



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 61675
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti myönnetty 10 09 1982

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 01 F 17/00, C 09 K 11/46

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	781353
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.05.78
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	02.05.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	08.11.78
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	07.05.77

Saksan Liittotasavalta—Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2720668.4

- (71) International Standard Electric Corporation, 320 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, USA(US)
- (72) Uwe Viehl, Aichwald, Rolf Zondler, Stuttgart-Neugereut, Saksan Liittotasavalta—Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä ja laite harvinaisen maametallin oksisulfidia olevan loisteaineen eristämiseksi kuvapintatilan poistokanavien kerrostumasta —
Förfarande och anordning för isolering av ett lysämne av en sällsynt jordmetalls oxisulfid ur avlagringen i skärmrummets avloppskanaler

Keksinnön kohteena on menetelmä harvinaisen maametallin oksisulfidia olevan loisteaineen, erityisesti televisiovärikuva-putken punaisen loisteaineen eristämiseksi kerrostumasta kuvapintatilan poistokanavissa sekä laite menetelmän suorittamiseksi.

Värikuva-putken kuvapinta käsittää lukuisia säännöllisesti järjestettyjä loisteaineryhmiä, jotka koostuvat kolmesta pyöreästä tai viivamuotoisesta loisteaine-elementistä, joista kukin käytetyn loisteainelajin mukaan elektriaktiivoinnissa saa aikaan vihreän, sinisen tai punaisen loisteen. Herätetyksi saadaan jokainen yksittäinen väri yhdellä kolmesta kuva-putkessa olevasta elektronisuihkun kehitysjärjestelmästä.

Tällaisia värikuva-pintoja varten eniten käytetyssä valmistusmenetelmässä tapahtuu loisteaine-elementtien levittäminen valokemiallista tietä. Vesipitoinen suspensio, joka sisältää levitettävän

loisteaineen ja valoherkkänä aineena esim. polyvinyylialkoholia ammoniumbikarbonaatin kanssa, levitetään kuvapinnalle. Muodostuu ohut kerros, jolloin liika liuos kallistamalla poistetaan ja kootaan. Siitä otetaan loisteaine linkoamalla talteen. Levitetty kerros kuivataan ja valotetaan sitten reikälevyn läpi, jossa on pyöreitä tai viivanmuotoisia aukkoja. Valotetuissa kohdissa tulee polyvinyylialkoholi veteen liukenemattomaksi ja sitoo siinä olevan loisteaineen kuvapinnalle. Valottamattomista kohdista kerros poistetaan jälleen huuhtomalla ja kootaan huuhteluvesi liuenneine suspensioineen. Tämä prosessi suoritetaan jokaiselle näistä kolmesta väristä. Tällöin on tavallista levittää väriaineet järjestyksessä vihreä-sininen-punainen, jolloin nykyään useimmiten vihreää varten käytetään kuparilla aktivoitua sinkki-kadmiumsulfidia, sinistä varten hopealla aktivoitua sinkkisulfidia ja punaista varten europiumilla tai samariumilla aktivoitua harvinaista maametallioksisulfidia, esim. europiumilla aktivoitua yttriumoksisulfidia. Aikaisemmin käytettiin tällöin myös sinkki- ja sinkki-kadmiumselenidejä sekä harvinaisia maametallioksideja esim. vanadaatteja.

Ainoastaan vähäinen osa loisteaineesta sitoutuu valotuksen vaikutuksesta kuvapinnalle, suurimman osan huuhtoutuessa jälkeensä pois, niin että tästä saadaan huomattavia loisteainemääriä valmistusjätteinä. Kun loisteaineiden kilohinnat vihreälle, siniselle ja punaiselle suhteutuvat, kuten 1:0, 5:10, tulee erityisen mielenkiintoiseksi saada ainakin punainen loisteaine talteen. Koska tämä levitetään viimeisenä, ei voida välttää, että valottamattomien kuvapinnan osilta poishuuhdotussa punaisessa loisteaineessa on myös osasia aikaisemmin levitetyistä loisteaineista. Tämän punaisen loisteaineen talteenottamiseksi tunnetaan joukko menetelmiä, joita varten viitattakoon esimerkkeinä US-patenttiin 3'474 040 ja saksalaiseen hakemuskäyttöön DE 21 26 893.

Sekä lingossa käsiteltäessä että myös muilla edellä mainituilla talteenottomenetelmillä menee tietty prosenttimäärä hukkaan viemäriin. Tähän tulee lisäksi vielä se loisteaine, joka pestään hylkykuvapinta-altaista ja hylkykuvakuviuista. Nykyisillä värikuvaputkien massatuotannon tavallisilla valmistusluvuilla kerääntyy kuvapintatilan poistokanaviin niin paljon myös punaista loisteainetta sisältävää kerrostumaa, että punaisen loisteaineen korkeasta kilohinnasta johtuen olisi talteenotto tästä kerrostumasta edullista. Tähän asti

missään ei näin ole tapahtunut.

Keksinnön mukaisesti käsitellään kerrostumaa kuvaputkitilan poistokanavissa siten, että saadusta tuotteesta punaisen loisteaineen talteenotto on mahdollista tunnetulla esim. saksalaisen hakemusjulkaisun DE 21 26 893 mukaisella tai jollakin muulla menetelmällä. Näin talteenotettu harvinaisen maametallin oksisulfidia oleva loisteaine on tällöin sekoittumattomana tai tehdastuoreen loisteaineen kanssa sekoitettuna käyttökelpoinen laatua huonontamatta kuvapinnan valmistuksessa.

Keksintö koskee siten menetelmää televisiovärikuvaputken, harvinaisen maametallin oksisulfidia olevan, punaisen loisteaineen eristämiseksi voimakkaasti likaantuneesta kerrostumasta kuvapintatilan poistokanavissa, joka kerrostuma muiden epäpuhtauksien lisäksi myös sisältää sinkkisulfidiin ja sinkki-kadmiumsulfidiin perustuvaa vihreää ja sinistä loisteainetta, polyvinyylialkoholia ja ammoniumbikromaattia, jossa menetelmässä ensin poistetaan karkeat epäpuhtaudet seulomalla, pestään pois vesiliukoiset aineosat, kuten polyvinyylialkoholi, ammoniumbikromaatti jne., kuumennetaan noin 450°C:seen orgaanisten aineosien haihduttamiseksi ja jäädytetään ja hienonnetaan jäljelle jäänyt massa, jolle menetelmälle on tunnusomaista että suoritetaan lisäksi seuraavat menetelmävaiheet:

a. sekoitetaan vesipitoisen ammoniumkloridi- tai -bromidiliuoksen kanssa,

b. elektrolysoidaan läpivirtauksen aikana grafiittielektrodien välissä,

c. suodatetaan rikki ja katodiliete pois,

d. kootaan astiaan, annetaan kiinteiden aineosien laskeutua ja dekantoidaan neste, ja

e. toistetaan menetelmävaiheet a-d sen jälkeen kun on uudelleen kuumennettu, jäädytetty ja hienonnettu.

Keksintö koskee lisäksi laitetta tämän menetelmän toteuttamiseksi, jolle laitteelle on tunnusomaista, että käytetään pitkitäin jaettua grafiittiputkea elektrolyysiä varten ja että tällöin molemmat toisistaan eristetyt putken puolikkaat toimivat elektrodeina.

Keksintöä kuvataan yksityiskohtaisesti oheisen kuvan perusteella. Tämä kuva esittää kaavamaisesti yhtä vaihetta keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetystä läpivirtaus-elektrolyysi-lait-

teesta. Käytetyt pesu-, suodatus-, kuivaus- ja jauhatuslaitteet ovat tavanomaisia ja rakenteeltaan ja toimintatavoiltaan yleisesti tunnettuja, niin että niitä ei tarvitse tässä lähemmin esittää ja selostaa.

Kuvapintatilan poistokanavista saatu kerrostuma johdetaan ensin, suurempien epäpuhtauksien poistamiseksi, sihdin läpi, jonka rei'ät ovat läpimitaltaan n. 100 μm . Ammoniumbikromaatin, polyviinyylialkoholin ja muiden vesiliukoisten aineiden jäännökset pestään pois ja laskeutuvat kiinteät aineosat kuumennetaan n. 450°C:seen vielä läsnäolevien orgaanisten aineosien polttamiseksi. Jäähdyttämisen jälkeen seuraa sitten jauhaminen jauheeksi, joka sekoitetaan vesipitoisen ammoniumkloridi- tai -bromidiliuoksen kanssa. Tätä varten liuotetaan esimerkiksi 1 kg ammoniumkloridia NH_4Cl 13 litraan vettä, josta mineraalit on poistettu, ja sekoitetaan sekoitusastias-
sa 1 sekoittimen 2 avulla 1 kg:n kanssa tätä jauhetta.

Tämä seos virtaa sitten elektrolyysilaitteen läpi, jonka pääasiallisena osana on pitkittäin jaettu grafiittiputki 3, jonka eristyskerroksilla 33 mekaanisesti toisiinsa sidotut, kuitenkin sähköisesti toisistaan eristetyt puolikkaat 31 ja 32 toimivat elektrodeina. Pyöreän pitkittäin jaetun grafiittiputken 3 asemesta, jolla on ympyränmuotoinen poikkileikkaus, voidaan myös liittää yhteen kaksi grafiittilevyä 31 ja 32 eristysosilla 33 poikkileikkaukseltaan suorakulmaiseksi putkeksi. Putken 3 taakse sijoitetulla venttiilillä 4, esim. letkupinteellä, voidaan seoksen läpivirtausnopeutta putken 3 läpi säädellä. Tämä asetetaan esimerkiksi sellaiseksi, että edellä mainittu seos virtaa n. 4,5 tunnissa 9 - 14A:n elektrodivirralla elektrolyysiosuuden läpi.

Grafiittiputken ympärille on järjestetty jäähdytyslaite 5, joka voi olla, kuten kuvassa on esitetty, esim. jäähdytysletku, mutta myös putkea ympäröivä jäähdytysvaippa, ja jonka läpi saate-
taan virtaamaan jäähdytysvettä vastavirtaan annoksen virtaussuuntaa vastaan putkessa 3. Puhallusputken 6 avulla puhalletaan putken 3 sisään ilmaa tai tyypeä samoin vastavirtaan annoksen virtaussuuntaan vastaan, niin että elektrodeina toimivat putken puoliskot 31 ja 32 eivät voi inaktivoitua loisteaineosasten, rikin ja katodilietteen kerrostumisen vaikutuksesta.

Kuljettuaan venttiilin 4 läpi, kulkevat elektrolyysituotteet sihdin 7 läpi, jonka sihtireikien läpimitta on n. 30 μm ja joka pidättää elektrolyysituotteesta rikin ja katodilietteen. Kokooma-astiaan 8 kootaan sitten loput, jolloin kiinteät aineosat

9 laskeutuvat pohjalle ja voidaan erottaa dekanttoimalla niiden päällä oleva neste 10. Nestettä 10 voidaan käyttää hyväksi vielä 1-2 seuraavassa samanlaisessa elektrolyysiprosessissa, kun taas laskeutuneet kiinteät osat pestään, kuumennetaan uudelleen n. 450°C:seen ja jauhetaan jäädyttämisen jälkeen. Jauhe sekoitetaan sitten vielä kerran edellä esitetyllä tavalla vesipitoisen ammoniumkloriditai -bromidiliuoksen kanssa ja saatetaan samanlaiseen elektrolyysiprosessiin. Tätä varten se voidaan joko kuljettaa vielä kerran saman elektrolyysilaitteen läpi tai se voi kulkea toisen samanlaisen ensimmäiseen laitteeseen kytketyn laitteen läpi. Myös toisessa elektrolyysissä käytetty ammoniumkloriditai bromidiliuos voidaan dekanttoimisen jälkeen käyttää vielä kertaalleen.

Pesun ja kuivaamisen jälkeen saatu jauhe koostuu miltei kokonaan punaisesta, harvinaisen maametallin oksisulfidia olevasta loisteaineesta, joka ei sisällä enempää epäpuhtauksia kuin tunnetun, esim. saksalaisen hakemusjulkaisun DE 21 26 893 regeneroimismenetelmän mukaisesti regeneroitava loisteaine, niin että sitä tällaisella menetelmällä käsittelyn jälkeen uudelleen voidaan käyttää kuvapinnan valmistukseen, jolloin tämä on mahdollista lisäämällä tai lisäämättä tehdastuoretta loisteainetta ilman kuvapinnan laadun huonontumista. Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan n. 95 % kuvapintatilan poistokanavissa olevan kerrostuman sisältämästä punaisesta, harvinaisen maametallin oksisulfidia olevasta loisteaineesta saada talteen.

Vaikka keksinnön mukaisessa menetelmässä luonnostaan käyttökustannukset ja kulut ovat huomattavasti korkeammat kuin tekniikan tason mukaisissa menetelmissä vain heikosti likaantuneiden harvinaisen maametallin oksisulfidia olevien loisteaineiden regeneroimiseksi, niin on tämän loisteaineen korkeasta hinnasta johtuen myös sen talteenotto kuvapintatilan poistokanavien kerrostumasta taloudellisesti kannattava.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä televisiovärikuvaputken, harvinaisen maametal-
lin oksisulfidia olevan punaisen loisteaineen eristämiseksi voimak-
kaasti likaantuneesta kerrostumasta kuvapintatilan poistokanavissa
joka kerrostuma muiden epäpuhtauksien lisäksi myös sisältää sinkki-
sulfidiin ja sinkki-kadmiumsulfidiin perustuvaa vihreää ja sinistä
loisteainetta, polyvinyylialkoholia ja ammoniumbikromaattia, jolloin
ensin poistetaan karkeat epäpuhtaudet seulomalla, pestään pois vesi-
liukoiset aineosat, kuten polyvinyylialkoholi, ammoniumbikromaatti
jne., kuumennetaan noin 450°C:seen orgaanisten aineosien haihdutta-
miseksi ja jäähdytetään ja hienonnetaan jäljelle jäänyt massa,
t u n n e t t u siitä, että suoritetaan lisäksi seuraavat menetelmä-
vaiheet:

a. sekoitetaan vesipitoinen ammoniumkloridi- tai -bromidi-
liuoksen kanssa,

b. elektrolysoidaan läpivirtauksen aikana grafiittielektro-
dien välissä,

c. suodatetaan rikki ja katodiliete pois,

d. kootaan astiaan, annetaan kiinteiden aineosien laskeutua
ja dekantoidaan neste, ja

e. toistetaan menetelmävaiheet a-d sen jälkeen kun on uudel-
leen kuumennettu, jäähdytetty ja hienonnettu.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että elektrodit ja elektrolyytti jäähdytetään saman-
aikaisesti elektrolyysin aikana.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että jäähdytys suoritetaan vastavirtaperiaatteella.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että estetään elektrodien inaktivoituminen loisteaineen,
rikin ja katodilietteen kerrostumisen vaikutuksesta puhaltamalla
ilmaa tai typpeä loisteaine-ammoniumkloridi- tai -bromidiseokseen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että ilman tai typen sisäänpuhaltaminen suoritetaan
vastavirtaan elektrolyyttiin nähden.

6. Laite patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän toteut-
tamiseksi, t u n n e t t u siitä, että elektrolyysiä varten käyte-
tään pitkittäin jaettua grafiittiputkea (3) ja että tällöin molem-

mat toisistaan eristetyt putken puolikkaat (31, 32) toimivat elektrodeina.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen laitteisto, t u n n e t-
t u siitä, että pitkittäin jaettu grafiittiputki on ympäröity jääh-
dytysletkuilla tai jäähdytysvaipalla.

Patentkrav:

1. Förfarande för isolering av ett televisionsfärgbildrörs röda lysämne av en sällsynt jordmetalls oxisulfid ur den starkt förorenade avlagringen i skärmrummets avloppskanaler, vilken förutom andra föroreningar även innehåller på zinksulfid och zink-kadmiumsulfid baserat, grönt och blått lysämne, polyvinylalkohol och ammoniumbikromat, varvid man först avlägsnar grova föroreningar genom siktning, tvättar bort vattenlösliga komponenter såsom polyvinylalkohol, ammoniumbikromat osv., upphettar till ca 450°C, varvid organiska beståndsdelar förflyktigas och avkyler och finfördelar den återstående massan, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför ytterligare följande processteg:

a. omrör med en vattenhaltig ammoniumklorid- eller -bromidlösning;

b. elektrolyserar under genomströmningen mellan grafit-elektroder,

c. filtrerar bort svavlet och katodslammet,

d. samlar i ett kärl, låter de fasta beståndsdelarna sjunka och dekanterar vätskan, och

e. upprepar processtegen a-d efter att man åter upphettat, avkyllt och finfördelat.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man avkyler elektroderna och elektrolyten samtidigt under elektrolysen.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att avkylningen utförs enligt motströmsprincipen.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man förhindrar en inaktivering av elektroderna på grund av avlagring av lysämne, svavel och katodslam genom inblåsning av luft eller kväve i lysämne-ammoniumklorid- eller bromidblandningen.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför inblåsningen av luften eller kvävet motströms i förhållande till elektrolyten.

6. Anordning för genomförande av förfarandet enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att för elektrolysen

används ett på längden delat grafitrör (3) och att därvid de båda från varandra isolerade rörhälfterna (31, 32) tjänar som elektroder.

7. Anordning enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att det på längden delade grafitröret är omslutet med kylslangar eller av en kylmantel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 126 893 (C 09 k 1/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 864 273 (C 09 k 1/10).

