

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 7/08 (2006.01)

C03C 25/70 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610014466.2

[45] 授权公告日 2010年1月13日

[11] 授权公告号 CN 100580073C

[22] 申请日 2006.6.28

[21] 申请号 200610014466.2

[73] 专利权人 何北菁

地址 300193 天津市南开区白堤路馨达园  
12号1403

[72] 发明人 何北菁 张浩

[56] 参考文献

CN1103853A 1995.6.21

CN1202232C 2005.5.18

JP11-217591A 1999.8.10

US5961736A 1999.10.5

CN1626636A 2005.6.15

一种家用清洗除垢剂. 李玉香, 韩国英.  
适用技术市场, 第10期. 1998

审查员 王义刚

[74] 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有限公司

代理人 刘英兰

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法, 由以下重量百分比的液体 A 剂和固体 B 剂组成: 液体 A 剂组成: 盐酸或硫酸 3.3 ~ 15%, 双氧水 0.7 ~ 3%, 余量为水; 固体 B 剂组成, 以液体 A 剂为基础量: 络合剂 3 ~ 6%, 乙醇酸 0.7 ~ 3%, 氟离子活性成分 1.5 ~ 6%, 表面活性剂 0.005 ~ 0.01%。制备步骤如下: 液体 A 剂和固体 B 剂分别按所述比例称量均匀混合; 将配制好的液体 A 剂及固体 B 剂按比例准确称量, 混合后, 在常压下搅拌均匀, 使其全部溶解。使用时, 将清洗液加热至 30 ~ 60℃, 即可以任意比例加入到水中清洗玻璃, pH 值为 1 ~ 2, 比重为 1.03 ~ 1.2。该清洗剂可快速彻底清洗显像管碎玻璃上的涂层, 无污染、无异味, 低腐蚀、低成本, 不燃不爆、安全可靠, 使用储运方便。

1、一种废显像管碎玻璃清洗剂，由以下重量百分比的液体A剂和固体B剂组成：

液体A剂组成：

盐酸或硫酸           3.3~15%，

双氧水                0.7~3%，

余量为水；

固体B剂组成，以液体A剂为基础量：

络合剂 选择 EDTA及其钠盐、柠檬酸或柠檬酸钠一种或一种以上  
3~6%，

乙醇酸：              0.7~3%，

氟离子活性成分 选择氟化钠或氟化钾及其可溶酸式盐一种或一种以上  
1.5~6%，

表面活性剂 选择全氟辛酸或其钠盐、钾盐或ABS一种或一种以上  
0.005~0.01%。

2、一种根据权利要求1所述的废显像管碎玻璃清洗剂的制备方法，其特征是按如下步骤进行：液体A剂和固体B剂分别按权利要求1中各组分的重量百分比称量均匀混合；在常压下搅拌均匀，使其全部溶解。

## 废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种电子工业用清洗剂及其制备方法，特别涉及一种废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法。

### 背景技术

目前，据专家预测，在未来的五到十五年里，我国生产的CRT显像管报废期即将到来，而欧美和日本等先进国家正遭遇电子废弃物（含CRT显像管）报废的高峰。从国家信息产业部公布的2005年通信发展统计公报中获悉，中国上网人数已达1.11亿，保守估计，其中有60%的人使用的是(CDT玻壳)显示器，这意味着在未来5-10年内，将有0.666亿台废(CDT)（约合碎玻璃100万吨）显示器陆续被报废。这个数目还不包括彩色（CRT）电视机以及不联网的个人（CDT）电脑显示器的淘汰。首先享受电子产品益处的西方发达国家，最初可能并没有预料到电子垃圾带来的环境压力，他们目前的处境，也许正是我国许多环境专家担忧的问题。据专家统计，我国从电脑电视报废中得到废玻壳玻璃每年将从15-20万吨逐年增加到每年60万吨，这是不可回避的环境负担。而且，废玻壳玻璃不同于普通日用玻璃，成份特殊，内含PbO, BaO, SrO, ZrO, 和表面涂层荧光粉，涂层中含有石墨和卤素成份。国内外专家认为，含有石墨的涂层经过玻璃熔炉高温，可能形成二噁英等强致癌物通过工厂烟囱排入大气。含特殊成份的CRT玻璃，如被淹没，条件适当时，有害物质会再次溶解到土壤与水源里。因此，迫切需要安全回收和再利用CRT显像管碎玻璃，减少其危害与污染。目前，废显像管回收和再利用最佳途径是再次成为制造CRT玻璃的原料。去除涂层十分必要，除了防止二噁英产生，也为了玻璃精细分类，因为涂层影响分类进而影响碎玻璃高比例回用。

当前去除涂层和清洗玻璃的方法有三种：

手工清洗：采用简单筐、网，用HF酸浸泡，除掉涂层，留下玻璃，弃掉残液；操作过程释放的有害物质对工人健康将造成损害。清洗残液处理不当，

环境污染非常严重。

滚筒干法：采用研磨设备，靠玻璃块儿相互研磨，将玻璃涂层去掉。但加工噪声大，粉尘难控制，玻璃得率低，占近10%的玻璃微粉难再利用。

滚筒湿法：利用滚筒设备将玻璃浸泡在HF中，靠化学作用和一定机械作用除掉涂层。此种方法玻璃损耗小，但HF酸对操作人员的身体伤害较大，废水处理困难；且HF是国内外普遍限制使用的清洗剂。

还有的国家也正在着手研制废显像管碎玻璃涂层清洗剂，但须加入氧化铈成分，成本较高。

### 发明内容

本发明的目的在于克服上述不足之处，提供一种效率高、成本低，无毒、不腐蚀玻璃、利于环保的废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法。

为实现上述目的本发明所采用的实施方式如下：

一种废显像管碎玻璃清洗剂，由以下重量百分比的液体A剂和固体B剂组成：

液体A剂组成：

盐酸或硫酸            3.3~15%，

双氧水                0.7~3%，

余量为水；

固体B剂组成，以液体A剂为基础量：

络合剂 选择 EDTA及其钠盐或柠檬酸、柠檬酸钠及其钠盐、钾盐一种或一种以上            3~6%，

乙醇酸：                0.7~3%，

氟离子活性成分 选择氟化钠或氟化钾及其可溶酸式盐一种或一种以上            1.5~6%，

表面活性剂 选择全氟辛酸或其钠盐、钾盐或ABS一种或一种以上            0.005~0.01%。

制备该清洗剂按如下步骤进行：液体A剂和固体B剂分别按所述比例称量均匀混合，如液体A剂配制时，将有效成分依次放入水中；将配制好的液体A剂及固体B剂按比例准确称量，混合后，在常压下搅拌均匀，使其全部溶解，

得外观为无色均匀透明或略带浅黄色液体清洗剂，即可使用。

使用时，将清洗液加热至30—60℃，即可以任意比例加入到的水中清洗玻璃，比重为1.03~1.2，pH值为1-2。在线清洗玻璃能有效的去除玻璃表面涂层，随后用水冲洗干净玻璃，玻璃经自然干燥后，洁净符合要求，对玻璃无腐蚀。且无毒，不污染环境，其主要技术指标为：

外观：无色均匀透明或略带浅黄色液体，

气味：略带酸味，

粘度：5~30厘泊，

使用pH值：1~2，

比重：近似水，

泡沫：无，

活性物含量：大于16%。

乙醇酸又名依康酸，分子式为 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ 。

本发明固体B剂皆为白色颗粒，易溶于水。

本发明所使用的盐酸或硫酸主要为了保持清洗剂的适宜酸度。

本发明所使用的络合剂乙二胺四乙酸（EDTA）及其钠盐。柠檬酸、柠檬酸钠等为有机螯和剂，为白色颗粒或粉末状，主要目的提高缓冲能力，增加溶液使用寿命，有效保护玻璃及设备。同时可络合玻璃表面涂层的铁、铜等许多其它金属离子，克服了使用氢氟酸及丙酮等清洗带来的危害，涂层中碳及被络合的金属以沉淀形式与清洗液分离，经过滤及恰当处理对环境不产生污染。本发明所述的表面活性剂，主要增加清洗液对涂层的润湿作用，提高清洗效果，用量甚微，为总清洗液的0.005~0.01%。氟离子活性成分可破坏涂层中固化后的水玻璃成分，具有增加清洗能力，提高清洗效率的功能，同时增加清洗后玻璃表面的抗静电能力。

本发明废显像管碎玻璃清洗剂以所限含量的硫酸或盐酸、有机螯和剂和表面活性剂为主要原料，原料易得，制作工艺简单，特点为无毒弱腐蚀性，清洗效果初期与同浓度氢氟酸效果虽然相当，但经再生恢复后比氢氟酸效果显著，反复循环后的优势则更加明显，主要原因是氢氟酸腐蚀玻璃并且不能以沉淀形式得到分离。本发明清洗剂的使用方法是：将液体A剂及固体B剂混

合后加水即可使用，回收后作为再生成分，加入到原液中。清洗原液最佳温度为30—60℃，可大大减少再生剂用量。

具体清洗方法如下：

手工清洗方法：清洗原液效果降低后及时将液体中沉淀物清除，再加入该清洗剂，一般加入量不超过5%。清洗剂洗过的玻璃要用水清洗，余水可做配清洗剂水，也可用织物沾取原液擦洗涂层效果亦佳。

机械清洗方法：专用的清洗设备有三重或两重液体循环，包括预洗水、清洗剂液体和清水洗涤三重循环。系统内液体只补充再生，不外排，再生通过过滤、压滤完成，少量泥饼（占玻璃的万分之五）可按固体废物处理，量大也可回收有用的盐类，整个过程高效环保零排放，清洗效果十分显著。

本发明的有益效果是：

1、能够快速彻底清洗显像管玻璃上的涂层，对玻璃表面无损伤，涂层以片状剥落，而且可替代电子工业必用的清洗剂氢氟酸和丙酮。

2、该清洗剂无毒、无异味、低腐蚀性，安全可靠、不燃不爆，短间接接触对人体不产生腐蚀、无不适感觉；不污染环境，不破坏高空臭氧层，不会引起温室效应；使用、运输、储存非常方便。

3、本发明原料来源广泛，甚至可利用工业废酸制备清洗剂，造价低廉，有效降低清洗成本。

4、易漂洗，是一种既适用于手工、又适用于机械清洗的高效清洗剂。

### 具体实施方式

以下结合较佳实施例，对依据本发明提供的具体实施方式详述如下：

#### 实施例1

液体A剂组成：（制备100kg）

盐酸（分子式为HCl）：9kg，

双氧水（分子式为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，市售含量27%）：2kg，

加入水后为100kg。

固体B剂组成（以液体A剂为基础量）：

络合剂：选择乙二胺四乙酸（EDTA）及其钠盐、柠檬酸、柠檬酸钠及钾盐一种或一种以上，总量为4.5kg，

乙醇酸（依康酸）：2kg，（分子式为 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ ），

氟离子活性成分，选择氟化钠 4kg，

表面活性剂0.005 kg，选择ABS与全氟辛酸钠盐，两者加入比例为10：1。

液体A剂和固体B剂分别按所述比例称量均匀混合，如液体A剂配制时，将有效成分盐酸或硫酸、双氧水依次分别放入水中；将配制好的液体A剂及固体B剂按比例准确称量，混合后，在常压下搅拌均匀，使其全部溶解，得外观为无色均匀透明或略带浅黄色液体清洗剂，即可使用。

使用时，将清洗液加热至30—60℃，即可以任意比例加入到的水中清洗玻璃，比重为1.03，pH值控制1-2为宜。在线清洗玻璃能有效的去除玻璃表面涂层，随后用水冲洗干净玻璃，玻璃经自然干燥后，洁净符合要求，对玻璃无腐蚀。

### 实施例2

液体A剂组成：（制备100kg）

硫酸：市售95%的工业硫酸 3.3 kg，

双氧水（分子式为 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，含量27%）：0.7kg，

加入水后为100kg。

固体B剂组成（以液体A剂为基础量）：

络合剂：选择乙二胺四乙酸（EDTA）及其钠盐、柠檬酸、柠檬酸钠及钾盐一种或一种以上，总量为3kg，

乙醇酸（依康酸）0.7kg，（分子式为 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ ），

氟离子活性成分 1.5kg，选择氟化钠与氟化钾以1：1混合，

表面活性剂0.005 kg。ABS与全氟辛酸钠盐以10：1计算。

制备方法同实施例1。

### 实施例3

液体A剂组成：（制备100kg）

盐酸：15kg，

双氧水（分子式为 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，市售含量27%）：3kg，

加入水后为100kg。

固体B剂组成（以液体A剂为基础量）：

络合剂：选择乙二胺四乙酸（EDTA）及其钠盐、柠檬酸、柠檬酸钠及钾盐一种或一种以上，总量为 6kg，

乙醇酸（依康酸）3kg，（分子式为 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ ）工业一级品，

氟离子活性成分6kg，氟化钠与氟化钾以1：1混合，

表面活性剂0.005 kg，ABS与全氟辛酸钠盐以10：1计算。

制备方法同实施例1。

上述清洗剂外观为无色均匀透明或略带浅黄色液体，稀释后比重为1.05，pH值为1.5。按前面所述清洗剂使用方法，在线清洗能有效的去除玻璃表面涂层。

采用本发明与配制的5%氢氟酸溶液，同时分别清洗显像管玻璃，涂层去除时间比较见下表：

	带蒸铝的玻璃（秒）	红色或黑色涂层玻璃（秒）
本发明清洗液	10	30
氢氟酸溶液	10	30
再生本发明清洗液	10	30
再生氢氟酸溶液	12	38

采用本发明与配制的5%氢氟酸溶液同时浸泡玻璃，进行腐蚀比较见下表：

	10（分钟）腐蚀	48（小时）腐蚀
本发明清洗液	无	无
氢氟酸溶液	无	有

使用本发明清洗剂清洗玻璃与传统氢氟酸清洗方式比较，清洗液可再生且再生效果非常显著。氢氟酸废水处理非常困难，污染严重；本发明清洗剂利于环保，明显优于氢氟酸，且价格低廉。

涂层污泥，重量虽然不大，但其污染程度相当大；不可流入土壤和水源，也不宜焚烧，分离压饼比较可行。随着显像管淘汰量的增加和废物分类回收



---

管理的推进，处理废显像管玻璃十分必要。且中国是人均资源短缺型国家，应当走资源节约可持续发展道路。因此本发明对显像管玻璃的回收和绿色处理具有重有的经济 and 环境保护意义。

上述参照实施例对废显像管碎玻璃清洗剂及其制备方法进行的详细描述，是说明性的而不是限定性的，可按照所限定范围列举出若干个实施例，因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改，应属本发明的保护范围之内。