

废阴极射线管玻璃的处置方案研究

李金惠* 苑文仪 刘丽丽

清华大学环境科学与工程系, 北京 100083

摘要 随着显示器技术升级换代, CRT 显示器逐渐被平板显示器所取代, 导致其废弃量逐年递增, 其中废阴极射线管 (CRT) 显示器占较大比例。废 CRT 显示器中含铅 CRT 玻璃属于危险废物, 已成为电子废物处理关注的重点。本文从废 CRT 玻璃的处理处置现状出发, 总结并归纳了目前我国废 CRT 玻璃处置所面临的问题, 针对该些问题提出了有效的处理方案。

关键词: 废阴极射线管玻璃; 电子废物; 处理与处置; 循环利用; 建筑材料

Abstract

With the rapid development of IT technology and the quality of people's life, the amazing speed of changing the IT products has induced to the increase in the electronic wastes in which scrap cathode ray tubes take up a large proportion. Cathode ray tube glass is one kind of hazardous waste, thus it has to be disposed of in safe and reasonable way. In this study, the problem from how to dispose of scrap cathode ray tube glass was summarized, and at the same time the resolutions had been addressed.

Keywords: scrap cathode ray tube glass; e-waste; treatment and disposal; recycling; building material

前言

阴极射线管(cathode ray tube, CRT) 是工业化生产最早、应用最广泛的显示技术, 具有技术成熟、可靠性高、使用寿命长等优点, 作为电视机、计算机显示器以及示波器等电子设备的主要显示设备^[1]。目前, 我国现有电视机的社会保有量超过 4 亿台, 其中绝大多数为 CRT 电视机, 计算机 CRT 显示器的保有量也已超过 4000 万台^[2]。随着电子显示设备技术的快速发展, 液晶显示器的出现以及其独特优越性严重地冲击了 CRT 显示器的市场占有率, 加速了其淘汰速度。

目前, 我国已经发展成为电器电子产品的生产、消费大国, 大量电器电子产品已到了淘汰报废的高峰期。从 2009 年 6 月 1 日我国家电产品“以旧换新”政策推广实施, 截止到 2010 年 5 月底, 共计回收废弃电子电器产品约 1500 万台, 其中电视机约占 82%。全国 28 个试点省市共回收约 1200 万台显示器, 几乎全部是阴极射线管 (CRT) 显示器, 而 CRT 显示器中黑白电视机约占 2/3。随着显示器技术升级换代, CRT 显示器逐渐被平板显示器所取代, 如何处置/利用数量如此庞大的废 CRT 显示器, 已成为我国环境保护领域所面临的一大挑战。

一、CRT 玻璃特性

CRT 显示器分为黑白和彩色两种, CRT 玻璃是 CRT 显示器的重要组成部分, 约占总质量的 50%, 黑白和彩色 CRT 玻璃在化学组分上存在着较大差异。黑白 CRT 玻璃由含铅量在 0~4% 之间的碱性铝硅酸盐玻璃均质材料组成, 而彩色 CRT 玻璃

主要包括屏玻璃、锥玻璃，其含铅质量分数分别为 0~4%和 12~28%。

CRT 玻璃中铅是一种毒性较大的重金属。李金惠^[3]采用水平振荡法对彩色 CRT 和黑白 CRT 玻璃壳样品进行了铅浸出实验,探讨了粒径和浸取液 pH 值对铅元素浸出的影响。王喆^[4]采用水平振荡法、翻转法、硫酸硝酸法以及醋酸缓冲溶液法四种方法研究了 CRT 显示器玻璃中铅的浸出毒性,得出结果是废 CRT 玻璃无论填埋还是直接进入土壤或水体环境,都存在环境风险。以后各研究得出一个结论:废 CRT 玻璃问题尽量避免以填埋方式进行解决。Stephen E. M, Timothy G. T 等^[5~7]人采用美国 EPA 的 TCLP 毒性浸出标准对废 CRT 玻璃铅进行了浸出毒性实验。结果发现,黑白 CRT 玻璃中铅的浸出浓度均没有超过美国危险废物鉴别标准 5mg/L,而彩色 CRT 玻璃壳中的铅浸出浓度平均值约为 18.5mg/L,远远超出了危险废物鉴别标准。表 1 中列出了上述实验结果。

同时,CRT 玻璃是一种不可忽视的资源。据估算,全国在用的 CRT 玻璃重量约 600 万吨,其中总含铅量约 50 万吨。炼铅的原料主要是硫化铅矿,采出的矿石品位一般低于 3%,须经选矿得到铅精矿再行冶炼,而彩色 CRT 锥玻璃中铅品位则达到 20%左右。表 2 中列出了循环再利用废玻璃所带来的经济和环境效益。

表 1 浸出毒性实验中 CRT 玻璃各部分的浸出液中的铅浓度(mg/L)

CRT	组成	彩色 CRT		黑白	
		屏玻璃	锥玻璃	屏玻璃	锥玻璃
Timothy G. Townsend		0.22	75.3	0.03	0.03
李金惠		—	45.0	—	—
王喆		—	11.3	—	—

“—”表示没有实验数据。

表 2 循环再利用 1 吨废玻璃所带来的经济及环境效益

石英砂	纯碱	长石粉	煤炭	电能	空气污染	水污染
720Kg	250Kg	60Kg	10t	400KW·h	减少 20%	减少 50%

二、 CRT 玻璃技术研究及我国 CRT 玻璃处理面临的问题

(一) CRT 玻璃技术研究现状

进入 2000 年后,随着废 CRT 产生量的急剧增加,其所带来的日益严重的环境问题才逐渐被关注。综合考虑资源、环境、技术、经济等多方面因素,对废 CRT 玻璃实行资源化再利用是最合理方式。目前,废 CRT 玻璃的再利用主要分为两种途径^[8,9]: (1) 闭环循环,即将废 CRT 玻璃返回原制造流程用于新玻璃的再制造; (2) 开环循环,即将 CRT 玻璃转化为其他产品运用于其他领域,实现其资源化。国内外研究学者针对废 CRT 玻璃处理处置方法研究主要集中于以下四个方面: CRT 玻璃壳再生产、填埋^[10]、作为建筑原材料^[11~14]以及铅提取^[15,16]。

（二）我国 CRT 玻璃处理面临的问题

经过废弃电器电子产品处理企业拆解后产生的黑白 CRT 玻璃数量庞大，而目前黑白 CRT 显示器几乎已经退出市场。技术上，CRT 玻璃生产企业可以使用黑白 CRT 玻璃作为彩色 CRT 锥玻璃生产的部分原材料。但由于黑白 CRT 玻璃含铅量低，在生产彩色 CRT 锥玻璃过程中需再投入金属铅，导致 CRT 玻璃生产企业成本过高，无法进行大批量使用。

目前，废彩色 CRT 玻璃主要作为 CRT 玻璃再生原料，并且仍具有很好的再利用市场。我国大多数废弃电器电子产品处理企业缺乏 CRT 玻璃的锥屏玻璃分离和清洗技术，难以进行深度资源化再利用。同时 CRT 玻璃来源分散、可行的 CRT 处理设施少、技术类型单一、运输距离长等原因，造成部分废弃电器电子产品处理企业存在 CRT 玻璃堆积局面。

三、CRT 玻璃的解决方案

由于黑白 CRT 玻璃与彩色 CRT 玻璃结构及成分不同，重金属铅浸出毒性也不相同，为了安全、科学地解决该问题，需对二者分别进行处理。黑白 CRT 玻璃屏、锥玻璃化学组分相同，进行处理处置时无需进行屏锥分离，可以整体处理。而彩色 CRT 玻璃中屏、锥玻璃含铅量存在很大差异，需将二者分离后分别处理。

（一）再制造 CRT 玻璃

废 CRT 玻璃再生利用于新 CRT 玻璃是解决其的最佳途径，但由于 CRT 显示器市场萎缩原因，目前国内 CRT 玻璃生产企业仅剩 3 家，分别为咸阳彩虹公司、郑州安飞电子玻璃有限公司和河南安彩高科股份有限公司。

废黑白 CRT 玻壳的屏锥玻璃都含铅，因此只能作为新彩色 CRT 锥玻璃的原料，并且只能少量掺入废彩色 CRT 锥玻璃中使用，目前国内玻壳生产企业可以以 20% 的比例掺入废彩色 CRT 锥玻璃中再利用。据估算废黑白 CRT 玻壳社会保有量约为 70 万吨，而通过玻壳企业再利用每年消化量约为 2 万吨。如按彩色 CRT 显示器 5 年内退出市场，彩色 CRT 玻壳生产企业可消化约 10 万吨废黑白 CRT 玻璃。

废彩色 CRT 玻壳屏锥玻璃的组分不相同，用于再制造时需要将两者分离、清洗，分别制造屏、锥玻璃。若不将屏锥玻璃分离，也可将两者整体清洗后用于锥玻璃再制造。据估算废彩色 CRT 玻壳的社会保有量约 525 万吨（其中屏玻璃 350 万吨，锥玻璃 175 万吨），通过彩色 CRT 玻壳企业利用废 CRT 玻壳进行再制造，每年消化量约为 28 万吨。如按 CRT 显示器 5 年内退出市场，彩色 CRT 玻壳企业可消化约 140 万吨废彩色 CRT 玻璃。

（二）制备建筑材料

随着人们的环保意识加强和能源的紧缺，人们开始意识到废 CRT 玻璃是个不小的可再生利用的资源。将废 CRT 玻璃实行资源化再利用是其合理、可行的解决途径。废 CRT 玻璃可用于制造泡沫玻璃、玻璃陶瓷、陶瓷釉料等建筑用材是目前研究的热点。

但结合我国目前 CRT 处理面临实际现状，提出了以下可行途径：

1、泡沫玻璃

泡沫玻璃是一种耐酸、耐碱的保温隔热材料，在建筑、石油化工、船舶等领域有广泛的应用前景。在生产性能要求不是太高的泡沫玻璃时，使用的原材料上可以是一些工业废玻璃，故为废 CRT 玻璃资源化提供了途径。

废黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃可用作生产节能环保建筑材料—泡沫玻璃的原材料。目前，我国约有 20 家泡沫玻璃生产厂家，主要分布在江浙地区。而我国电子废物主要产生地也集中在这些地区或周边。如果将废 CRT 玻璃用于制造泡沫玻璃，在一定程度上可以节省运输成本。国内泡沫玻璃生产厂家主要是以废平板玻璃为基本原料生产泡沫玻璃。对废黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃制备泡沫玻璃的配方加以研制，利用现有泡沫玻璃生产线即可。黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃替代废平板玻璃生产泡沫玻璃具有发泡温度低，降低能耗的优点，据估算年可回收再利用几万吨 CRT 玻璃。

随着我国建筑保温材料要求的不断提高和泡沫玻璃市场的扩大，废玻璃原料需求量也将逐步增大。

2、人造大理石水晶板材

废黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃可以用于生产人造大理石水晶板材，替代人造大理石，用于室内、外的装修。该技术可以通过科研单位与玻璃生产厂家进行洽谈、合作，该方法经济可行，可解决人造大理石制造成本高等问题。目前，我国人造大理石年生产量为 3000 万平方米。通过该方法，每年大约可以消纳 30 万吨废 CRT 玻璃。

3、粘土砖、陶瓷制品的助熔剂以及釉料

废黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃可以作为熔剂原料，辅以廉价的化工原料和天然陶瓷原料，生产外墙砖、彩釉砖和面釉的釉料。目前，据估算中国每年需釉料约为 8 万吨。国内已成功利用废工业玻璃制备出釉料，如使用黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃制备釉料，只需要在技术上加以研究即可，但通过该方法再利用废 CRT 玻璃规模有限。

4、制备玻璃用品

(1) 生活玻璃用品

废黑白 CRT 玻璃和彩色 CRT 屏玻璃可以用于制备除餐饮用具外的小型生活玻璃用品，如笔筒、烟灰缸、烛台等。目前，国内仅生产烟灰缸数量高达上亿只，重量达 10 万吨之多。该途径在技术、经济以及环境效益等方面均是可行的。目前，该途径在国内尚没有实例，主要是由于国内废玻璃收集体系不完善，没有固定的废玻璃来源。

(2) 制备琉璃工艺品

废彩色 CRT 锥玻璃可作为生产琉璃工艺品的原材料。在琉璃的生产过程中，需要加入氧化铅以增加其产品的料性、光泽性以及重金属感。其含铅量约为 24%，与彩色 CRT 锥玻璃相当。

目前，每年我国大约生产 5 万吨以上琉璃工艺品，并出口到东南亚及欧洲国家。以质量分数为 60~70%的 CRT 显像管锥玻璃作为原材料，加入其他部分原材料和着色金属，通过特定烧制工艺即可得到琉璃产品。本产品已经在上海某家玻璃公司成功试制。若通过该法每年可以处理约 2.5 吨废彩色 CRT 锥玻璃。

(三) 铅冶炼和制备防辐射玻璃

CRT 玻璃可作为铅和铜冶炼助熔剂。在金属铅和铜冶炼过程中需加入助熔剂，目的是促进正硅酸铁矿渣的形成，常用的助熔材料主要是硅砂。CRT 锥玻璃与冶金助熔剂在化学成分上比较相似，可采用 CRT 玻璃代替部分天然助熔剂用于冶金工业。美国一家最大的铅冶炼与回收厂，Doe Run 公司，就利用了废 CRT 玻璃作

为冶炼助熔剂，但具体运行情况、实际处理量并不清楚。

与其它方法相比，该法比较简单、直接。但 CRT 锥玻璃中硅的含量较低(约为硅砂的 50%)，需要两倍的玻璃来代替硅砂。这样会产生更多的炉渣，处理更多的炉渣（炼铅炉渣中含铅量为 1~4%）势必会提高生产成本。不同 CRT 玻璃生产厂家的 CRT 玻璃成分不稳定，存在一定技术难点；工艺改动，成本投入大，经济效益不理想，冶炼企业对此兴趣不大，在推动方面具有一定难度。

防辐射玻璃是一种含铅量在 60%以上防护玻璃，主要用于核工业及医疗机构 X 射线防护方面。将废彩色 CRT 锥玻璃制备成防辐射玻璃存在可能性，但对 CRT 玻璃的使用量非常有限，并不能作为一条主要的使用途径。

（四）填埋

从废 CRT 产生初期到本世纪初，在世界大部分国家，填埋是废 CRT 玻璃的主要处理方式。甚至现在，部分国家或地区仍将填埋作为处理处置废 CRT 玻璃主要方式。但随着 CRT 玻璃在填埋场时间的推移，废 CRT 玻璃中重金属铅将会溶出而进入地下水，将会给人类健康带来严重危害。美国环境保护署曾在一份报告中写道，城市固体废物中 98.7%金属铅来源于电子废物，其中 29.8%就来自于废 CRT 玻璃。目前，美国大部分州已经规定，禁止废彩色 CRT 玻璃以填埋方式进行处置。我国填埋场污染控制标准中没有特别针对 CRT 玻璃入场进行规定。

黑白 CRT 玻璃的浸出毒性结果，建议按照一般工业固体废物进行处理，可以进入生活垃圾填埋场进行填埋。但为了避免铅污染以及玻璃资源化再利用的需要，不推荐使用填埋方法。

结 语

关于废 CRT 玻璃处理处置技术研究，国内尚是一片空白，需要政府、科研单位以及企业三方全面合作推动。在此过程中，需要注意一下几方面：

（1）目前，CRT 玻璃主要还是用于再生产新 CRT 玻璃，为延长该途径的生存时间，应加大对 CRT 玻璃壳生产行业的扶持力度

（2）解决废 CRT 玻璃问题，单纯使用一种方案难以全面解决，应当因地制宜采取多种方案来处理废 CRT 玻璃；

（3）政府应对废 CRT 玻璃资源化再利用企业给予一定的经济及政策扶持，提高再利用企业的积极性，促进废 CRT 玻璃资源化利用的顺利推广；

（4）废 CRT 玻璃作为原料生产建材制品是一条可行解决途径，但须尽快出台相关标准以指导和规范市场。

参考文献

- [1] 吴霆, 李金惠, 李永红(2003), 废旧计算机CRT监视器的管理和资源化技术[J]. 环境污染治理技术与设备.
- [2] 魏金秀, 汪永辉, 李登新(2004), 国内外电子废弃物现状及其资源化技术[J], 东华大学学报.
- [3] 李金惠, 温雪峰(2006), 电子废物处理技术[M], 北京:中国环境科学出版社.
- [4] 王喆, 刘少卿, 陈晓民, 李艳霞, 何孟常, 林春野(2008), 废旧阴极射线管 (CRT) 显示器玻壳中铅浸出特性研究[J], 环境工程.
- [5] Jang ,Y.C., Timothy, T.G. (2003), Leaching of lead from computer printed wire boards and

- cathode ray tubes by municipal solid waste landfill leachates [J], Environmental Science and Technology.
- [6] Musson, S.E., Jang, Y.C., Timothy, T.G., Chung, I.H. (2000), Characterization of lead leachability from cathode ray tubes using the toxicity characteristic leaching procedure [J], Environmental Science and Technology..
- [7] Spalvins, E., Dubey, B., Timothy, T.G. (2008), Impact of Electronic Waste Disposal on Lead Concentrations in Landfill Leachate [J], Environmental Science and Technology.
- [8] Ching-Hwa, L., Chang-Tang, C., Kuo-Shuh, F., Tien-Chin, C. (2004). An overview of recycling and treatment of scrap computers[J]. Journal of Hazardous Materials.
- [9] Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A. (2005). Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses[J]. Waste Management.
- [10] Industry Council for Electronics Equipment Recycling, 2004. Material Recovery from Waste Cathode Ray Tubes (CRTs), Waste and Resources Action Program, Report published by Waste and Resources Action Program, UK, 70.
- [11] ICER (Industrial Council for Electronic Equipment Recycling) (2004). Material recovery from waste cathode-ray tubes (CRTs). In: Creating Markets for Recycled Resources, Waste and Resource Action Program (WRAP). Oxon, United Kingdom.
- [12] Mear, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., (2005). Elaboration and characterization of foam glass from cathode ray tubes [J]. Advances in Applied Ceramics.
- [13] Mear, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., (2006). Characterization of porous glasses prepared from Cathode Ray Tube (CRT) [J]. Powder Technology.
- [14] Mear, F., Yot, P., Ribes, M., (2006). Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses[J]. Materials Letters.
- [15] Mengjun, C., FuShen, Z., Jianxin, Z., (2009), Lead recovery and the feasibility of foam glass production from funnel glass of dismantled cathode ray tube through pyrovacuum process[J], Journal of Hazardous Materials.
- [16] Yot, P., Mear, F., (2009), Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride[J], Journal of Hazardous Materials