

中国典型液晶显示设备中有毒有害物质 存量及其污染流向分析*

庄绪宁^{1,2} 李敏霞³ 宋小龙^{1,2} 王瑞雪^{1,2} 顾卫华^{1,2} 张晓娇^{1,2} 白建峰^{1,2}

(1.上海第二工业大学电子废弃物研究中心,上海 201209;

2.上海第二工业大学资源循环科学与工程中心,上海 201209;3.生态环境部华东核与辐射安全监督站,上海 200233)

摘要 为科学应对废液晶显示器(LCD)设备回收管理挑战,研究采用 GM(1,1)及 Weibull 分布函数模型对中国 3 大类典型 LCD 内主要有毒有害物质存量及其动态报废量进行理论分析。结果表明:(1)2003—2025 年中国国内台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视的总消费量约 74.6 亿台,其中台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视分别为 42.7 亿、10.0 亿、21.9 亿台。(2)至 2025 年,中国国内市场消费的 3 大类典型 LCD 中所含液晶、重金属、溴系阻燃剂等有毒有害物质总存量将达 32 658.5 t,其中液晶和 As 最高,总存量将分别为 10 914.4、10 535.8 t。(3)自 2010 年起中国 LCD 报废量逐年增加,至 2025 年 LCD 的年报废量将达 4.8 亿台,其所含各主要有毒有害物质的年报废量为 1 782.5 t。(4)当前回收模式与处理水平下,废 LCD 回收处理工艺中拆解、LCD 面板破碎、有机污染物去除、铜(In)回收与塑料外壳再生等处理流程是污染物释放的主要环节。

关键词 液晶显示器 污染物存量 动态报废量 污染流向

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.04.009

Stocks of hazardous substance in typical liquid crystal display equipment in China and its pollution flow analysis ZHUANG Xuning^{1,2}, LI Minxia³, SONG Xiaolong^{1,2}, WANG Ruixue^{1,2}, GU Weihua^{1,2}, ZHANG Xiaojiao^{1,2}, BAI Jianfeng^{1,2}. (1.WEEE Research Center of Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209; 2.Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209; 3.Eastern Office of the National Nuclear Safety Administration, Shanghai 200233)

Abstract: To scientifically cope with the management and recycling challenges of waste liquid crystal display (LCD) equipment, stocks of the hazardous substance in typical LCD equipment and its flow to waste stream were estimated with the GM (1,1) model and Weibull distribution model. Results showed that: (1) there would be up to 7.46 billion sets of LCD desktop monitors, notebooks and LCD TVs sold in the Chinese market from 2003 to 2025, in which the consumption amount of LCD desktop monitors, notebooks and LCD TVs were 4.27 billion, 1.00 billion and 2.19 billion respectively. (2) The stocks of liquid crystals, heavy metals and brominated flame retardant in the typical LCD equipment of desktop monitors, notebooks and LCD TVs would be 32 658.5 tons till 2025, with liquid crystals and As accounting for the largest amount which were 10 914.4 tons and 10 535.8 tons respectively. (3) The annual amount of discarded LCD equipment increased since 2010 and it would reach up to 0.48 billion sets in 2025, in which 1 782.5 tons of hazardous and toxic substance were stocked. (4) Under the current recycling condition, the hazardous substance contained in discarded LCD equipment would release in the deep recycling process of dismantling, LCD panel crushing, combustion/pyrolysis of organics, In recovery and plastic recycling.

Keywords: liquid crystal display; stocks of hazardous substance; annual discarded amount; pollutant flow

液晶显示器(LCD)作为性能优越的显示终端,已被广泛用于电脑、电视、手机等电器电子产品中,2010年起全球每年生产并销售以LCD为显示终端的电器电子设备2亿台以上^[1-2]。近年来,随着LCD相关电器电子设备使用功能的结束,LCD逐渐进入集中报废期,由此带来的资源与环境问题值得关注。

LCD结构与材料组成复杂,除印刷线路板等电器电子产品共有的典型危险部件外,其还含有背光灯、LCD面板等独有核心部件,这两大部件中含Hg、Cr、As、Sn、Ni、Zn、Cu、In及液晶等有毒有害物质^[3-5],同时其塑料外壳中还含有多溴联苯醚(PBDEs)、四溴双酚A(TBBPA)等溴系阻燃剂^[6],

第一作者:庄绪宁,女,1984年生,博士,副研究员,研究方向为固体废弃物资源化与无害化。

*国家自然科学基金资助项目(No.21707088);上海市自然科学基金资助项目(No.16ZR1412500);上海市Ⅱ类高原学科环境科学与工程(资源循环科学与工程)建设项目;上海第二工业大学校级重点学科建设项目(No.XXKZD1602)。

对生态环境及人类健康具有潜在危害。

现有针对废 LCD 的研究多偏重资源化处理技术^[7-10],对其环境风险属性关注不足,鲜少有对其环境风险的系统性定量分析。随 LCD 报废高峰期的到来,加强对其报废量与有毒有害物质存量的系统评估与定量分析,对其环境污染风险的系统管控具有重要意义。

本研究基于中国台式电脑显示器、笔记本电脑及液晶电视 3 大类典型 LCD 的历史销售量,对中国 2003—2025 年 3 大类典型 LCD 总销售量及其动态报废量进行预测分析,并以此为基础对 LCD 典型部件背光灯、LCD 面板及塑料外壳中所含主要有毒有害物质(液晶、重金属、溴系阻燃剂)总存量及其动态报废量进行估算分析。在中国当前回收处理模式下,识别各主要有毒有害物质的关键释放环节与污染流向,以期对废 LCD 的回收管理与污染防控提供支撑。

1 分析方法与数据来源

1.1 分析方法

本研究以 3 大类典型 LCD 为研究对象(其市场占比在 2011 年前基本为 100%,2011 年仍维持在 70%以上),其销售量、报废量及主要有毒有害物质含量是本研究的关键数据,其中销售量包含历史销售量与模型预测两部分,报废量为模型预测数据,主要有毒有害物质含量是基于市场调研、实验分析与加权模型分析综合所得(Hg 的数据由课题组前期研究直接获得)。

1.2 销售量

1.2.1 历史数据

2003—2016 年中国 3 大类典型 LCD 的销售量数据来源于历年中国电子信息产业统计年鉴,其当年国内实际销售量按式(1)进行计算。

$$C_i = S_i - E_i + I_i + O_i \quad (1)$$

式中: i 为典型 LCD 序号,1、2、3 分别表示台式电脑显示器、笔记本电脑和液晶电视; C_i 为当年 i 产品的国内实际销售量,台; S_i 、 E_i 、 I_i 、 O_i 分别为年鉴中当年 i 产品的年销售量、年出口量、年进口量、企业自用及其他用量,台。

1.2.2 模型预测

基于 2007—2016 年的国内实际销售量数据,采用灰色 GM(1,1)模型^[11]对中国 2017—2025 年台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视 3 大类典型 LCD

的销售量进行预测,预测数据相对误差分别为 0.14、0.07、0.09,预测效果较好。

1.3 报废量预测模型

Weibull 已被广泛用以表征机械、电子、电气等产品的生命周期分布,它能在获取有效数据情况下提供较准确的模式分析图表^[12]。本研究采用 Weibull 分布函数(见式 2)^[13]表征 3 大类典型 LCD 的报废分布特征。

$$\omega(t) = k(t - t_0) / [T^2 e^{k(t-t_0)/T}] \quad (2)$$

式中: t_0 为产品首次进入使用阶段的年份; t 为年份(其中首年调整为 $t_0 + 0.9$); $\omega(t)$ 为 t_0 年进入使用阶段的产品在 t 年仍在使用的比例; k 为分布参数,其中台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视的 k 分别为 2.2、2.2、3.1^[14]; T 为平均使用寿命年限,其中台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视分别为 6、4、10^[15]。

根据产品使用寿命的 Weibull 分布函数,可依据式(3)计算某年某一类型 LCD 的报废量,并以此为基础求和计算获得一定时间周期内某一类型 LCD 的报废总量。

$$M(t) = M_0 \times \omega(t) \quad (3)$$

式中: $M(t)$ 为 t 年 LCD 报废量,台; M_0 是某年 LCD 首次进入使用阶段的量,台。

需要指出的是,本研究中所界定的废 LCD 均指退出使用阶段的 LCD,不包括经翻新或维修后再次进入使用阶段的二手设备。

1.4 关键参数

1.4.1 LCD 主流尺寸

经调研,中国典型 LCD 主流尺寸及其市场占比见表 1。

1.4.2 关键参数数据来源及取值

塑料外壳质量、LCD 面板质量、LCD 面板面积是基于实验拆解数据,根据市场占比进行加权平均后综合所得。

液晶浓度来自于行业报告;塑料外壳中阻燃剂含量来源于文献^[16];LCD 面板重金属含量来源于实验分析,为混合样品浓度,具体分析见文献^[17]。

实验样品筛选自中国 3 大类典型 LCD 中市场占比高、具代表性的 19 个品牌,共 50 台 LCD 终端显示产品(9 台笔记本电脑、15 台台式电脑显示器、26 台液晶电视),这些产品的生产年份、结构设计、屏幕尺寸、使用时间各不相同,能较真实反应当前废 LCD 的组成情况。关键参数数据来源及参数取值见表 2。

表 1 中国典型 LCD 主流尺寸及其市场占比¹⁾
Table 1 The main panel size and market share of typical LCD equipment in China

LCD 类型	出货尺寸	市场占比/%	代表性尺寸
台式电脑显示器	15.0~21.3	21.4	15.0、17.0、19.0
	21.5~22.0	28.6	21.5、22.0
	23.0~25.0	35.7	23.0、24.0
	27.0~35.0	14.3	27.0、28.0
笔记本电脑	10.0~13.3	33.3	10.0、12.0
	14.0~14.1	22.0	14.0、14.1
	15.0~15.6	38.9	15.0
	17.0~18.4	5.8	17.3
液晶电视	<32.0	8.0	22.0
	32.0	30.3	32.0
	37.0~45.0	23.8	37.0、40.0、42.0、43.0
	46.0~50.0	15.0	46.0、47.0、48.0、50.0
	52.0~55.0	14.7	52.0、55.0
	58.0~60.0	2.0	58.0、60.0
	65.0	5.2	65.0
	>65.0	1.0	70.0、75.0

注: ¹⁾ LCD 面板尺寸的国际通用单位为英寸;数据来源于埃信华迈(HIS Markit)行业报告、安信证券研究中心调研报告、群智咨询调研报告、西南证券调研报告、拆解实验结果。

2 结果与讨论

2.1 中国典型 LCD 中有毒有害物质存量分析

由图 1 可看出,自 2003 年起中国 3 大类典型 LCD 的年销售量总体呈现逐年增长趋势,至 2016 年台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视典型 LCD 年销售量分别为 1.1 亿、0.5 亿、0.8 亿台,预计至 2025 年年销售量将分别达到 6.2 亿、0.8 亿、2.5 亿台,是 2016 年的 5.6、1.6、3.1 倍,整体消费量较

大。根据预测,2003—2025 年中国国内台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视典型 LCD 的总消费量约 74.6 亿台,其中台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视分别为 42.7 亿、10.0 亿、21.9 亿台。需要指出的是,除上述 3 大类典型 LCD 外,LCD 还被广泛应用于手机、平板电脑及车载电子设备中,由于本研究并未将手机、平板电脑及车载电子设备等纳入研究范围,因此中国 LCD 的实际消费量数据或高于上述预测数据。

根据图 1 与表 2,预测得中国国内典型 LCD 主要有毒有害物质存量,结果见表 3。截至 2016 年,中国国内市场消费的 3 大类典型 LCD 中所含液晶、重金属、溴系阻燃剂(PBDEs+TBBPA)等有毒有害物质总存量为 8 703.5 t,此后随产品销售量的持续增长其总存量快速增长,至 2025 年将达 32 658.5 t。各主要有毒有害物质中,液晶和 As 最高,至 2025 年其总存量将分别为 10 914.4、10 535.8 t。LCD 面板中还含有存量巨大的 Sn、Cr、Zn、Ni、In、Cu、Cd 等有毒有害金属,至 2025 年总存量分别为 2 945.3、2 800.2、2 645.4、1 104.3、693.9、585.7、221.9 t。LCD 塑料外壳中 PBDEs、TBBPA 等溴系阻燃剂的含量相较液晶、重金属等低,其 2025 年总存量为 196.4 t。由于发光二极管(LED)背光灯的普及与替代,LCD 背光灯中的 Hg 存量在 2015 年已达上限,约 15.2 t,2015 年后投放进入市场的 LCD 所用背光灯中已基本不含 Hg,使其环境风险降低^[18]。

此外,经与欧盟、日本等发达地区与国家已有研究对比,中国 LCD 面板所含 As、Cr、Ni、Sn、Zn、Cu

表 2 关键参数数据来源及参数取值
Table 2 The data sources and values of key parameters

参数	数据来源	代表性	参数取值		
			笔记本电脑	台式电脑显示器	液晶电视
塑料外壳质量/g	拆解实验、市场调研、加权模型	中国	738.9	1 158.8	4 430.3
LCD 面板质量/g		中国	181.4	532.3	2 086.8
LCD 面板面积/cm ²		中国	561.8	1 479.7	5 242.6
液晶质量浓度/(mg·cm ⁻²)	行业报告	全球	0.6	0.6	0.6
阻燃剂质量浓度/(mg·kg ⁻¹)	PBDEs	文献[16]	1.9	1.9	1.9
	TBBPA		11	11	11
LCD 面板重金属质量浓度/(mg·kg ⁻¹)	Cr	实验分析	418.0	422.3	391.8
	Ni		149.6	160.2	158.2
	As		31.0	8.7	2 301.8
	Zn		1 207.6	64.6	499.8
	Sn		667.6	614.5	320.4
	In		193.0	87.3	53.4
	Cd		24.7	0.3	47.5
	Cu		63.7	157.0	49.6

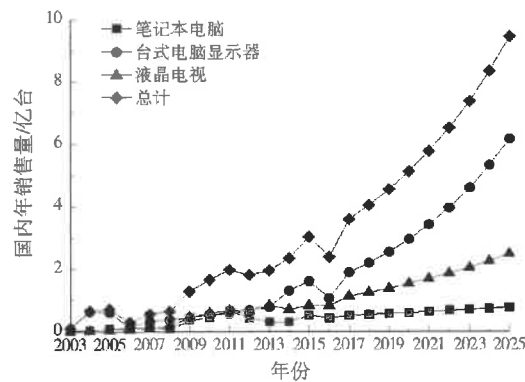


图 1 中国 2003—2025 年国内典型 LCD 年销售量趋势
Fig.1 Domestic sales data of typical LCD equipment in 2003-2025 in China

等浓度普遍较高(见表 4),这一差异可能与中国电器电子产品中有毒有害物质使用限制相关法律法规的颁布与实施迟于发达国家及地区有关。同时也提示,相较于欧盟、日本等发达地区与国家,中国 LCD 面板所含有毒有害金属的潜在环境风险更大,需对其可能引发的环境污染与生态毒性予以高度关注。需要特别指出,本研究中液晶电视的

As 远高于欧盟地区但低于日本 LCD 面板(含 As)含量,这主要是由于在早期 LCD 面板玻璃生产过程中 As 被作为消泡剂使用,其用量受面板玻璃生产工艺影响显著,存在某一特定品牌或某一特定类别产品中的 As 含量远高于其他品牌与产品类别的情况。但从长时间周期看,随面板玻璃生产工艺的改进与换代升级,其 As 含量已呈下降趋势并逐渐退出应用,因此 2017—2025 年上市的 LCD 面板中 As 的实际浓度数据或低于本研究中的浓度,因而中国 LCD 中 As 的实际存量将在一定程度上低于本研究分析结果。

2.2 LCD 理论报废量及有毒有害物质动态报废量

2.2.1 LCD 理论报废量预测

由图 2 可看出,中国 LCD 自 2010 年起逐步进入报废期,随后各类 LCD 的报废量均呈逐年增长态势,其中台式电脑显示器的年报废量及增速最大,笔记本电脑次之,液晶电视的年报废量在 2019 年超过笔记本电脑,成为年报废量仅次于台式电脑显示器的 LCD 显示产品。根据预测,2020 年中国将产生

表 3 中国国内典型 LCD 主要有毒有害物质存量
Table 3 Stocks of main hazardous substance in typical LCD equipment in China

项目	笔记本电脑		台式电脑显示器		液晶电视		合计	
	2016 年	2025 年	2016 年	2025 年	2016 年	2025 年	2016 年	2025 年
液晶	138.5	338.7	736.6	3692.5	1 935.4	6 883.2	2 810.5	10 914.4
Hg	0.3	0.3	2.7	2.7	12.2	12.2	15.2	15.2
Cr	31.2	76.2	186.5	934.8	503.1	1 789.2	720.7	2 800.2
Ni	11.2	27.3	70.8	354.7	203.1	722.3	285.0	1 104.3
As	2.3	5.7	3.9	19.3	2 955.3	10 510.9	2 961.5	10 535.8
Zn	90.0	220.1	28.5	142.9	641.7	2 282.3	760.3	2 645.4
Sn	49.8	121.7	271.4	1 360.5	411.4	1 463.1	732.5	2 945.3
In	14.4	35.2	82.7	414.7	68.6	244.0	165.7	693.9
Cd	1.8	4.5	0.1	0.6	61.0	216.8	62.9	221.9
Cu	4.8	11.6	69.3	347.6	63.7	226.5	137.8	585.7
PBDEs+TBBPA	3.9	9.6	12.4	62.0	35.1	124.8	51.4	196.4
合计	348.2	850.9	1 464.9	7 332.3	6 890.6	24 475.3	8 703.5	32 658.5

表 4 与其他研究中 LCD 面板重金属质量浓度对比
Table 4 Comparison of the heavy metal content in the present study and published researches

地点	产品类别	质量浓度/(mg·kg ⁻¹)								数据来源	
		Cr	Ni	As	Zn	Sn	In	Cd	Cu		Pb
希腊	个人电脑显示器	211.1	80.1	467.8	49.3	103.5			13.2	258.3	文献[5]
	触屏 LCD	123.3	61.2	7.1	33.0	255.4			8.4	53.6	
希腊	液晶电视	154.7	130.3	626.9	1 141.6	144.8			23.2		文献[2]
	个人电脑显示器	160.5	134.0	606.2	1 304.8	255.2			13.7		
	平板电脑	220.2	169.4	3.5	1 134.0	762.7			16.0		
日本	LCD 面板(含 As)		<100.0	6 700.0		400.0			<100.0	<100.0	文献[19]
	LCD 面板(含 Sb)		<100.0	<100.0		1 100.0			<100.0	<100.0	
中国	台式电脑显示器	422.3	160.2	8.7	64.6	614.6	187.3	0.3	157.0		本研究
	笔记本电脑	418.0	149.6	31.0	1 207.6	667.6	193.0	24.7	63.7		
	液晶电视	391.8	158.2	2 301.8	499.8	320.4	53.4	47.5	49.6		

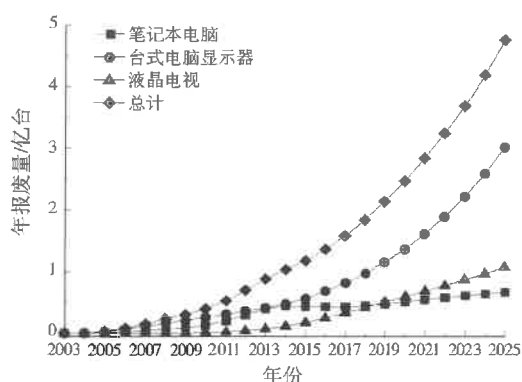


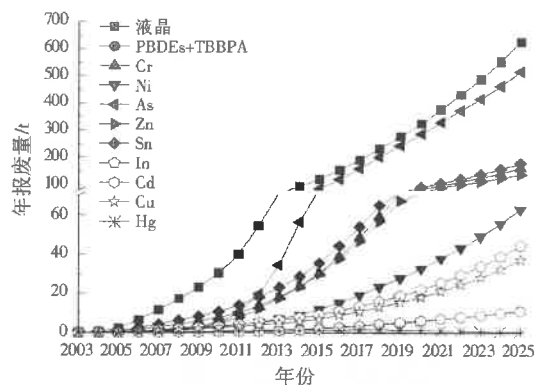
图2 中国2003—2025年国内主要LCD年报废量
Fig.2 Flows of LCD equipment to waste stream from 2003 to 2015 in China

2.5亿台废LCD,其中台式电脑显示器、液晶电视、笔记本电脑分别为1.4亿、0.6亿、0.5亿台;至2025年,废LCD将增至4.8亿台,其中台式电脑显示器、液晶电视、笔记本电脑分别为3.0亿、1.1亿、0.7亿台,5年增长了近1倍,规模如此庞大的废LCD所蕴含的二次资源量及环境风险巨大,是资源利用与环境保护不可忽视的重要内容。

2.2.2 有毒有害物质动态报废量分析

随着LCD的报废,其所含有毒有害物质亦同步进入废物流。随LCD的大量报废,进入废物流的有毒有害物质质量亦逐年增多,自2010年起各主要有毒有害物质的年报废量由67.2 t逐年增至2025年的1 782.5 t。其中,液晶、As的年报废量与增速最大,2010年年报废量分别为30.2、4.7 t,至2025年将增至626.2、515.1 t(见图3),15年分别增长了19.7、108.6倍。Cr、Zn、Sn的年报废量与增速居中,自2010年起分别以年均23.3%、27.8%和21.3%的速度递增,至2025年其年报废量分别达160.2、136.5、178.1 t。Ni、In、Cu、溴系阻燃剂(PBDEs+TBBPA)的年报废量与增速较平缓,至2025年年报废量分别

为62.8、44.3、37.0、11.2 t。综合考虑各主要有毒有害物质的年报废量及其生态环境毒性,在对废LCD进行回收管理与集中处理过程中需重点关注液晶、As、Cr、Zn、Sn、Hg和溴系阻燃剂的处理处置与污染防治,避免引起严重的环境污染问题。



注:PBDEs+TBBPA曲线与Cd基本重合。

图3 中国2003—2025年国内典型LCD主要有毒有害物质年报废量

Fig.3 Flows of the hazardous substance in LCD equipment to waste stream in 2003-2025

2.3 集中处理模式下各有毒有害物质的主要释放环节

LCD所含有毒有害物质在其使用与废弃后的回收处理过程中均会出现一定程度的释放、迁移等行为,其中塑料外壳中所含各类添加型阻燃剂在产品的整个生命周期中均存在释放行为,其他有毒有害物质如Hg、Cr、Ni、As、Sn、Zn、Cu等重金属及液晶等的释放则主要集中在设备废弃后的回收处理过程中,本研究重点对LCD废弃后在集中处理与处置过程中各主要有毒有害物质的释放环节进行识别。

当前中国废LCD的典型回收处理工艺见图4^[20-23]和图5^[24],其处理流程主要包括拆解、LCD面板深度处理、塑料外壳再生等环节。拆解是废LCD集中处理的首要环节,经拆解可实现线路板、背光

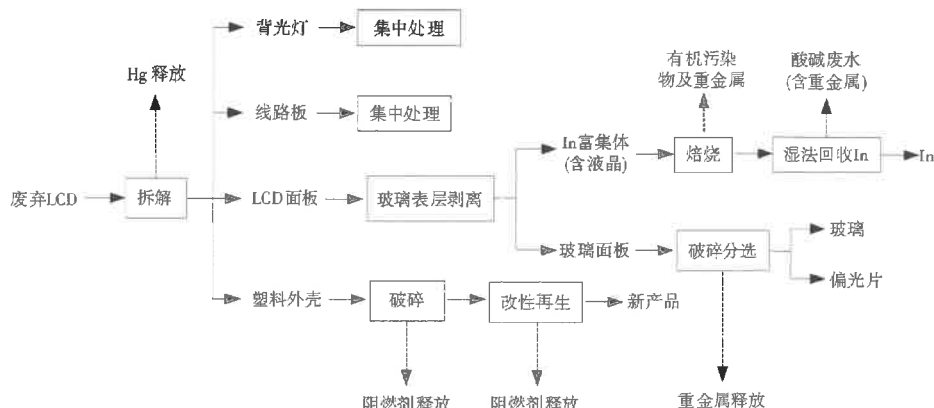


图4 中国废LCD典型回收处理工艺流程1

Fig.4 A typical technological process 1 for waste LCD equipment recycling

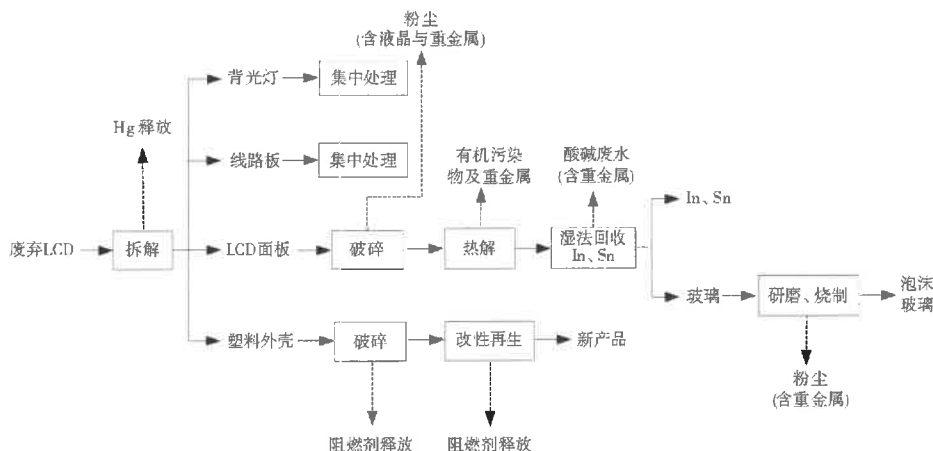


图5 中国废LCD典型回收处理工艺流程2

Fig.5 A typical technological process 2 for waste LCD equipment recycling

灯、LCD面板、塑料外壳等主要部件的有效分离,拆解所得线路板、含Hg背光灯等作为危险废物进行集中统一处理。LCD面板可进行深度处理,其深度处理工艺通常包括有机污染物去除、In回收、玻璃再生等流程^[25-27],其中In回收是LCD面板深度处理的重要内容,当前多采用湿法工艺,回收过程需经多道工序才能完成^[28-29]。塑料外壳则经分选破碎后进行注塑或改性再生,实现废塑料的循环利用^[30-31]。

在当前集中处理模式与典型回收处理工艺流程下,废LCD所含各主要有毒有害物质的释放与迁移主要发生在以下环节:

(1) 拆解:以冷阴极荧光灯管(CCFL)为背光灯的LCD在拆解过程中极易发生灯管的破损,从而导致Hg释放,拆解过程中Hg的污染防控是废LCD污染防控的首要环节。近年来,随LCD拆解量的逐年增长,其拆解过程中的Hg释放风险需加以重点防控,尤其是液晶电视中含大量CCFL,可能引起的Hg释放与污染风险尤为突出。根据李金惠等^[32]的研究,当前中国废液晶电视拆解行业每年有超过1t的Hg通过不同途径进入环境,其中约200kg以蒸气形式进入大气环境。

(2) LCD面板破碎:根据回收处理工艺的不同,LCD面板破碎过程中的环境污染风险存在差异,若保留有机污染物直接对整个LCD面板进行破碎,则破碎过程中会存在液晶、重金属的污染释放,若将有机污染物去除后再对玻璃面板进行破碎处理,则破碎过程中主要存在重金属污染释放风险,其释放形态以粉尘为主。因此,无论采用何种处理工艺,均需对破碎过程中的粉尘释放加以控制,以减少液晶、重金属的污染释放。

(3) 有机污染物去除:有机污染物去除(以焙烧、热解技术为主)过程中易产生多环芳烃、酚类、苯甲酸、醛、酮等^[33-34],同时玻璃基板内所刻蚀的部分重金属(如Cr、Fe、Cu、In、Zn等)也会在热处理过程中转移至飞灰与烟气中^[35],需对热处理尾气进行针对性处理与处置,以减少有机污染物及重金属向大气环境的迁移。

(4) In回收:在湿法回收工艺中,LCD面板内所含有毒有害金属会同步浸出至溶液中,从而产生大量含Cr、Cd、Cu、Sn、As、Zn等重金属的酸碱废液,需关注其可能引起的水体与土壤重金属污染风险。

(5) 塑料外壳再生:含阻燃剂的塑料外壳在拆解、破碎、改性再生等过程中均存在阻燃剂释放风险,破碎与改性再生过程中的释放速率与释放量最大,因此需加强塑料在再生利用过程中阻燃剂的释放控制,以减少其向周围环境的释放。

2.4 废LCD及其所含有毒有害物质的流向分析

基于当前中国废电器电子产品回收处理现状^[36],以2020年理论报废量为例绘制中国废LCD及其所含有毒有害物质流向图,结果见图6。LCD在报废后首先分流进入个体商贩和正规回收企业,并经拆解处理后分别进入下游深度资源化处理企业。在研究范围内,个体商贩与正规回收企业流向的关键不同在于拆解过程及拆解后对含Hg背光灯的处理:个体商贩在拆解过程中通常没有污染防控手段且拆解完成后将含Hg背光灯随意丢弃,导致0.4tHg释放;正规回收企业在拆解过程中会采取相应的Hg污染防控措施,同时将拆解所得含Hg背光灯按照危险废物管理标准进行储存并转运至专业处理厂进行处理,Hg释放0.1t,相较个体商贩可

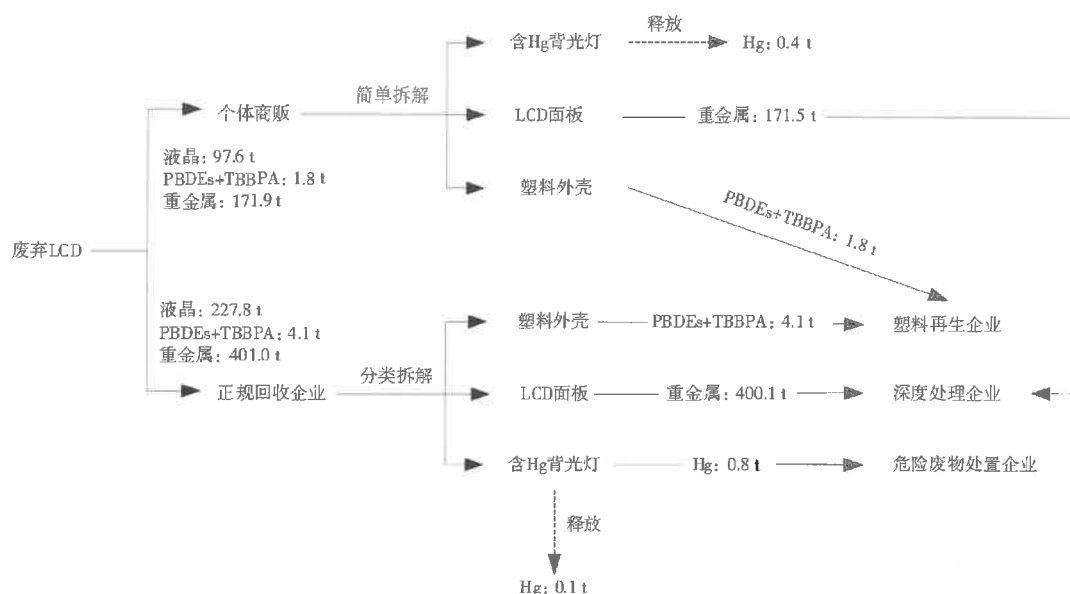


图6 2020年中国LCD所含有毒有害物质理论报废量及其流向分析
Fig.6 Theoretical amount of hazardous substance contained in discarded LCD equipment and its flow in China in 2020

大大减少 Hg 向周围环境释放。

LCD 面板、塑料外壳等拆解产物无论是经个体商贩还是正规回收企业最终均在市场作用下被转移至下游深度处理企业,其中塑料外壳进入塑料再生企业,LCD 面板进入面板深度处理企业进行资源回收与再生。与此同时,其所含有毒有害物质亦随之流向下流企业:溴系阻燃剂(PBDEs+TBBPA等)随塑料外壳进入塑料再生企业,液晶与重金属等则随面板进入深度处理企业。由此可知,在当前回收处理模式下中国废 LCD 所含液晶、重金属及溴系阻燃剂等有毒有害物质绝大部分进入后端深度处理阶段,该过程是污染防控的重点。当前中国对废电器电子产品污染防控的监管主要处于前端拆解阶段,对后端深度处理过程中的污染防控缺少有效监管,后续需在进一步提高正规拆解率与加强拆解监管的基础上进行产业链延伸,加强对下游深度处理企业的污染防控监管,减少有毒有害物质向周围环境的释放。

3 结论

(1) 基于历史销售量及 GM(1,1)模型对中国 2017—2025 年的 LCD 销售量进行预测,结果显示,2003—2025 年中国国内台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视的总消费量约 74.6 亿台,其中台式电脑显示器、笔记本电脑、液晶电视分别为 42.7 亿、10.0 亿、21.9 亿台。

(2) 至 2025 年,中国国内市场消费的 3 大类典

型 LCD 中所含液晶、重金属、溴系阻燃剂(PBDEs+TBBPA)等有毒有害物质总存量将达 32 658.5 t,其中液晶和 As 最高,总存量将分别为 10 914.4、10 535.8 t。LCD 面板中还含有存量巨大的 Sn、Cr、Zn、Ni、In、Cu、Cd 等有毒有害金属,至 2025 年总存量分别为 2 945.3、2 800.2、2 645.4、1 104.3、693.9、585.7、221.9 t。

(3) 基于 Weibull 分布函数模型的中国 LCD 年报废量预测结果显示,自 2010 年起中国 LCD 报废量逐年增加,至 2025 年 LCD 的年报废量将达 4.8 亿台,其所含各主要有毒有害物质的年报废量为 1 782.5 t。

(4) 当前回收模式与处理水平下,废 LCD 回收处理工艺中拆解、LCD 面板破碎、有机污染物去除、In 回收与塑料外壳再生等处理流程是污染物释放的主要环节,其中 Hg 释放主要发生在拆解过程中,液晶与重金属的污染释放主要发生在 LCD 面板破碎、有机污染物去除、In 回收等环节中,阻燃剂的释放则主要发生在塑料外壳再生环节。

(5) LCD 面板深度处理与塑料再生是污染物释放的关键环节,后续需在加强拆解监管的基础上向产业链下游延伸,加强对下游深度处理企业的监管,以减少有毒有害物质向周围环境的释放。

参考文献:

[1] ZHANG K, WU Y, WANG W, et al. Recycling indium from

- waste LCDs; a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 104: 276-290.
- [2] SAVVILOTIDOU V, HAHLADAKIS J N, GIDARAKOS E. Determination of toxic metals in discarded liquid crystal displays (LCDs) [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, 92: 108-115.
- [3] MARAGKOS K G, HAHLADAKIS J N, GIDARAKOS E. Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones[J]. Waste Management, 2013, 33(9): 1882-1889.
- [4] SAVVILOTIDOU V, HAHLADAKIS J N, GIDARAKOS E. Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs[J]. Waste Management, 2015, 45: 314-324.
- [5] KOLIAS K, HAHLADAKIS J N, GIDARAKOS E. Assessment of toxic metals in waste personal computers[J]. Waste Management, 2014, 34(8): 1480-1487.
- [6] AMATO A, ROCCHETTI L, BEOLCHINI F. Environmental impact assessment of different end-of-life LCD management strategies[J]. Waste Management, 2017, 59: 432-441.
- [7] AMATO A, BEOLCHINI F. End of life liquid crystal displays recycling; a patent review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 225(11): 1-9.
- [8] WANG R X, HOU Y Q, XU Z M. In-situ reaction for recycling indium from waste liquid crystal display panels by vacuum reduction with pyrolytic carbon as reductant[J]. Waste Management, 2019, 85: 538-547.
- [9] JOWKAR M J, BAHALOO HOREH N, MOUSAVI S M, et al. Bioleaching of indium from discarded liquid crystal displays[J]. Journal of Cleaner Product, 2018, 180(4): 417-429.
- [10] WANG C C, WANG H Y. Assessment of the compressive strength of recycled waste LCD glass concrete using the ultrasonic pulse velocity[J]. Construction & Building Materials, 2017, 137(4): 345-353.
- [11] 邓聚龙. 灰理论基础[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002.
- [12] 王俊博, 范蕾, 李新, 等. 基于物质流方法的中国铜资源社会存量研究[J]. 资源科学, 2016, 38(5): 939-947.
- [13] ABBASI G, BUSER A M, SOEHL A, et al. Stocks and flows of PBDEs in products from use to waste in the U.S. and Canada from 1970 to 2020[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1521-1528.
- [14] OGUCHI M, KAMEY T, YAGI S, et al. Product flow analysis of various consumer durables in Japan[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(3): 463-480.
- [15] HABUER NAKATANI J, MORIGUCHI Y. Time-series product and substance flow analyses of end-of-life electrical and electronic equipment in china[J]. Waste Management, 2014, 34(2): 489-497.
- [16] YU D, DUAN H, SONG Q, et al. Characterization of brominated flame retardants from e-waste components in China[J]. Waste Management, 2017, 68: 498-507.
- [17] 王雨, 庄绪宁, 毛少华, 等. 废 LCD 面板中有毒有害金属含量及生态风险分析[J]. 环境工程, 2020, 38(1): 117-121.
- [18] ZHUANG X N, WANG Y, YUAN W Y, et al. Stocks and environmental release of mercury in backlight cold cathode fluorescence lamps[J]. Waste Management and Research, 2018, 36(9): 849-856.
- [19] INABA K, MURATA T, YAMAMURA S, et al. Composition and elution behavior of various elements from printed circuit boards, cathode-ray tube glass, and liquid crystal displays in waste consumer electronics[J]. Analytical Sciences, 2018, 34(5): 583-588.
- [20] 扬州宁达贵金属有限公司. 一种将废液晶显示屏进行分体的方法: 201510551451.9[P]. 2015-11-25.
- [21] 扬州宁达贵金属有限公司. 从废液晶显示屏中综合回收铜、玻璃、偏光片的方法: 201510551419.0[P]. 2015-11-25.
- [22] 扬州宁达贵金属有限公司. 从废液晶显示屏中回收铜的方法: 201510551420.3[P]. 2015-11-18.
- [23] 合肥工业大学. 一种废旧液晶显示器的玻璃面板产业化回收方法及装置: 201310282499.5[P]. 2013-10-02.
- [24] 荆门市格林美新材料有限公司. 采用废液晶显示面板制备泡沫玻璃的方法: 201610964637.1[P]. 2017-03-22.
- [25] FERELLA F, BELARDI G, MARSILII A, et al. Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels[J]. Waste Management, 2017, 60: 569-581.
- [26] FAN C S, LI K C. Glass-ceramics produced from thin-film transistor liquid crystal display waste glass and blast oxygen furnace slag[J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 7117-7123.
- [27] 李龙珠, 唐惠东, 孙媛媛. 利用废液晶屏玻璃基板制备发泡材料工艺优化[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4451-4455.
- [28] 扬州宁达贵金属有限公司. 一种连续式粗铜置换装置: 201320510019.1[P]. 2014-02-25.
- [29] RUAN J, GUO Y, QIAO Q. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 545-551.
- [30] 徐静, 孙可伟, 李如燕. 废旧塑料的综合利用[J]. 再生资源研究, 2004, 19(1): 18-21.
- [31] MALDHURE A V, EKHE J D, DEENADAYALAN E. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(1): 1701-1712.
- [32] 李金惠, 王芳. 废 LCD 显示器背光源模组拆解过程中汞的释放特征[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2013, 53(4): 526-530.
- [33] CHIEN Y C, LIANG C P, SHIH P H. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of liquid crystal wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3): 910-914.
- [34] 梁继军. 废液晶显示器热处理过程产物研究[M]. 成都: 西南交通大学, 2009.
- [35] ZHUANG X, WANG Y, WANG R, et al. Thermal treatment of liquid crystal display panel scraps: the metals migration and potential environmental risk in solid residue[J]. Waste Management, 2019, 94: 49-57.
- [36] 谭琦璐. 我国城市高值再生资源循环利用目标测算及政策建议[J]. 能源与环境, 2020, 42(1): 19-24.

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2020-04-28)