

CRT 玻璃高温自蔓延反应过程中铅的挥发及纳米晶化规律研究

王 昱, 谢毅君, 高 雅, 朱建新

(中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要: 研究了废旧阴极射线管(CRT)玻璃高温自蔓延技术制备纳米 PbO 的基本过程和规律, 考察了 Fe_2O_3 -Mg-CRT 自蔓延体系的最高燃烧温度及燃烧波传播速率, 探索了不同 CRT 玻璃对比对铅提取率、物相组成以及微观形貌的影响, 分析了高温自蔓延反应过程中铅的挥发及纳米晶化规律, 并对 CRT 高温自蔓延反应过程中的热力学机理和铅的挥发机制进行了初步研究. 实验结果表明, 随着 CRT 玻璃加入量的增加, 高温自蔓延反应的最高燃烧温度、燃烧波传播速率和产物纳米 PbO 颗粒的团聚程度均呈减小的趋势. 当 CRT 玻璃加入量为 40wt%, CRT 中铅的回收率约为 93%, 产物为球状的 PbO 纳米颗粒, 粒径 40~50 nm. 本研究可以为 CRT 高温自蔓延处理技术的工业化应用提供一定的理论依据和数据基础.

关 键 词: 废旧阴极射线管玻璃; 高温自蔓延技术; PbO; 纳米颗粒

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Lead Evaporation from CRT Glass and Nanocrystallization Mechanism in the High-temperature Self-propagating Process

WANG Yu, XIE Yi-Jun, GAO Ya, ZHU Jian-Xin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Lead evaporation and recovery of nanoparticle materials from waste cathode-ray tube (CRT) glass using the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method was investigated. The reaction temperature and combustion velocity of the mixture of Fe_2O_3 -Mg-CRT in the SHS process were studied in detail. Then the lead extraction ratio, phase compositions as well as the micromorphology of extracted PbO nanoparticles were examined. The thermodynamics of lead evaporation and nanocrystallization mechanism were also analyzed. It can be found that the SHS reaction temperature and combustion velocity decrease with increasing CRT glass content, and the addition of CRT glass as a diluent can be used to control the SHS lead extraction behavior to obtain PbO nanoparticles with good dispersion and morphology. With 40wt% CRT glass addition, about 93% of lead can be recovered from CRT glass as nano-sized PbO with high purity. The collected PbO nanoparticles are almost spherical in shape with particle sizes ranging from 40 nm to 50 nm, which are mainly from the volatilization and rapid condensation during the SHS process. The study indicates a novel method to recycle and reuse waste CRT glass.

Key words: waste CRT glass; SHS; PbO; nanoparticles

电子废弃物是目前世界上增长最快的固体废弃物之一. 目前中国个人电脑和电视机的年废弃数量

已经超过了 1000 多万台. 并且, 2009 年开始实施的家电“以旧换新”政策也加速了旧家电的淘汰, 仅

收稿日期: 2011-12-26; 收到修改稿日期: 2012-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(20977105, 50708110) National Natural Science Foundation of China (20977105, 50708110)

作者简介: 王 昱(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: 10wangyu@gmail.com

通讯作者: 朱建新, 副研究员. E-mail: zhujx@rcees.ac.cn

在 2009 年 8 月至 2010 年 5 月期间, 回收的废旧 CRT 电脑和电视机的数量就分别达到 59.4 万台和 1206.3 万台^[1-2]. 废弃的 CRT 玻璃含有约 20%~30%氧化铅, 如不加以妥善回收或处置, 将会对自然环境和人类健康造成很大的危害^[3].

CRT 玻璃中铅的分离和回收技术是目前 CRT 玻璃资源化和再生利用的热点和难点. 研究表明, 铅在 CRT 玻璃中扮演着网络中间体的角色, PbO₃ 多面体被 SiO₄ 四面体紧紧地包裹而构成连续的三维网状结构^[4-6]. 因此, CRT 的玻璃态稳定结构对铅的分离造成了困难. Yot 等^[7]采用碳化硅作为还原剂, 采用 950℃的高温, 处理 1 h, 铅的回收率约为 40%. 虽然目前也有一些学者将 CRT 玻璃高温处理制备陶瓷和釉质材料, 但由于相关产品中含有大量的铅, 仍具有较大的环境风险, 废旧 CRT 玻璃的处理成为中国电子废弃物处理处置的关键问题之一.

高温自蔓延反应技术(SHS)具有反应时间短、能源利用率高和处理过程经济等优点, 在超高温材料合成、金属间化合物的制造以及粉末冶金工程中有广泛的应用. 同时, 高温自蔓延反应温度高、升温速度快、装置简单和反应一经点燃就不需要任何形式的外在能源的特点, 在废物处理技术方面具有较强的优势. 2001 年, Sannia 等^[8]使用高温自蔓延技术成功处理含锌废物. 郭志锰等^[9]也采用高温自蔓延技术合成 SrTiO₃, 处理核废物.

本工作主要研究了废弃 CRT 玻璃高温自蔓延制备纳米 PbO 的可行性, 考察了 Fe₂O₃-Mg-CRT 自蔓延体系的热动力学特性, 探索了不同 CRT 玻璃对比对铅的分离率、物相组成以及纳米 PbO 微观形貌的影响, 分析了高温自蔓延反应过程中铅的挥发机理.

1 实验

试验所用 CRT 玻璃取自废弃的 CRT 彩色显示器中的锥玻璃, 其主要的化学组成如表 1 所示. 首先将 CRT 玻璃用行星式球磨机破碎并过φ187.5 μm 筛网, 然后将所得 CRT 玻璃粉末放置于烘箱中, 在 105℃下干燥 24 h. 实验中所采用的自蔓延反应剂为分析纯的 Fe₂O₃ 和 Mg(摩尔比 1:3), CRT 玻璃的加入量为样品总质量的 10wt%~70wt%.

取 5 g 按一定比例均匀混合的 CRT 玻璃、Fe₂O₃ 和 Mg 粉末压制坯体, 制坯压力 10 MPa, 时间 2 min, 坯体尺寸约为 40 mm×8 mm×7 mm. 自蔓延反应时, 将坯体竖立放置在反应仓内, 采用钨丝通电加热, 电流 10~15 A, 点火时间 2~3 s. 分别利用红外测温枪(Raytek 3i)和电子秒表测定和记录自蔓延反应过

表 1 试验所用 CRT 玻璃化学成分的 XRF 分析
Table 1 Chemical compositions of investigated CRT glass tested by XRF

Composition	wt%
SiO ₂	52.45 ± 2.01
PbO	22.89 ± 0.91
K ₂ O	8.66 ± 0.62
Na ₂ O	5.67 ± 0.25
Al ₂ O ₃	3.68 ± 0.04
CaO	2.74 ± 0.31
MgO	2.43 ± 0.66

程中最高燃烧温度及燃烧波传播速率.

高温自蔓延反应完成后得到两种产物: 纳米 PbO 颗粒(挥发冷凝物)和燃烧后固体剩余物. 产物的物相鉴定采用 X 射线衍射分析(XRD, χ' Pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands); 样品中 Pb 元素的含量采用美国环保署 SW846-3050 消解程序完全消解, 并用 ICP-OES(OPTIMA 2000, PerkinElmer, U. S.)测定; 收集到的纳米 PbO 颗粒首先放置于无水乙醇中使用超声波将粉末分散, 然后使用透射电镜(TEM, H-7500, Hitachi, Japan)分析. 剩余固体样品的环境浸出毒性按照美国环保署固体废物 SW804-1311 毒性浸出鉴别程序进行实验评价.

2 结果及分析

2.1 CRT 高温自蔓延燃烧波传播规律

Fe₂O₃、Mg 和 CRT(CRT 玻璃的简称, 下同)的高温自蔓延实验结果表明, 当 CRT 的加入量为 10wt%~60wt%时, 体系可以维持自蔓延反应. 当 CRT 加入量为 10wt%~30wt%, 体系的高温自蔓延反应极为剧烈, 燃烧过程会发生强烈的熔质飞溅; 同时, 样品有明显的熔融和塌陷现象. 当 CRT 加入量为 40wt%~60wt%时, 燃烧速度均匀, 反应过程平稳, 无明显飞溅发生, 样品形状完整.

图 1(a)是 Fe₂O₃、Mg 和 CRT 高温自蔓延反应的最高燃烧温度与 CRT 加入量的关系图, 从图中可以看出随着 CRT 加入量的增加, 系统的最高燃烧温度呈降低趋势. 当 CRT 加入量为 10wt%时, 系统的最高燃烧温度为 2765 K; 当 CRT 加入量为 60wt%时, 最高燃烧温度下降到 1527 K.

图 1(b)是 Fe₂O₃、Mg 和 CRT 高温自蔓延反应燃烧波传播速率与 CRT 加入量的关系图, 从图中可以看出, 随着 CRT 加入量的增大, 燃烧波的传播速率呈降低趋势. 当 CRT 加入量为 10wt%时, 燃烧波的平均传播速率高达 23.6 mm/s; CRT 加入量为

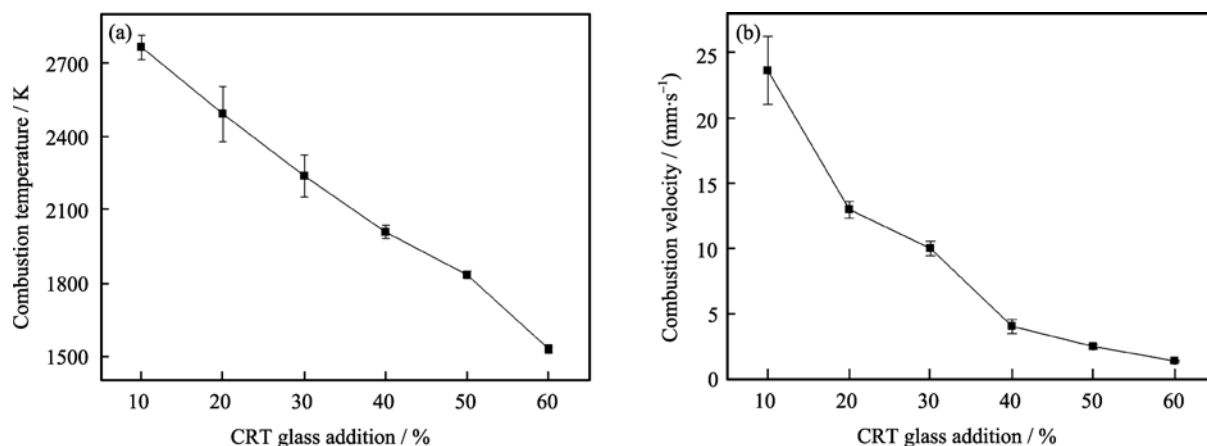
图 1 CRT 加入量对(a)最高燃烧温度(T_c)和(b)燃烧波传播速率的影响

Fig. 1 Effect of CRT addition in the original mixture on (a) maximum combustion temperature and (b) the combustion velocity

20wt%~30wt%时, 燃烧波传播速率迅速降低至 10~13 mm/s; CRT 加入量为 40wt%~60wt%时, 燃烧波的传播速率维持在 5 mm/s 以下。

当 CRT 加入量为 70wt%时, 使用钨丝加热 5 s 时也不能点燃压坯样品。从实验结果可以看出, 使用单位质量的 Fe_2O_3 和 Mg 自蔓延剂最多约可以处理 1.5 倍质量的 CRT 废物。

2.2 CRT 高温自蔓延反应铅的分离规律

表 2 是 Fe_2O_3 、Mg 和 CRT 高温自蔓延反应氧化铅挥发量与 CRT 加入量的关系表, 从表中可以看出当 CRT 加入量为 10wt%~40wt%时, 高温自蔓延反应过程中氧化铅的回收率在 93%以上。当 CRT 加入量为 50wt%时, 氧化铅的回收率约为 78%。但当 CRT 加入 60wt%时, 仅有约 12%的氧化铅挥发和分离出来。

图 2 是不同 CRT 加入量高温自蔓延反应挥发凝结物的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 当 CRT 加入量为 40wt%及以上时, 挥发冷凝物的物相主要为 PbO 。而当 CRT 加入量为 10wt%~30wt%时, 挥发冷凝物的物相组成比较复杂, 除了主要物相 PbO 外, 还有 MgO 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 等物相存在。分析可知, 当 CRT 加入量为 10wt%~30wt%时, 自蔓延反应的最高燃烧

温度约为 2237~2765 K 之间, 远远超过 PbO 的沸点但低于 SiO_2 的沸点(3223 K)及 MgO 的沸点(3873 K)^[10], 因此当 CRT 加入量较低时, SiO_2 、 Fe_2O_3 和 MgO 主要来自反应过程发生的火焰飞溅, 而不是由挥发产生的。当 CRT 加入量加大时, 燃烧比较稳定, 无明显飞溅现象发生, 所以产物 PbO 纯度较高。

图 3 是 Fe_2O_3 、Mg 和 CRT 体系高温自蔓延反应完成后固体剩余物的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 残余相的主要物相为 Mg_2SiO_4 、 MgO 、Fe, 表明高温自蔓延反应的主要放热反应为:

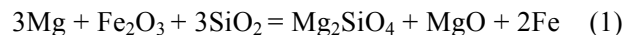


表 3 是高温自蔓延处理前后 CRT 样品的环境毒性浸出实验结果, 可以看出高温自蔓延可以实现废弃 CRT 的高效无害化, 处理后固体剩余物的毒性浸出浓度从原始 CRT 的 72.5 mg/L 降低到 0.02~0.18 mg/L。原始的 CRT 浸出浓度高出危险废物环境浸出毒性标准 10 倍以上, 处理时需要对 Pb 固化稳定化后进入专门的危险废物填埋场。而经高温自蔓延处理后,

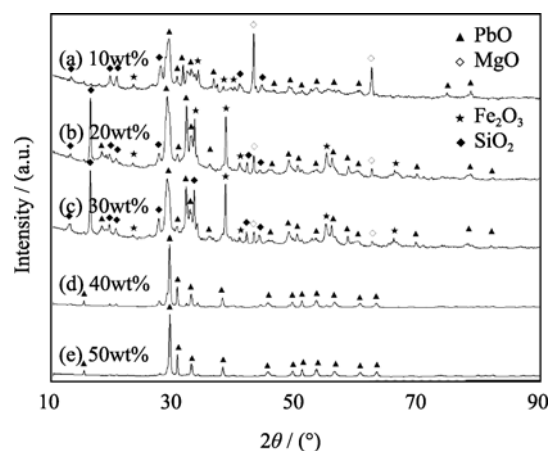


图 2 不同 CRT 加入量时, 挥发凝结物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of prepared powders with various CRT additions in the original mixture

表 2 不同 CRT 加入量时 PbO 的分离效率Table 2 Extraction ratio of PbO on CRT addition

No	CRT /wt%	Mg /wt%	Fe_2O_3 /wt%	PbO evaporated/wt%
CRT10	10.0	28.2	61.8	94±0.7
CRT20	20.0	25.1	54.9	95±0.7
CRT30	30.0	21.9	48.1	95±0.3
CRT40	40.0	18.8	41.2	93±0.5
CRT50	50.0	15.7	34.3	78±1.5
CRT60	60.0	12.5	27.5	12±3.6

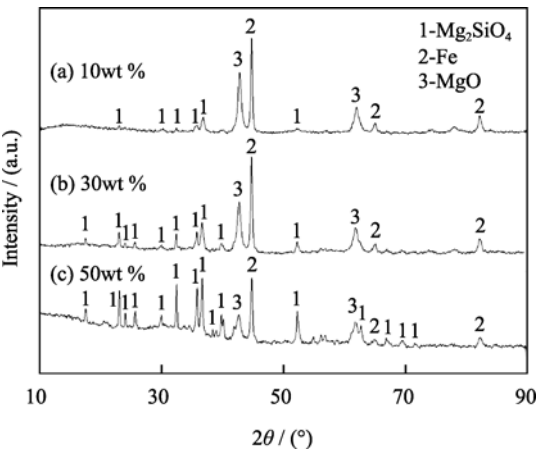


图 3 不同 CRT 加入量时, 固体剩余物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of residues with various CRT additions in the original mixture

样品完全可以作为普通废物处理或进行资源化利用。
2.3 纳米氧化铅的微观形貌

图 4 是 CRT 加入量分别为 10wt%和 40wt%时, 经高温自蔓延处理得到的纳米 PbO 颗粒的 TEM 照片。从图 4 可以看出, 高温自蔓延产生的快速加热和急速冷却条件, 有利于形成形状规则的球形纳米

表 3 高温自蔓延处理前后 CRT 样品的毒性浸出浓度
Table 3 TCLP results of lead with various CRT additions after SHS treatment

Sample	Pb concentration in TCLP /(mg·L ⁻¹)
CRT	72.5
CRT10	0.10
CRT20	0.09
CRT30	0.18
CRT40	0.02
CRT50	0.07
CRT60	0.10
Regulatory limitation	5.00

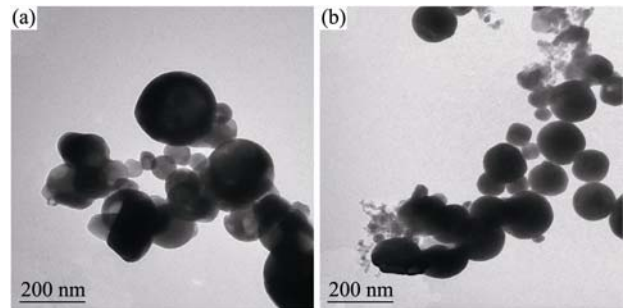


图 4 不同 CRT 加入量以及最高燃烧温度条件下合成的纳米 PbO 颗粒的 TEM 照片
Fig. 4 Typical TEM images of the as-prepared PbO nanoparticles with different CRT additions at different combustion temperatures
(a) CRT=10wt%, T_c =2765 K; (b) CRT= 40wt%, T_c =2008 K

PbO 颗粒, 尺寸介于 40~50 nm 之间。该类纳米 PbO 可以作为重要的工业原料用于制造燃速催化剂、化学电源的活性物质、高折射率的光学玻璃等方面, 具有较高的潜在商业价值。

从图 4 中还可以看出, 增加 CRT 加入量, 纳米 PbO 的团聚程度呈降低趋势, 当 CRT 加入量为 40wt%, 得到分散程度较好的纳米 PbO 颗粒。这主要是由于当 CRT 加入量较小时, SHS 燃烧温度较高, PbO 的挥发速率相对较快, 单位时间内颗粒之间的碰撞和结合频率越高, 这导致了较大团聚体的形成^[11-13]。

结合表 2 和图 2 对照图 4 的表观形貌分析结果可知: 当 CRT 加入量为 40wt%, 高温自蔓延过程结果较优, 不但可以得到纯度较高和形状规则的纳米 PbO 颗粒, 而且可以实现相对较高的废物处理量。

高温自蔓延过程中 CRT 玻璃中氧化铅的挥发和冷凝过程主要有两种形式: 一种形式是在高温自蔓延反应过程中快速挥发和冷凝形成纳米 PbO 颗粒; 另一种形式是高温自蔓延反应首先使 CRT 成为过热液体, 而反应后过热液体中的 PbO 逐渐挥发和冷凝形成 PbO 纳米颗粒。根据过热液体的闪蒸理论, 过热液体的闪蒸率可用下式表示:

$$\eta_{\max} = C_p \frac{T_c - T_b}{H_v}$$

(2)

其中 η_{\max} 、 C_p 、 T_b 和 H_v 分别为过热液体的闪蒸率、热容、闪蒸物质的沸点和蒸发潜热。 T_c 是过热液体温度, 在本研究中为自蔓延反应实际燃烧温度。

图 5 是当高温自蔓延初始混合物中 CRT 玻璃的含量为 10wt%~40wt%时铅的理论闪蒸率, 由图可知铅的理论闪蒸率只占实际提取率的 8.96%~34.23%。这表明高温自蔓延反应的铅提取过程即纳米 PbO 主

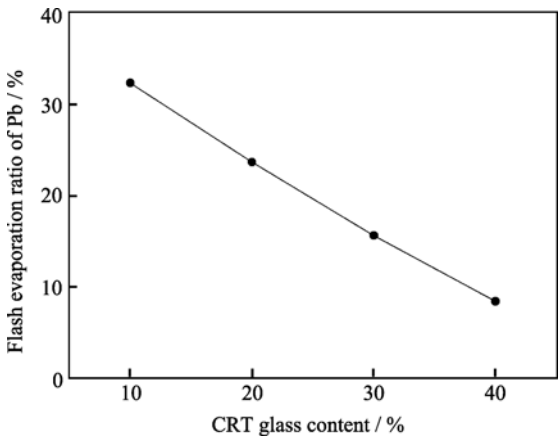


图 5 高温自蔓延初始混合物中 CRT 的含量为 10wt%~40wt% 时铅的理论闪蒸率
Fig. 5 Flash evaporation ratio of Pb with various CRT additions ranged from 10wt% to 40wt%

要是在高温自蔓延反应过程中挥发并快速冷凝完成的,具有工艺简单和生产效率高的优点。

2.4 反应机理研究

反应过程中的活化能是高温自蔓延反应特性分析的重要依据。当假设该高温自蔓延体系的燃烧波为稳态燃烧,则可根据 Khachin 导出的在稳态燃烧条件下的燃烧速率 v 的表达式计算^[14]:

$$v^2 = f(n) \frac{aC_p}{Q} \frac{RT_c^2}{E} K_0 \exp(-E/RT_c) \quad (3)$$

其中 a , T_c , C_p , Q 和 E 分别为导热系数、最高燃烧温度、定压热容、反应热和反应活化能。 $f(n)$ 为反应级数为 n 的函数,假设本反应为一级反应,即 $n=1$, $f(n)=1$ 。

通过实验测出不同最高燃烧温度下的燃烧速率,作出 $\ln(v/T_c) \sim 1/T_c$ 图,如图 6 所示。由图 6 可以看出,该高温自蔓延体系的反应活化能呈现两段式变化趋势,这表明该高温自蔓延体系在不同燃烧温度条件下的燃烧机理不同。实验现象也表明随着初始混合物中 CRT 加入量的不同,该高温自蔓延过程呈现不同的燃烧模式。根据斜率计算图中两个不同斜率对应的反应活化能分别为 165.9 和 81.7 kJ/mol,两个过程的速控步骤分别为化学反应控制和扩散控制。

Fe_2O_3 、Mg 和 CRT 高温自蔓延反应的现象与 Porcu 等^[15]利用高温自蔓延处理石棉的现象和规律基本一致。当 CRT 加入量为 40wt%~60wt%时,CRT 体系反应活化能与石棉体系反应活化能 58.9 kJ/mol 接近,表明两个体系反应机理基本一致,废物处理过程中的热量均来源于自蔓延剂 Fe_2O_3 与 Mg 的反应放热,石棉及 CRT 在自蔓延系统中起的作用主要是稀释剂。

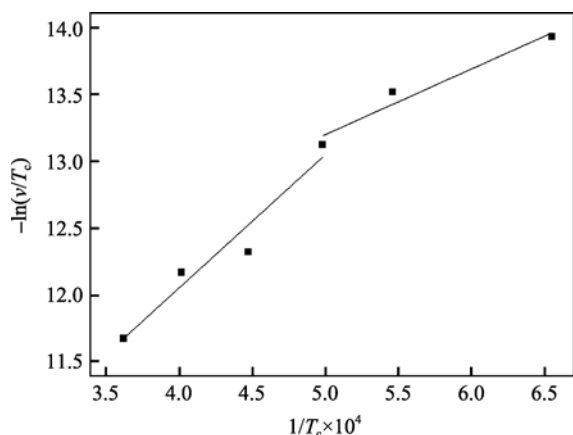


图 6 CRT 高温自蔓延反应的 $\ln(v/T_c)$ 对 $1/T_c$ 拟合图
Fig. 6 Plot of $\ln(v/T_c)$ vs $1/T_c$ for the SHS treatment of CRT

3 结论

1) 采用高温自蔓延技术可以实现 CRT 玻璃铅的高效分离,生成并回收纳米 PbO 。燃烧剩余的固体残余物可以作为普通废物处理或资源化回收;

2) Fe_2O_3 、Mg 和 CRT 高温自蔓延体系中,随着 CRT 加入量的增加,系统的最高燃烧温度及燃烧波传播速率均呈降低趋势,废弃 CRT 的作用类似于稀释剂,不参与燃烧和放热反应;

3) 当 CRT 加入量为 40wt%时,铅的回收率约为 93%,纳米 PbO 的尺寸为 40~50 nm;纳米 PbO 主要是在高温自蔓延反应过程中挥发并快速冷凝完成的。

参考文献:

- [1] Chi X W, Streicher-Porte M, Wang M Y L, *et al.* Informal electronic waste recycling: a sector review with special focus on China. *Waste Manage.*, 2011, **31**(4): 731–742.
- [2] Ministry of Environmental Protection of China. Guideline on the Preparation of Development Plan for the WEEE Industry, 2010. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201011/t20101116_197563.htm.
- [3] Lee C H, Hsi C S. Recycling of scrap cathode ray tubes. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(1): 69–75.
- [4] Witkowska A, Rybicki J, Trzebiatowski K, *et al.* Influence of hydrogen reduction on the structure of PbSiO_3 glass: an EXAFS study. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **276**(1/2/3): 19–26.
- [5] Witkowska A, Rybicki J, Di Cicco A. Structure of partially reduced $x\text{PbO}(1-x)\text{SiO}_2$ glasses: combined EXAFS and MD study. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**(5): 380–393.
- [6] Mear F O, Yot P G, Kolobov A V, *et al.* Local structure around lead, barium and strontium in waste cathode-ray tube glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**(52/53/54): 4640–4646.
- [7] Yot P G, Mear F O. Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**(1): 117–123.
- [8] Sannia M, Orru R, Concas A, *et al.* Self-propagating reactions for environmental protection: Remarks on the treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**(3): 801–807.
- [9] ZHANG Rui-Zhu, GUO Zhi-Meng, GAO Feng. Solidification of HLW into mineral-like materials by SHS method. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, **29**(1): 25–29.
- [10] Speight J G. Lange's Handbook of Chemistry, 16th Edition. New York: McGraw-Hill, 2005.
- [11] Turker M. Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 2004, **367**(1/2): 74–81.
- [12] Simchi A, Ahmadi R, Reihani S M S, *et al.* Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process. *Mater. Des.*, 2007, **28**(3): 850–856.
- [13] Ehrman S H, Aquino-Class M I, Zachariah M R. Effect of temperature and vapor-phase encapsulation on particle growth and morphology. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(4): 1664–1671.
- [14] Holt J B, Munir Z A. Combustion synthesis of titanium carbide-theory and experiment. *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**(1): 251–259.
- [15] Porcu M, Orru R, Cincotti A, *et al.* Self-propagating reactions for environmental protection: treatment of wastes containing asbestos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**(1): 85–91.