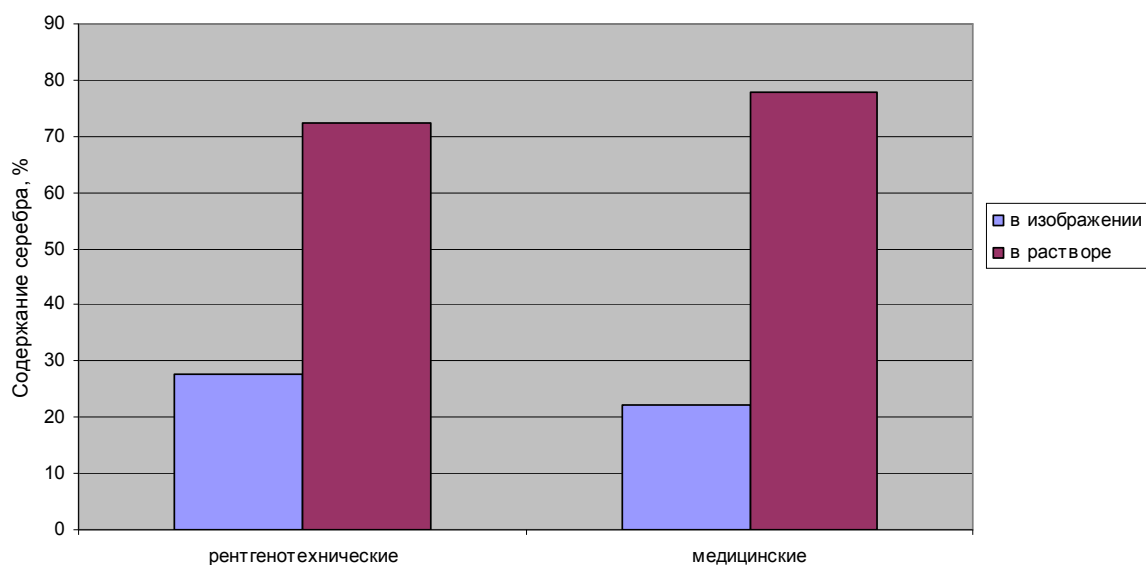


Рис.5. Черно-белые фотоматериалы специального назначения

В третьей главе рассматриваются условия проведения процесса фиксирования кинофотоматериалов с минимальными потерями серебра для получения изображения высокого качества.

Режим фиксирования считается полным, если продолжительность фиксирования превышает в два раза время осветления эмульсионного слоя и процесс фиксирования заканчивается в свежем фиксаже, то есть применена

противоточная фиксажная система. Внедрение высокоскоростных малогабаритных проявочных машин, фиксажные системы которых включают малое число баков, создает дополнительные трудности в рациональном использовании фиксирующих растворов. Важнейшей характеристикой любой фиксажной системы является величина потерь серебра. В данной главе рассмотрены факторы, влияющие на величину потерь серебра и на технологические характеристики фиксажных систем с различным числом баков. Данные табл.1 показывают, как изменяются установившиеся концентрации серебра в системе фиксирования цветной негативной киноплёнки от концентрации серебра в регенерированном фиксирующем растворе, скорости подачи его в систему и кинетики процесса фиксирования.

Увеличение скорости подачи фиксирующего раствора в машину позволяет снизить среднюю концентрацию серебра в системе (табл.1). Вместе с этим уменьшаются и потери серебра. Концентрация серебра в фиксирующем растворе последнего бака с ростом скорости противотока постепенно снижается и, при некотором значении, становится равной концентрации серебра в регенерированном растворе. Начиная с этого значения, дальнейшее увеличение скорости противотока уже не изменяет и не сокращает унос серебра в промывную воду с поверхностной влагой. Тем не менее, оно приводит к снижению концентрации серебра в фиксирующих растворах предшествующих баков, что в свою очередь, способствует лучшему вымыванию серебряных солей из эмульсионного слоя и может уменьшать количество серебра, уносимого из фиксажной системы внутри полимерного слоя плёнки, и, следовательно, к увеличению сохраняемости фотографического изображения. Увеличение скорости подачи фиксирующего раствора в систему в большинстве случаев уменьшает перепад концентраций серебра между первым и последним баками. Значительное снижение концентрации серебра в первом баке является недопустимым, т.к. приводит к ухудшению процесса электролиза.

Оптимальной следует считать такую скорость противотока, при которой концентрация серебра в фиксирующем растворе последнего бака будет равна (или достаточно близка) концентрации серебра в регенерированном растворе. Примерно оптимальной является скорость подачи фиксирующего раствора в режиме 2.

Распределение концентраций серебра в фиксажной системе

№ режима	Скорость проточка, л/1000 м	Концентрация серебра в регенерированном растворе, г/л	№ бака, в котором заканчивается осветление	Концентрация серебра, г/л				Система из 4-х баков		Система из 3-х баков	
				1 бак	2 бак	3 бак	4 бак	К _{ср}	К ₁ /К ₄	К _{ср}	К ₁ /К ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	40	0,7	2	5,6	4,0	1,4	0,9	3,0	6,2	3,7	4,0
2	80	0,7	2	3,2	2,2	0,9	0,7	1,8	4,6	2,1	3,6
3	155	0,7	2	2,0	1,4	0,8	0,7	1,2	2,9	1,4	2,5
4	80	0,7	1	3,2	1,0	0,7	0,7	1,4	4,6	1,6	4,6
5	40	0,2	2	5,2	3,5	0,9	0,3	2,5	17,0	3,2	5,6
6	80	0,2	2	2,7	1,7	0,4	0,2	1,3	13,5	1,6	6,7
7	155	0,2	2	1,5	0,9	0,2	0,2	0,7	7,5	0,9	7,5
8	80	0,2	1	2,7	0,5	0,2	0,2	0,9	13,5	1,1	13,5

Следует отметить, что допустимые РТМ 19-80-88 концентрации серебра в регенерированных фиксирующих растворах 0,7-0,8 г/л слишком велики. При таких концентрациях каждая тысяча метров пленки уносит из последнего фиксажного бака в промывную воду около четырех грамм серебра, что составляет примерно 2% по отношению к содержанию серебра в полимерном слое материала. Наилучшие условия фиксирования и наименьшие потери серебра в системах может обеспечить понижение концентрации серебра в регенерированном фиксирующем растворе (режимы 5-8) и сокращение времени осветления кинопленки (режимы 2 и 4, 6 и 8).

Наглядно видно, что переход от использования четырехбачной фиксажной системы к системе, состоящей из трех баков, при сохранении тех же режимов, заметно ухудшает условия фиксирования и приводит к увеличению потерь серебра. Для того чтобы концентрацию серебра в фиксирующем растворе последнего бака трехбачной системы поддерживать такой же, какой она была при данном режиме в растворе последнего бака четырехбачной системы, необходимо увеличить скорость подачи свежего раствора в машину.

Повсеместное внедрение современных проявочных устройств с малым числом фиксажных баков может привести к увеличению потерь серебра. Фирмы-изготовители рекомендуют поддерживать концентрацию серебра в растворе

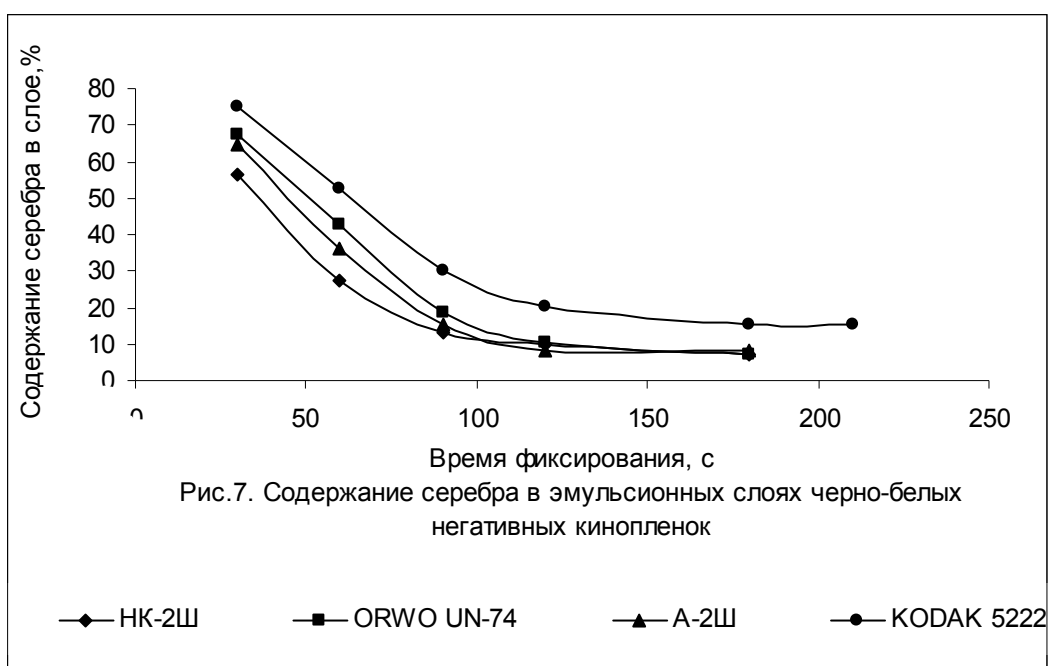
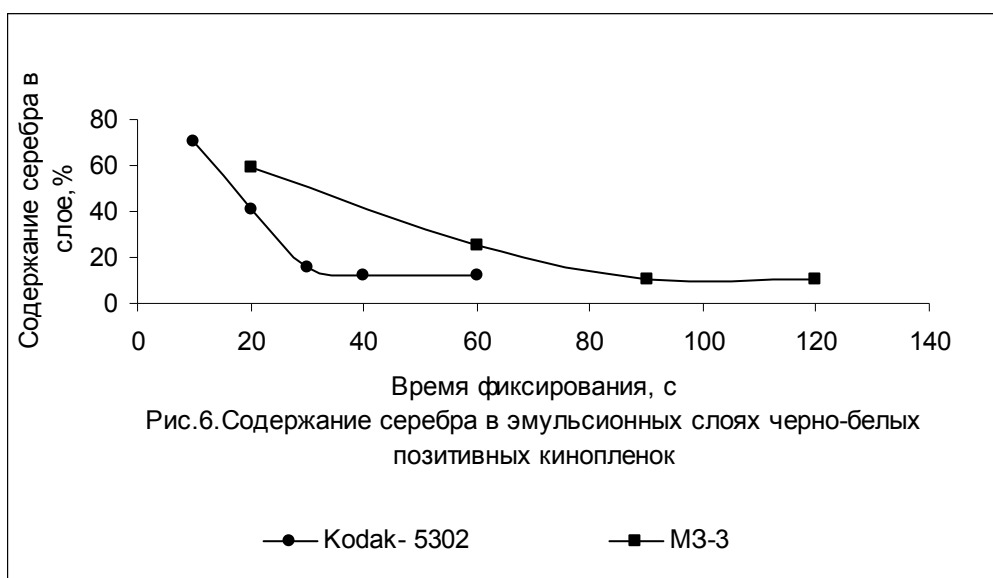
фиксажного бака до 1,0 г/л за счет встроенного в систему фиксирования электролизера, в котором регенерируется часть серебра, поступающего из киноплёнки. Следует отметить, что и при таких концентрациях серебра каждая тысяча метров киноплёнки уносит в промывную воду от 2 до 6% серебра по отношению к содержанию его в эмульсионном слое, что при отсутствии сбора этой воды приведет к увеличению потерь серебра и попаданию серебра в промышленные стоки.

Из приведенных выше данных следует, что возможности снижения потерь серебра в проявочных машинах, имеющих малое количество фиксажных баков, весьма ограничены. Они сводятся к выбору оптимальной скорости подачи фиксирующего раствора в проявочные машины, максимально возможному снижению концентраций серебра в регенерированных фиксирующих растворах и к изменению кинетики процесса фиксирования таким образом, чтобы осветление плёнки заканчивалось в первом баке фиксажной системы.

Общие потери серебра в системе кругового использования серебросодержащих растворов согласно полученным автором экспериментальным данным довольно высокие и составляют от 13 до 17% для черно-белых киноплёнок и от 15 до 18% - для цветных киноплёнок (включая потери при регенерации фиксирующих растворов 2-3%).

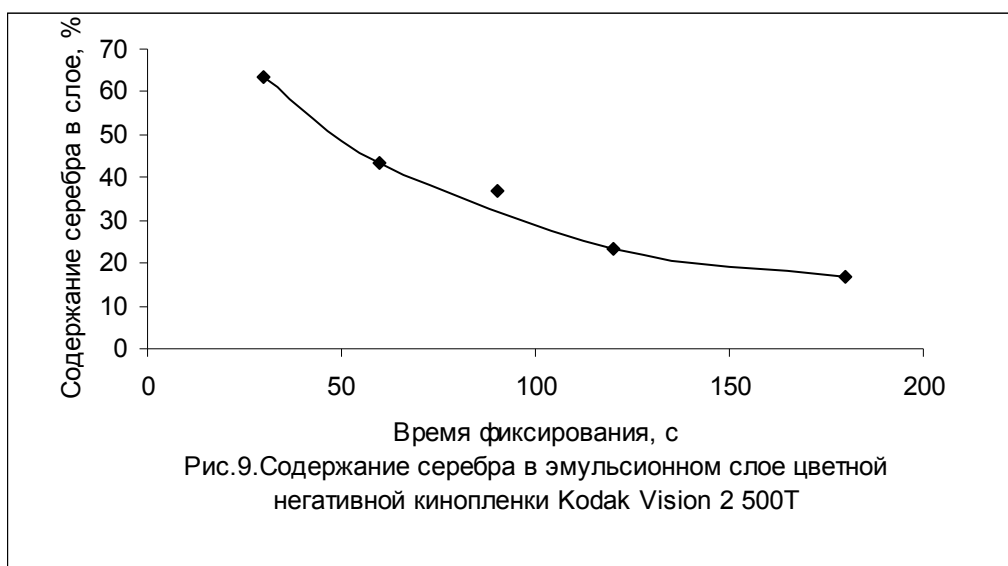
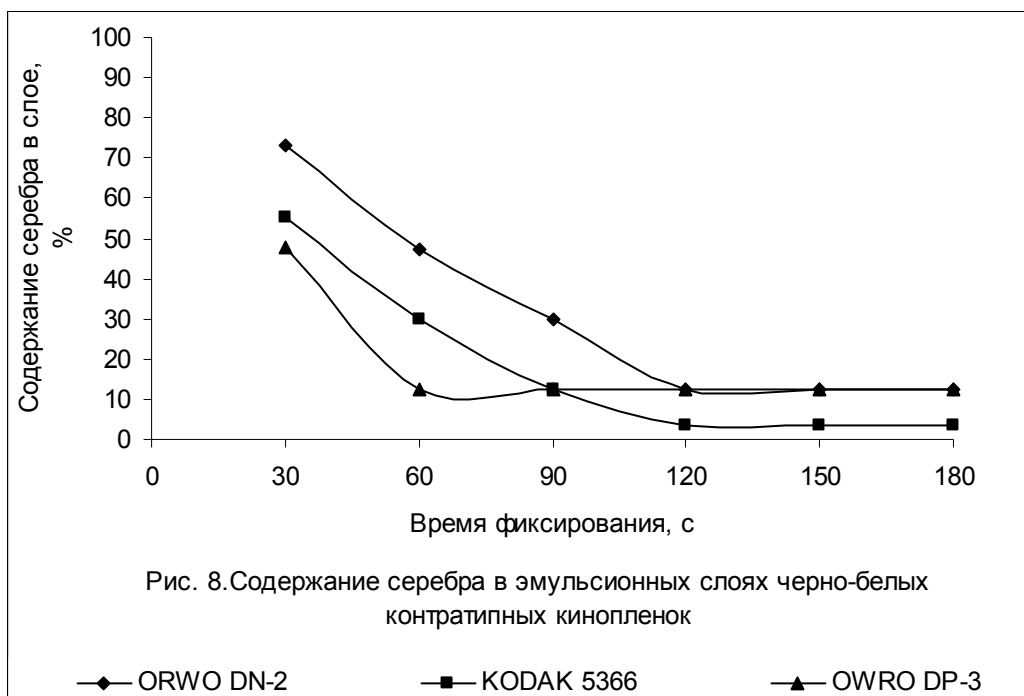
В данной главе приведены экспериментальные данные о содержании серебра, находящегося в эмульсионных слоях современных киноплёнок при различных временах фиксирования. Полученные результаты имеют важное технологическое значение для эффективного проведения процесса при разработке современных проявочных комплексов с малым числом фиксажных баков (рис.6-9).

Внутри эмульсионных слоев киноплёнок после завершения процесса фиксирования остается довольно большое количество серебра - от 4 до 16% (рис.6-9). С одной стороны, в эмульсионном слое находятся растворимые серебрянотиосульфатные комплексы, образовавшиеся в процессе фиксирования, а с другой - это могут быть поверхностные частицы галоидного серебра, высоко - энергетически связанные с функциональными группами желатина.



Это явление можно назвать высокой степенью аппретированности поверхности частиц галогенида серебра. Без разрушения этого аппрета процессы с галогенидом серебра проходят неэффективно, они диффузионно контролируются тончайшими пленками желатина, покрывающими эти частицы. Это может объяснить высокую величину безвозвратных потерь серебра при формировании изображения в процессе химико-фотографической обработки киноплёнок. Для

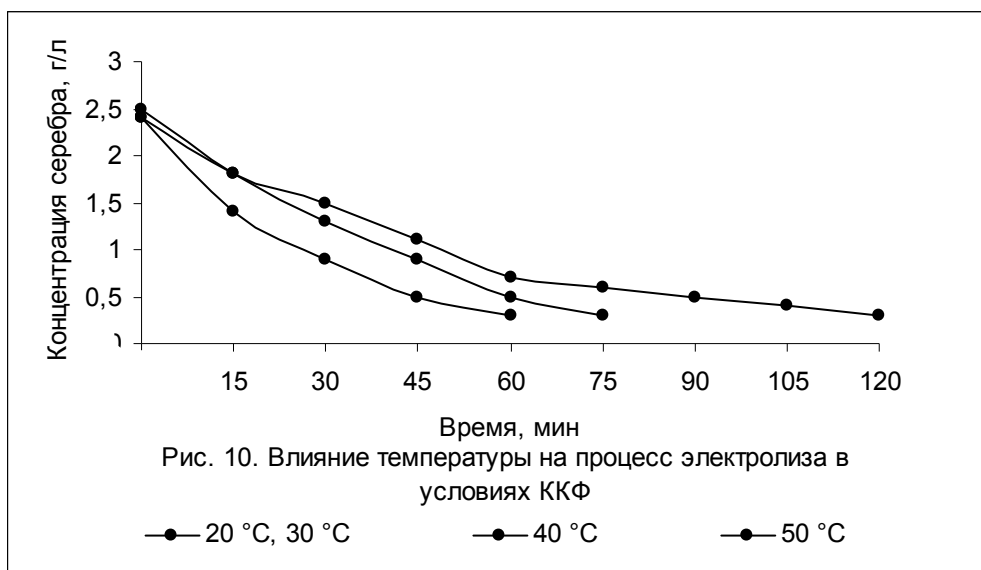
киноплёнок МЗ-3, UN-74, Vision2 500T продолжительность процесса фиксирования необходимо увеличивать до тройного времени осветления.



В данной главе приведены экспериментальные данные по составу серебросодержащих растворов, применяемых для получения изображения на рентгеновских материалах в отделении лучевой диагностики городского туберкулезного диспансера Санкт-Петербурга. Полученные результаты нашли отражение в технологических рекомендациях медицинским учреждениям по рациональному проведению процесса фиксирования и при разработке универсальных проявочных машин для получения рентгенограмм.

В четвертой главе рассматривается возможность повышения эффективности процесса регенерации фиксирующих растворов с целью уменьшения остаточной концентрации серебра в них. Эта концентрация в значительной мере определяет эффективность работы фиксажной системы, особенно с малым числом баков в современных проявочных комплексах.

Скорость извлечения серебра из фиксирующих растворов электролитическим методом практически не зависит от изменения температуры в интервале 20-30⁰С и существенно повышается с ростом температуры до 40-50⁰С (рис.10).



В интервале концентраций серебра в растворе 2,5-1,0 г/л, повышение температуры фиксирующего раствора до 40⁰С сокращает продолжительность процесса электролиза примерно в 2 раза (рис.10).

Присутствие желатина в регенерируемом растворе в большей степени влияет на процесс электролиза фиксирующих растворов с рН=4,3, чем с рН=6,7. Качество получаемого на катоде серебра зависит от концентрации желатина в регенерируемом растворе (табл.2).

Таблица 2

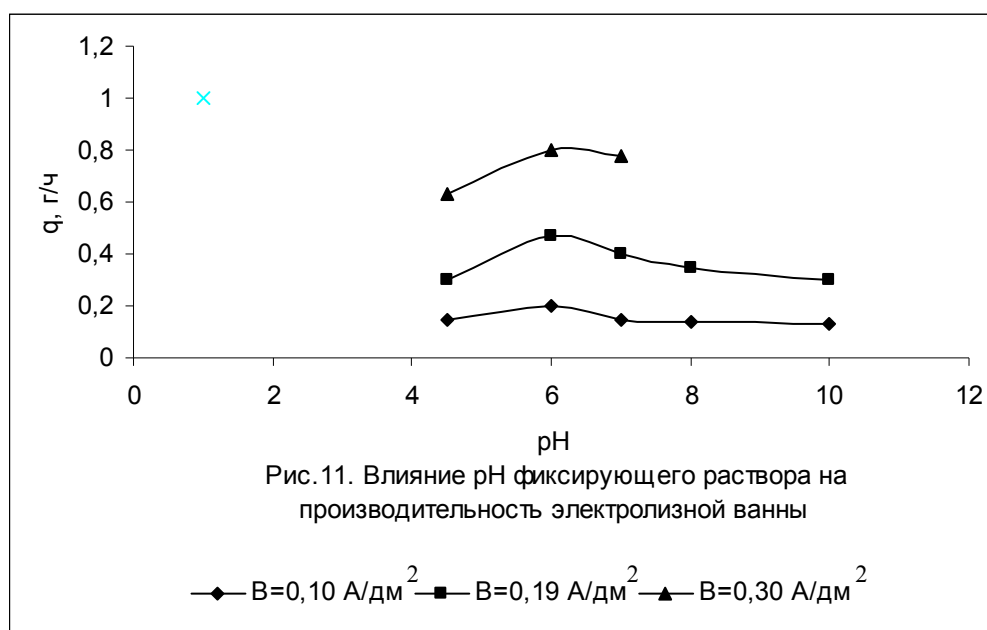
Параметры процесса электролиза фиксирующих растворов с различным содержанием желатина

Содержание желатина, г/л	Выход серебра по току, %		Количество серебра в осадке, %	
	рН=4,3	рН=6,7	рН=4,3	рН=6,7
1	2	3	4	5
0	84	78	90,0	91,8
0,01	62	78	96,9	97,9
0,1	62	76	95,8	94,6

Результаты эксперимента позволяют рекомендовать цехам обработки пленки киностудий и кинолабораториям для улучшения качества электролитического серебра вводить желатин в количестве не более 0,001 г/л, т.к. в процессе фиксирования часть желатина из эмульсионного слоя пленки переходит в раствор, идущий на регенерацию.

В результате исследования установлено, что максимальная скорость извлечения серебра и наибольшее значение выхода серебра по току наблюдается при электролизе фиксирующего раствора с $\text{pH}=6,0$, причем эта зависимость сохраняется при всех исследуемых плотностях тока (рис.11).

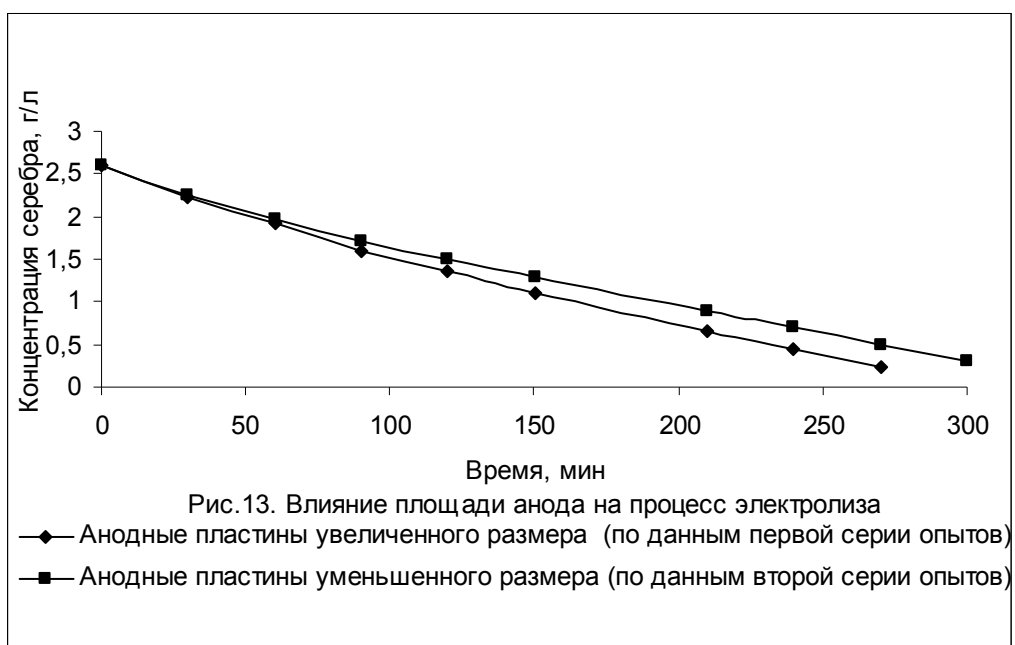
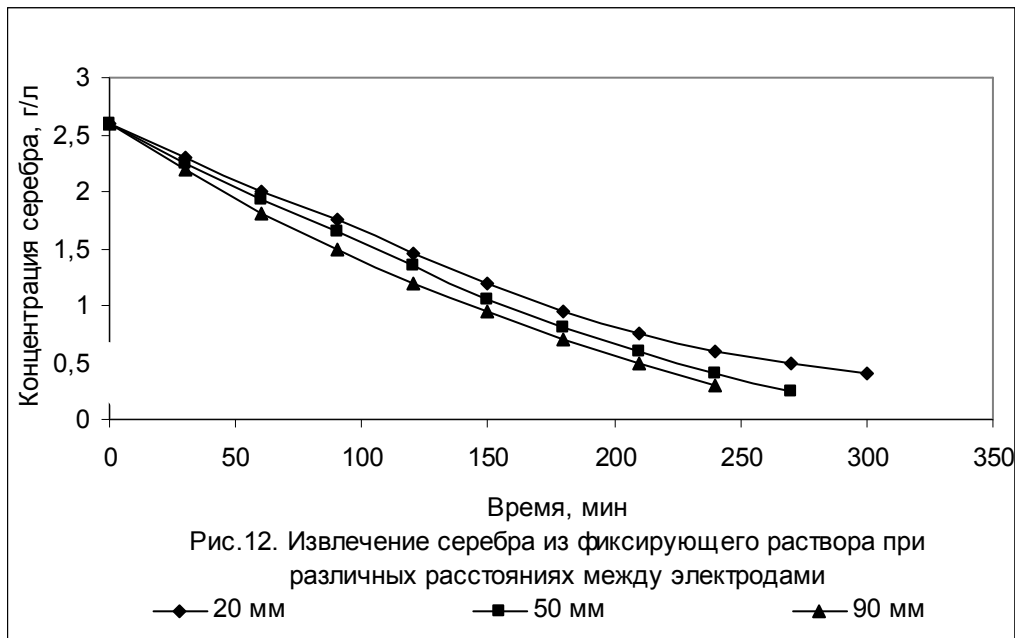
Следует отметить, что в ряде случаев, при концентрациях серебра в растворе 2,25-1,85 г/л выходы серебра по току превышают 100%. Это объясняется тем, что наряду с электролитическим восстановлением серебра на катоде идет и чисто химическое его восстановление, которое инициируется наличием электрического поля. Согласно [8] основным химическим восстановителем серебра в процессе электролиза является дитионит.



Экспериментальные данные о влиянии некоторых конструктивных особенностей электролизных ванн с вращающимися катодами на процесс электролитического извлечения серебра из фиксирующих растворов показывают, что скорость электролиза тем выше, чем больше расстояние между пластинами

(рис.12) и выше степень перекрытия катодных пластин анодными (рис.13).

Максимальная скорость извлечения серебра наблюдается при соотношении площадей анода и катода равном 1,2:1. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке новых конструкций электролизных установок.



В данной главе приведены экспериментальные данные по извлечению серебра из фиксирующих растворов, применяемых для химико-фотографической обработки кинофотоматериалов специального назначения в больницах,

поликлиниках, типографиях, заводских лабораториях, которые содержат достаточно большое количество серебра и имеют различный химический состав.

Полученные результаты позволили предложить рациональный режим процесса электролиза подобных фиксирующих растворов и повысить сбор вторичного серебра на предприятии.

В главе 5 рассматриваются технологические особенности учета и возврата серебра в условиях производства. Экспериментальные данные, представленные в предыдущих главах диссертации, использованы для разработки норм возврата серебра при химико-фотографической обработке киноплёнок для цехов обработки пленки киностудий, Госфильмофонда России, ОП НИКФИ и всех промышленных предприятий, использующих кинофотоматериалы.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по величинам потерь серебра как в процессе химико-фотографической обработки кинофотоматериалов, так и в процессе утилизации материалов.

Таблица 3

Величины безвозвратных потерь серебра

Процесс	Величина потерь серебра*, %
1	2
Регенерация растворов при обработке:	
черно-белых материалов	2
цветных материалов	3
Химико-фотографическая обработка:	
(в тракте проявочного комплекса)	
- цветные позитивные киноплёнки	12,0
- цветные негативные	15,0
- черно-белые позитивные	11,5
- черно-белые негативные	15,0
- черно-белые контратипные	14,0
- цветные контратипные	15,0
- негативные фонограммные	11,0
- позитивные фонограммные	13,0
Химико-фотографическая обработка:	
фотоплёнок ручным способом	15,0
фотобумаг ручным способом	12,0
киноплёнок в проявочной аппаратуре на	
предприятиях «Экран В»	17,3
Отбеливание или смыв эмульсии	3,75
Сжигание	8,0

*- по отношению к содержанию серебра в неэкспонированном материале

Основные результаты работы:

1. Установлено, что содержание серебра в изображении различных современных светочувствительных кинофотоматериалов колеблется от 0,5 до 40 г/1000 м, что составляет 0,5-40% от исходного количества серебра в эмульсионном слое. Остальные 60-99,5% серебра, находящегося в эмульсионных слоях кинофотоматериалов, переходят в обрабатывающие растворы. Эти данные позволяют производить технологические расчеты всех обрабатывающих систем проявочных машин и определять нормативные величины возврата серебра.

2. Разработаны методики обследования систем серебросодержащих растворов на кинопредприятиях отрасли; они позволили определить величины безвозвратных потерь серебра при химико-фотографической обработке кинофотоматериалов, в процессе регенерации серебросодержащих растворов и при извлечении серебра из технически изношенных фильмовых материалов. Безвозвратные потери составляют:

- при химико-фотографической обработке 11-17,3%;
- в процессе регенерации серебросодержащих растворов 2-3%;
- при утилизации технически изношенных фильмовых материалов 3,75-8%.

3. Противоточные системы фиксации обуславливают сокращение количества серебра, теряемого в процессе химико-фотографической обработки киноплёнок. Разработаны технологические рекомендации с целью улучшения режима фиксации и сокращения потерь серебра в проявочных машинах с малым числом баков. Установлено, что в эмульсионных слоях киноплёнок остается до 4-16% серебра, связанного желатином, что объясняет столь высокие величины потерь серебра в процессе их химико-фотографической обработки.

4. Обследование систем серебросодержащих растворов при химико-фотографической обработке рентгеновских фотоматериалов в специализированных медучреждениях позволило рекомендовать повторное применение фиксирующего раствора после извлечения серебра и «доукрепления» его до исходного состава, а также производить контроль концентрации серебра в серебросодержащих растворах.

5. Исследование влияния температуры фиксирующего раствора в процессе электролиза позволило установить, что повышение ее до 40⁰С приводит к сокращению процесса регенерации почти в два раза, при этом значение выхода серебра по току в среднем увеличивается на 30-40%.

Скорость и продолжительность электролиза, а также выход серебра по току и качество осадка в большей степени зависят от концентрации желатина в фиксирующих растворах с рН=4,3, чем в фиксирующих растворах с рН=6,7.

Процесс электролиза протекает эффективнее при рН фиксирующего раствора около 6,0. Установлено, что концентрация серебра, при которой наступает процесс «осернения» фиксирующих растворов, возрастает с увеличением рН и плотности тока на катоде.

Эффективность процесса электролиза зависит от степени экранирования катодов электролизера анодными пластинами, что необходимо учитывать при конструировании новых типов электролизных ванн.

6. Результаты исследований, выполненных автором в рамках диссертационной работы, послужили основой для разработки и внедрения нормативных документов, регламентирующих возврат серебра на предприятиях кинематографии Российской Федерации в период с 1976 по 2005 гг.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Новацкая Т.А., Беякова Е.А. (Мельникова Е.А.) и др. РТМ 19-80-80. Фиксирующие растворы и серебросодержащая промывная вода. Технологический регламент процессов осаждения серебра и регенерации фиксирующих растворов.- М., 1980.
2. Новацкая Т.А. Технологические особенности фиксажных систем с малым числом баков / Новацкая Т.А., Кузнецова С.Н., Беякова Е.А.(Мельникова Е.А.), Чураева Л.А. // Проблемы технологии сбора, учета и путей экономии серебра на кинокопировальных фабриках: Инф. сб. п/о Копирфильм . – №6. – 1981. - С.24-26.
3. Новацкая Т.А. Влияние температуры фиксирующего раствора на процесс электролиза./ Новацкая Т.А., Мельникова Е.А., Дробышевская В.А. // Технология и обработка кинофотоматериалов: Сб. науч. тр. / ЛИКИ. – Л., 1981. - С.3-5.

4. Баранова В.Г. Пути оптимизации и автоматизации процесса электролиза / Баранова В.Г., Новацкая Т.А., Мельникова Е.А. // Материалы конференции ЛИКИ и киноорганизаций г.Ленинграда/ ЛИКИ. -Л.,1981. - С.75-76.
5. Маркешина Л.А. Влияние рН и плотности тока на концентрацию серебра при осернении фиксирующего раствора / Маркешина Л.А., Мельникова Е.А., Новацкая Т.А. // Безотходная технология производства и обработки кинофотоматериалов: Сб. науч. тр. / ЛИКИ. -Л.,1984. - С.85-93.
6. Мельникова Е.А. Исследование процесса электролиза фиксирующих растворов /Мельникова Е.А., Шевелева Т.А. // Техника фильмопроизводства: Сб. науч. тр./ ЛИКИ.-Л., 1986.- С.49-54.
7. Мельникова Е.А. Возможность управления процессом электролиза фиксирующих растворов / Мельникова Е.А., Вотинцева О.В. // Сб. науч. тр./ ЛИКИ. – 1987. - С.161-164.
8. Мельникова Е.А. Исследование возможности применения твердофазного электрода для определения концентрации серебра в фиксирующих растворах / Мельникова Е.А., Фажет Л.А. // Труды ЛИКИ. - Вып.1. – 1989. - С.132-135.
9. Мельникова Е.А. К вопросу об экономии серебра на предприятиях, обрабатывающих кинофотоматериалы // Перспективы развития техники и технологии кинематографа.-СПб.-1997.-Вып.7.-С.44-45.
10. Гурьянова Т.М. К вопросу рационального использования серебросодержащих растворов при химико-фотографической обработке светочувствительных материалов /Т.М.Гурьянова, Е.А.Мельникова // ЖНиПФ. – 2001. – Т. 46. - №3. – С. 42-45.
11. Гурьянова Т.М. Возврат серебра на предприятиях кинематографии / Гурьянова Т.М., Мельникова Е.А. // Проблемы развития техники, технологии и экранных искусств кино и телевидения: Сб. науч. тр./ СПбГУКиТ. - Вып.18. – 2005. - С.105-108.
12. Гурьянова Т.М. О рациональном использовании растворов при обработке рентгеновских пленок / Гурьянова Т.М., Мельникова Е.А. // Проблемы развития техники, технологии и экранных искусств кино и телевидения: Сб. науч. тр. / СПбГУКиТ. - Вып.18. – 2005. - С.103-104.

- 13 Гурьянова Т.М. Исследование содержания серебра в цветных позитивах в традиционном режиме ЕСП-2D и при отсутствии стадии отбеливания / Гурьянова Т.М., Мельникова Е.А. // Проблемы развития кинематографа и телевидения: Сб.науч.тр. / СПбГУКиТ. - Вып. 21. – 2008. – С.142-144.
14. Мельникова Е.А. Обследование систем использования серебросодержащих растворов в современных проявочных комплексах /Мельникова Е.А., Гурьянова Т.М. // Проблемы развития кинематографа и телевидения: Сб.науч.тр. / СПбГУКиТ. - Вып. 21. – 2008. – С.144-147.