

文章编号:1000-582X(2011)07-107-07

TFT-LCD 液晶材料焚烧产物及反应过程分析

郭玉文¹, 刘景洋¹, 乔琦¹, 梁继军^{1,2}, 张建强²

(1. 中国环境科学研究院 北京 100012; 2. 西南交通大学 环境科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘要:以 TFT-LCD 液晶为实验材料, 研究了其焚烧失重特征, 分析其焚烧产物并对其过程进行推测。结果表明, 由多种单体化合物组成的 TFT-LCD 液晶材料焚烧反应过程主要发生在 150~380 °C, 该过程导致约 90% 液晶损失; 在焚烧过程中液晶材料首先发生分解反应, 分解产物生成的先后顺序取决于其单体化合物的主要化学键键能大小; 分解过程产生的烃类自由基和芳香族自由基极不稳定, 前者进一步分解生成 C 原子更少的丙烯等烃类, 后者会因高温进一步分解乃至脱 F, 同时自由基之间重组发生再合成反应; 液晶焚烧产生由多种芳香族化合物组成的混合物, 焚烧温度高易生成 PAHs 和 HF。TFT-LCD 焚烧产物绝大多数是有毒有害物质, 不宜进行焚烧处理。

关键词:液晶; 单体化合物; 有机污染物; 焚烧

中图分类号: X705

文献标志码: A

A study on the incineration product and reaction process of TFT liquid crystal

GUO Yu-wen¹, LIU Jing-yang¹, QIAO Qi¹, LIANG Ji-jun^{1,2}, ZHANG Jian-qian²

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P. R. China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University,

Chengdu, Sichuan 610031, P. R. China)

Abstract: The incineration reaction process of TFT liquid crystal is speculated according to the weight loss character and analysis results of incineration production. It is indicated that the 90% weight is loss from 150 °C to 380 °C in the incineration process of TFT liquid crystal, which is composed of some monomer compounds. Decomposition reaction first occurs in the process of incineration process. The order of decomposition product lies on the chemical bond energy of monomer compound. The production of radical alkyl and radical aromatic in decomposition process are unstable. Radical alkyl is decomposed hydrocarbon that has much less carbon atom, such as propylene. Decomposition reaction of radical aromatic continues and defluorinate happens with temperature rise. The synthesize reaction occurs between the decomposition production. The production is admixture composed of different aromatic compounds in low temperature. PAHs and HF are observed in high incineration temperature. The mostly incineration production of TFT liquid crystal are venomousness and injurant, so it is not suitable to treat TFT liquid crystal with incineration.

Key words: liquid crystal; monomer compound; organic pollutants; incineration

收稿日期: 2011-01-05

基金项目: 环境保护部公益项目 (HBGY200709006); 中国环境科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2007KYYW02)

作者简介: 郭玉文 (1967-), 男, 中国环境科学研究院副研究员, 博士, 主要从事电子废弃物处理与污染控制的研究, (E-mail) guoyw@craes.org.cn。

TFT-LCD 是目前人们生产、生活中使用量最大的显示器。2003 年国内市场共销售台式电脑液晶显示器 302 万台,笔记本电脑(含液晶显示器)销售量为 141 万台,二者累计约为 443 万台。如果电脑液晶显示器使用寿命按 5 年计算,那么 2008 年仅电脑液晶显示器报废量可能就达 440 万台。预计今后数年中国 TFT-LCD 报废量相当惊人。

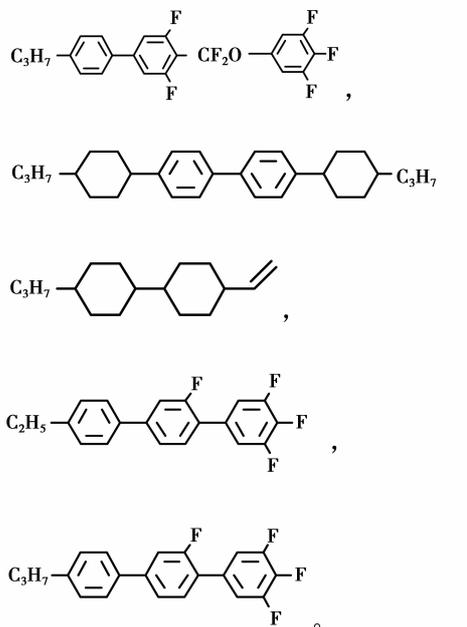
废 TFT-LCD 中玻璃和稀有金属钢可用于资源化回收或循环利用,近年来研究相对较多。废液晶玻璃可用来制作粘土砖、混合水泥等^[1-5]。由于液晶被夹在玻璃基板之间,玻璃电极中的钢存在于玻璃基板的前板,要想从废 TFT-LCD 中实现玻璃资源化或回收钢,首先必须处理废 TFT-LCD 中的液晶。

电子垃圾的热处理可采用热解或焚烧方式^[6-8]。液晶是单体有机物组成的混合物,加热处理可使废 TFT-LCD 液晶与玻璃基板分离。已有资料报道,焚烧可作为废液晶处理方式之一^[9];液晶焚烧完全分解的温度大于 800 °C^[10]。由于液晶组成单体化合物中大部分带有联苯官能团,燃烧后是否产生有机污染物需要关注。Chien 等^[11]研究发现,液晶热解气体产物主要是脂肪烃,但焚烧液晶会产生 16 种多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),焚烧排放微粒和气体中 PAHs 含量分别为 185.74、57.34 $\mu\text{g/g}$ ^[12]。郭玉文等^[13]从 TFT-LCD 液晶失重过程气体产物的红外光谱图推测,焚烧液晶会产生芳香族化合物。在液晶焚烧低温段时产物方面,文献^[12]认为在小于 272 °C 时液晶以挥发、扩散方式析出;而文献^[13,14]推测液晶焚烧过程低温阶段不是简单的挥发、扩散,而是液晶热解反应。文献^[12,14]均认为焚烧过程中液晶分子部分链发生断裂,形成较小的、不稳定的有机物自由基,自由基可与空气中的氧形成二氧化碳,也可发生有机化合物的重组。为了更好地探讨 TFT-LCD 液晶材料焚烧产物及其反应机理,笔者以 TFT-LCD 液晶为实验材料开展研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

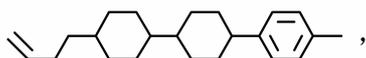
使用国产 TFT-LCD 使用的液晶材料作为实验材料开展研究。该液晶主要由以下 6 种单体化合物组成,这 6 种化合物占液晶总量的 82%。

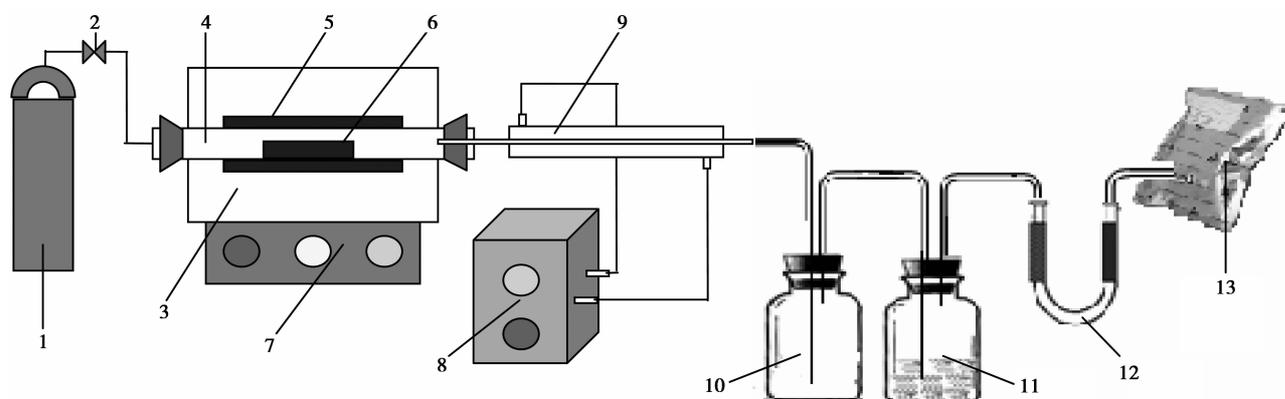


1.2 实验方法

1) 称取约 50 mg TFT-LCD 液晶,放入热重分析仪 (Thermo gravimetric Analysis, TG, Netzsch, STA409C/3/F) 坩埚中,将坩埚置于 TG 天平托盘中,以 50 mL/min 流速通入高纯空气 10 min 后,以 10 °C/min 升温速率从室温升温至 500 °C,电脑自动记录液晶失重过程数据。与 TG 相连的傅立叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, NICOLET560) 扫描焚烧产生的气体产物。

2) 称取 2.01 g TFT-LCD 液晶放入石英舟中,将石英舟放入管式炉实验系统(图 1)石英管进气口端,以流速 100 mL/min 通入高纯空气进入管式炉实验系统,10 min 后开始加热,加热温度为室温~600 °C。在升温至 400 °C 时将石英舟快速推进恒温区继续加热。从 100 °C 开始用气袋收集加热过程产生的气体直至实验结束,气袋收集到的气体用做气体样品。待管式炉冷却至室温后用二氯甲烷做溶剂收集冷凝系统以及石英管壁上的油状液体,过滤后作为液体产物样品。利用气相色谱仪 (Agilent, GC7890)/质谱仪 (Agilent, MS5975) 联用 (GC/MS) 分析液体产物、气体产物样品,通过 NIST 5 谱库检索分析其可能组成成分。利用离子色谱 (Dionex ICS-1000) 分析碱吸附瓶中溶液的阴离子。





1. 气瓶;2. 流量计;3. 管式炉;4. 石英管;5. 硅钼棒;6. 石英舟;7. 温控仪;8. 恒温冷凝管;
9. 冷凝管;10. 液体收集瓶;11. 碱吸附瓶;12. 干燥管;13. 采气袋

图 1 管式炉实验系统

2 结果与分析

2.1 液晶焚烧失重过程分析

TFT-LCD 液晶材料焚烧失重曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,该类液晶失重起始于 110 °C,随着焚烧温度升高,其失重速度逐步加快,剧烈反应温度在 150~380 °C,该阶段失重损失约 90%。380 °C 以后失重明显缓慢,焚烧至 500 °C,该液晶失重率为 93.37%。焚烧实验结束后残渣为黑色固体,非液晶材料。由于液晶材料制作过程中,其组成单体化合物的个别官能团吸附极少量的水,所以焚烧加热后导致失水损失。TFT-LCD 液晶最大失重峰温度为 301 °C。

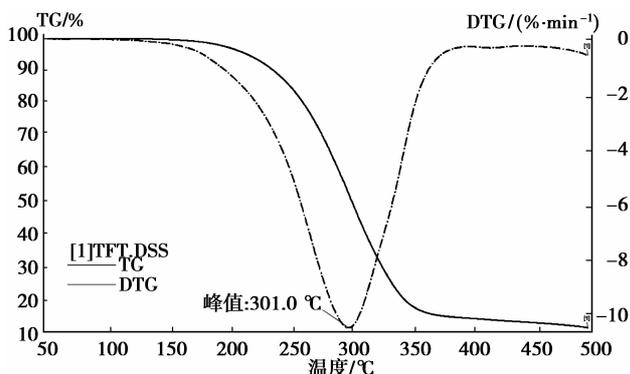


图 2 TFT-LC 液晶材料焚烧失重曲线

2.2 液晶焚烧产物分析

液晶焚烧过程中,其组成单体化合物发生化学反应,其生成产物因其挥发点不同,冷凝后分别为液体产物和气体产物。对其液、气产物进行 GC/MS 分析,其结果如表 1、2 所示。从表 1 来看, TFT-LCD 液晶焚烧产物是由多种有机化合物组成的复杂混合物,在 24 种液体产物中有 16 种是芳香族化

合物,其中苯或以苯环为主要结构,带有 1 个或多个羟基的有机物有 6 种,苯酚或甲基苯酚 3 种,苯甲醛或甲基苯甲醛 3 种,还有 4 种为苯环上带有羟基、酮基、胺基等官能团化合物。此外, TFT-LCD 液晶焚烧导致其单体化合物的羟基被氧化,生成酮类产品。

表 1 TFT-LCD 液晶材料焚烧液体产物成分

保留时间	名称	化学式
2. 318	苯	C ₆ H ₆
2. 325	4H-1,3-苯并二氧(杂)芑	C ₈ H ₈ O ₂
3. 389	甲苯	C ₇ H ₈
3. 632	苯乙烯	C ₈ H ₈
4. 167	3-甲基-环戊烯酮	C ₆ H ₈ O
4. 403	环戊烯酮	C ₅ H ₆ O
4. 841	乙苯	C ₈ H ₁₀
4. 980	对二甲苯	C ₈ H ₁₀
5. 258	4-丙基环己烯	C ₉ H ₁₆
5. 362	环辛四烯	C ₈ H ₈
5. 661	苯甲醛	C ₇ H ₆ O
5. 863	3-甲基-环戊烯酮	C ₆ H ₈ O
6. 349	苯酚	C ₆ H ₆ O
6. 398	4-丙基环己烯	C ₉ H ₁₆
6. 683	2-丙基苯胺	C ₉ H ₁₃ N
7. 079	苯酚	C ₆ H ₆ O
7. 385	1-乙烯基-4-甲基苯	C ₉ H ₁₀
8. 080	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O
8. 302	苯乙酮	C ₈ H ₈ O
8. 483	2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O
8. 552	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O
8. 636	3-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O
8. 643	4-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O
8. 879	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O
9. 018	7-羟基-1-萘酮	C ₉ H ₈ O ₂
9. 025	4-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O

由表 2 可知, TFT-LCD 液晶焚烧生成的有机气体产物主要是 CO_2 , 此外尚有少量丙烯等烃类和醇等。液晶为有机化合物组成的混合材料, 焚烧后生成 CO_2 是理所当然的。丙烯闪点很低, 易燃烧。气体产物中丙烯出现说明: 液晶单体化合物在焚烧过程发生分解反应, 生成小分子的烃类; 焚烧过程存在氧气不足现象。检测分析管式炉实验系统中碱吸附液中离子发现有大量的 F^- 出现, 说明焚烧过程产生 HF 。

表 2 TFT-LC 液晶材料焚烧气体产物成分

保留时间	名称	化学式
3.988	二氧化碳	CO_2
4.351	丙烯	C_3H_6
5.067	2-甲基-1-丙烯	C_4H_8
5.190	环丁烷	C_4H_8
5.256	3-甲基 3-丁烯醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
5.264	2-甲基 1-戊烯	C_6H_{12}

2.3 液晶焚烧过程不同温度产物推测

从 TFT-LCD 用液晶焚烧过程气体产物红外光谱图 (如图 3 所示) 来看: 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时仅产生 H_2O ($3\ 400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$); $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰表明烃类物质开始出现在热解产物中, $2\ 400\sim 2\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 250\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰表明 CO 、 CO_2 生成, $1\ 650\sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰为苯环骨架振动, $1\ 000\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰位是取代苯出现; $301\text{ }^\circ\text{C}$ 为液晶焚烧最大失重峰温度, 该温度时除羟基很小外, 上述峰峰强均增强, 表明反应较 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时加剧, 产物特征官能团基本相似; 焚烧温度 400 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时主要是取代苯和 CO_2 。由此可以推测, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 液晶焚烧产物以 CO 、 CO_2 、芳香族化合物、烃类为主, 不是简单的液晶挥发, 而是液晶单体化合物分解。文献 [12] 推测在 $272\text{ }^\circ\text{C}$ 之前液晶不分解, 是液晶加热挥发、扩散, 本研究结果表明该推测不成立。

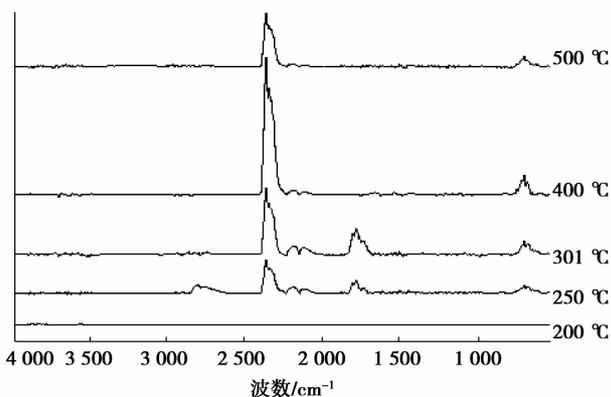


图 3 TFT-LCD 用液晶焚烧过程气体产物红外光谱图

表 3 气体产物吸收峰官能团归属分析

吸收峰位置 / cm^{-1}	官能团 归属	振动类型
4 000~3 400	H_2O	
3 000~2 800	$-\text{CH}$	脂肪饱和 $-\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动
2 400~2 250	CO_2	
2 250~2 000	CO	
1 800~1700	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
1 650~1 450	苯环	苯环骨架振动
1 000~700	取代苯	苯环 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动

2.4 液晶焚烧反应机理分析

一般来说, 有机化合物焚烧产物基本上是 CO_2 和 H_2O 。而从本研究结果来看, TFT-LCD 液晶焚烧产物除此之外大部分是芳香族化合物, 这不仅仅是焚烧过程 O_2 不足问题, 而是与焚烧过程中液晶单体化合物所发生的化学反应有密切关系。在单体化合物焚烧升温过程中, 单体化合物是否稳定受该化合物组成官能团之间的化学键能大小影响。前已叙述作为本实验材料的 TFT-LCD 液晶中主要单体化合物结构, 根据资料 [15] 把与单体化合物近似有机物主要官能团列入表 4。

在芳香族化合物中, 当苯环上带有烷烃取代基时, 其侧链上的甲基与苯环大 π 键之间形成共轭键, 结构稳定, 但甲基和其余烷烃之间结构稳定性差, 化学键能低。表 3 中 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 中 CH_3 、 C_2H_5 与 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 之间化学键能低说明这一点。丁烯化学结构式中第 4 C 原子与主链化学键较弱, 易脱甲基形成丙烯。液晶单体化合物合成过程中发现, 当 C、O 与卤素一起合成有机物时, 形成官能团稳定性相对较差, 与 F 的合成产物表现尚可, 与 Cl、Br 的合成产物非常不稳定。虽然没

有查到 $\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ -\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{F} \end{array}$ 化学键能的大小, 但由此推测

$\text{C}-\text{O}$ 键是最容易发生断裂的。当 1 个环己烷与另一个环己烷相连在一起时, 相连 C 原子之间的化学键能略高, 但低于环己烷与苯环之间的化学键能。苯环上的 H、苯环上连有 OH 或苯基时化学键能较大, 而苯环上 F 解离能最高, 不易解离。

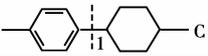
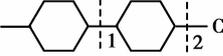
焚烧过程升温逐渐使液晶单体化合物获取解离所需的热能, 由此导致液晶单体化合物部分官能团之间的化学键断裂、产生游离基, 继而发生分解反应。分解过程产生的烃类自由基和芳香族自由基极

不稳定,随着温度升高,单体化合物获取的热能进一步增多,烃类自由基进一步分解生成 C 原子更少的丙烯等烃类,芳香族自由基进一步分解成苯;同时自由基之间重组发生再合成反应,当—OH、CH₃—、CH₃CH₂—等官能团与苯环反应时就生成苯酚、甲苯、乙苯等芳香族化合物。所产生的烷烃、烯烃闪点低,都很容易被焚烧生成 CO₂,但当 O₂ 不足时可能

会随载气逸出实验系统。虽然表 3 中苯环上 F 解离能很高,实验结果中检测到 HF,说明焚烧实验温度较高,导致 F 从苯环解离、与焚烧过程中的游离基生成 HF。

以液晶单体化合物主要成分为例,对焚烧过程发生的部分分解反应进行推测,结果如图 4-6 所示。

表 4 有机化合物主要化学键键能

化合物	键能/(kJ·mol ⁻¹)	化合物	键能/(kJ·mol ⁻¹)
<u>CH₃</u> —CH ₂ C ₆ H ₅	319.0±7.1	C ₆ H ₁₃ — <u>H</u>	414.2
<u>C₂H₅</u> —CH ₂ C ₆ H ₅	313.4	C ₆ H ₅ — <u>C₆H₅</u>	478.6±6.3
<u>C₃H₇</u> —C ₆ H ₁₁	367.4±8.4	C ₆ H ₅ — <u>H</u>	472.2±2.2
<u>C₆H₁₁</u> —C ₆ H ₁₁	369.0±8.4	C ₆ H ₅ — <u>OH</u>	463.6±4.2
<u>C₆H₁₁</u> —C ₆ H ₅	413.0±8.4	C ₆ H ₅ — <u>F</u>	525.5±8.4
<u>C₃H₇</u> —C ₆ H ₅	413.8±5.0	<u>C₂H₅</u> —CH=CH ₂	418.4±4.2
<u>CH₃</u> —CH ₂ CH=CH ₂	317.6±3.8	·CH= <u>CH₂</u>	146.4±3.8
<u>CH₃</u> —CH=CH ₂	426.3±6.3	<u>C₃H₇</u> —CH ₂ CH=CH ₂	310.0±4.2
	413.0±8.4		1 号位:369.0±8.4 2 号位:367.4±8.4

说明:表中带下划线的官能团或元素为解离官能团或原子

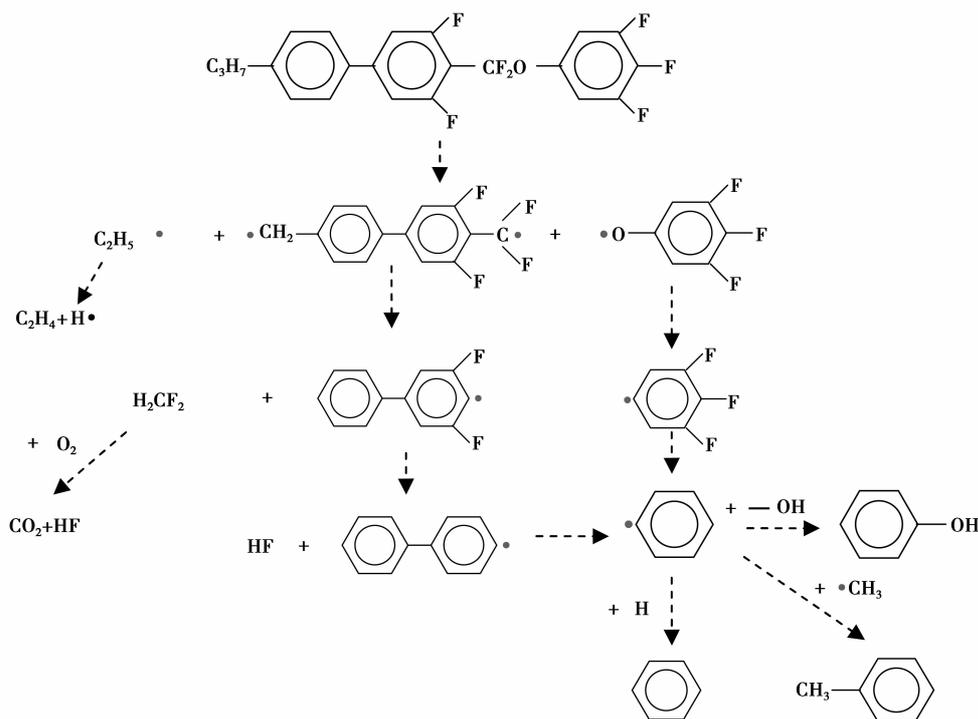


图 4 TFT-LCD 液晶单体化合物焚烧过程分解反应预测

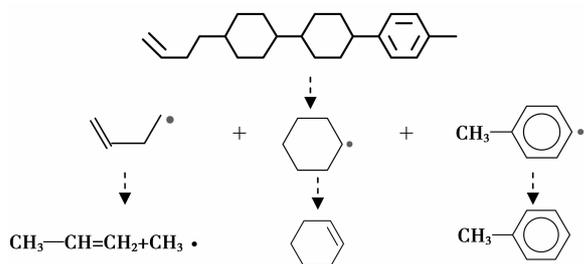


图 5 TFT-LCD 液晶单体化合物焚烧过程分解反应预测

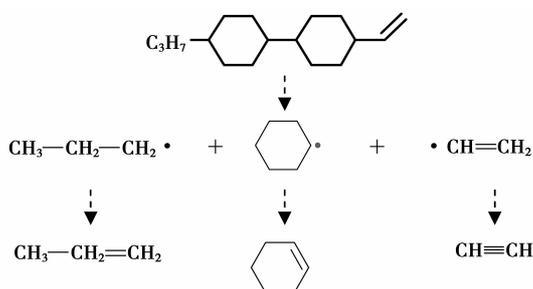


图 6 TFT-LCD 液晶单体化合物焚烧过程分解反应预测

2.4 关于 TFT-LCD 焚烧处理的污染物

TFT-LCD 用液晶焚烧过程产生多种芳香族化合物,这些化合物均为有毒有害物质,其化学毒性如表 4 所示。焚烧过程产生的 HF,不仅对人体健康有威胁,而且对焚烧设备耐腐蚀性提出更高要求。本研究结果虽然检测到 HF,但有关 F 从苯环解离温度方面尚需进一步研究。本研究没有如文献^[12]所述检测到多环芳烃,仅检测到苯环带有杂环的有机物,估计是多环芳烃产生量少、本研究没有使用专业收集 PAHs 样品的吸附器有关。根据文献和本文研究结果可以明确指出 TFT-LCD 用液晶不宜焚烧处理。如焚烧处理后续工艺必须加污染控制措施。

表 4 有机物环境毒性

有机物	健康危害
苯	苯对中枢神经系统产生麻痹作用,引起急性中毒。
甲苯	对眼及上呼吸道有刺激作用,对中枢神经系统有麻醉作用。
二甲苯	二甲苯对眼及上呼吸道有刺激作用,高浓度时对中枢神经系统有麻醉作用。
苯酚	对皮肤、粘膜有强烈的腐蚀作用;抑制中枢神经系统,损害肝、肾功。
乙苯	对皮肤、粘膜有较强刺激性,高浓度有麻醉作用。

续表

有机物	健康危害
苯胺	对血液和神经的毒性非常强烈,可经皮肤吸收或经呼吸道引起中毒。
苯甲醛	对眼睛、呼吸道粘膜有一定的刺激作用。
PAHs	光辐射产生自由基具有更高细胞毒性;环境中难降解;致突变、致癌性。
HF	高浓度蒸气会严重的灼伤唇、口、咽及肺;可能造成液体蓄积于肺中及死亡

3 结 论

TFT-LCD 液晶材料焚烧过程发生单体化合物的分解反应,分解产物生成的先后顺序及其稳定性取决于其化学键键能大小,同时该过程会发生过程产物的焚烧反应和再合成反应,该过程主要发生在 150~380 ℃。焚烧过程产生由多种芳香族化合物组成的混合物,焚烧温度高易生成 PAHs 和 HF。TFT-LCD 焚烧产物绝大多数是有毒有害物质,不宜进行焚烧处理。有关液晶单体化合物官能团中 F 基解离温度方面尚需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] LIN K L, WANG N F, SHIE J L, et al. Elucidating the hydration properties of paste containing thin film transistor liquid crystal display waste glass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3):471-475.
- [2] XIE Z, XI Y. Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement[J]. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2002, 35:510-515.
- [3] LIN K L. The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15(18): 1755-1759.
- [4] LIN K L, HUANG W J, SHIE J L, et al. The utilization of thin film transistor liquid crystal display waste glass as a pozzolanic material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3): 916-921.
- [5] LIN K L, CHANG W K, CHANG T C, et al. Recycling thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass produced as glass-ceramics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2009, 17(16): 1499-1503.
- [6] CHAO C G, CHIANG H L, CHEN C Y. Pyrolytic kinetics of sludge from a petrochemical factory wastewater treatment plant-a transition state theory approach[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4): 431-437.

- [7] CHINE Y C, WANG H P. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(4): 383-387.
- [8] 郭玉文,王松涛,刘景洋,等. 废电线热解过程产物分析[J]. *深圳大学学报:理工版*, 2009, 26(3): 246-250.
GUO YU-WEN, WANG SONG-TAO, LIU JING-YANG, et al. The thermal decomposition of waste computer wire[J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2009, 26(3): 246-250.
- [9] HUANG Y C. Introduction of the resource recycling technology of TFT-LCD waste glass[J]. *Industrial Sustainable Development*, 2006, 16: 50-53.
- [10] LOWE S. Pilot checklists and explanatory memorandum for evaluation of the environmental soundness of an importing facility management of the waste stream; used personal computers [C] // *Proceeding of the 2nd OECD Workshop on Environmentally Sound Management of Wastes Destined for Recovery Operations Austria, Sec. 3, Vienna, Austria*, 2000: 1-18.
- [11] Chien Y C, Shih P H, Hsien I H. Pyrolysis kinetics of liquid crystal wastes[J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, 22(5): 601-607.
- [12] Chien Y C, Shih P H. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons on the combustion of liquid crystal display components [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(9): 1028-1033.
- [13] 郭玉文,王松涛,刘景洋等. 液晶热处理失重特征及其过程产物初步研究. *环境科学研究*, 2009, 22(9): 1074-1078.
GUO YU-WEN, WANG SONG-TAO, LIU JING-YANG, et al. Weight Loss Properties and Process Production of Liquid Crystal Treatment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(9): 1074-1078.
- [14] 梁继军. 废液晶显示器热处理过程产物研究[D]. 成都:西南交通大学, 2009.
- [15] 罗渝然 编著. 化学键能数据手册[M]. 2005, 北京: 科学出版社.

(编辑 郑洁)

(上接第 106 页)

4) 剪切速率和时间也是影响滑移的因素。在剪切速率大于 0.5 s^{-1} 时发现滑移现象, 低剪切速率(如 $0.5 \sim 1.25 \text{ s}^{-1}$) 下发现滑移要经过较长的时间, 而剪切速率高达 70 s^{-1} 时, 标记线立即中断, 出现此现象。

参考文献:

- [1] 刘弦. 城市污水处理厂污泥管道输送阻力特性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [2] BAUDEZ J C, COUSSOT P. Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions: application to pasty sewage sludges [J]. *Journal of Rheology*, 2001, 45(5): 1123-1139.
- [3] SEYSSIECQ I, FERRASSE J H, ROCHE N. State-of-the-art: rheological characterization of wastewater treatment sludge[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2003, 16(1): 41-56.
- [4] LOTITO V, SPINOSA L, MININNI G, et al. The rheology of sewage sludge at different steps of treatment[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(11): 79-85.
- [5] RAMAMURTHY A V. Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction [J]. *Journal of Rheology*, 1986, 30(2): 337-357.
- [6] LAWAL A, KALYON D M. Single screw extrusion of viscoplastic fluids subject to different slip coefficients at screw and barrel surfaces[J]. *Polymer engineering and science*, 1994, 34(19): 1471-1479.
- [7] TABUTEAU H, BAUDEZ J C, BERTRANDT F, et al. Mechanical characteristics and origin of wall slip in pasty biosolids [J]. *Rheologica Acta*, 2004, 43(2): 168-174.
- [8] 孟令杰, 章名耀. 高浓度水煤浆流动的滑移现象及其对管内流动特性的影响[J]. *热能动力工程*, 1996, 11(2): 85-88.
MENG LING-JIE, ZHANG MING-YAO. The slip phenomenon of coal water mixture of high concentration and its effect on flow characteristics in pipes[J]. *Journal of engineering for thermal energy and power*, 1996, 11(2): 85-88.
- [9] 廖华勇, 范毓润. 聚合物熔体壁面滑移的流变研究[J]. *高等化学学报*, 2006, 27(9): 1755-1761.
LIAO HUA-YONG, FAN YU-RUN. A rheological study on wall slip of polymer melts [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(9): 1775-1761.
- [10] GEVILILI H, KALYON D M. Step strain flow: wall slip effects and other error sources [J]. *Journal of Rheology*, 2001, 45(2): 467-475.
- [11] KALYON D M, GEVILILI H. Wall slip and extrudate distortion of three polymer melts [J]. *Journal of Rheology*, 2003, 47(3): 683-699.

(编辑 郑洁)