

磁控气化回收 SnO₂ 陶瓷电极的技术研究

张雪凤, 刘冠鹏, 郝雨林, 吴晓飞

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘要: 本文提出一种高效回收 SnO₂ 陶瓷电极的技术, 采用磁控气化回收的方法将 SnO₂ 电极制成复合纳米粉末, 实现废电极的回收再利用。借助 BET(比表面积)、XRD(X射线衍射)和 SEM(扫描电子显微镜)等技术对粉末进行表征, 结果表明, 所回收制备的 SnO₂ 复合粉末颗粒形貌呈类球形, 平均粒径 d_{BET} 在 100 nm 左右。XRD 结果表明, 未经热处理的粉末晶粒结构为四方金红石型 SnO₂ 结构, 其中存在极少量 SnO, 经 900 °C 热处理后, 只存在单一四方金红石型 SnO₂ 结构。

关键词: SnO₂ 陶瓷电极; 磁控气化法; 回收; SnO₂ 纳米粉末

中图分类号: TB 383 文献标识码: A

Gasification Technology of Recycling SnO₂ Ceramic Electrode

ZHANG Xue-feng, LIU Guan-peng, XI Yu-Lin, WU Xiao-fei

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: An efficient method of recycling SnO₂ ceramic electrode was presented in this paper. By gasification technology, SnO₂ ceramic electrode changed into nanopowders immediately. The powders obtained were characterized by means of XRD and SEM. The results show that the SnO₂ compound powders prepared by gasification were quasi-spherical, average particle size d_{BET} was about 100 nm. The XRD data indicates that a little SnO was found besides SnO₂ for the powder untreated and for the powder treated at 900 °C, the crystal lattice was single SnO₂ cubic rutile configuration.

Keywords: SnO₂ ceramic electrode; gasification technology; recycling; SnO₂ nanopowders

SnO₂ 电极是一种特殊的陶瓷材料, 常温下属于宽禁带半导体, 导电性差。随着使用温度的升高, 导电系数呈非线性提高, 1 000 °C 左右时可呈现接近良好导体特性。此外, SnO₂ 电极还具有高温性能好(如耐火度、高温荷重、热机械性好等)、抗玻璃液侵蚀好、与玻璃液润湿性好(润湿角 < 90 °)等优点^[1]。目前 SnO₂ 电极的生产配方各家不一, 其中 CuO、Sb₂O₃、ZnO 等是常用的功能助剂, 通过陶瓷制备工艺将 SnO₂ 与功能助剂等粉料制成砖或棒状, 作为发热元件在全电熔窑炉或电助熔窑炉使用。SnO₂ 电极可用于大多数种类玻璃的熔炼, 一般用于熔炼温度低于 1 450 °C 几乎所有不同玻璃。由于生产特种玻璃的需要, SnO₂ 电极也经常用在高于 1 650 °C 的玻

璃熔炉^[2]。

SnO₂ 电极正常使用寿命一般为 1 ~ 2 年, 使用过程中如果由于电极熔蚀造成尺寸变短或者电极异常断裂等情况发生时, SnO₂ 电极将不能继续服役使用, 成为废旧电极材料。此外, 由于 SnO₂ 烧结成型性能较差, 在制备 SnO₂ 电极过程中存在烧结开裂、成品率低等问题, 生产过程也将产生大量的废电极。据了解, 目前国内电极总需求量超过 100 吨, 且随着 SnO₂ 电极的发展应用, 在玻璃窑炉通道中, 未来市场需求仍将不断扩大。因此, 开展高效废旧 SnO₂ 电极的回收再利用技术研究将成为 SnO₂ 电极制造企业降低生产成本、提高资源利用率的有效途径, 具有深远的社会、经济意义。因此, 本文以 SnO₂ - CuO -

收稿日期: 2012-08-14

基金项目: 所立创新项目(LW090201)

作者简介: 张雪凤, 女, 工学硕士, 从事氧化锡、ITO 粉末及靶材研制、研究工作。E-Mail: zhangxuefng725@126.com。

Sb₂O₃ 等多元素复合体系的 SnO₂ 废旧电极为原料,采用直流磁控气化法技术,将废旧电极制备成复合粉末,并将回收制备的粉末用于新电极成型、烧结,从而实现 SnO₂ 废旧电极的回收再利用。

1 实验

1.1 样品制备

采用中国船舶重工集团公司第七二五研究所研制的磁控气化制粉线^[3]进行废旧电极的回收。回收制备过程:先将 SnO₂ 废电极用丙酮擦拭表面,用超声波清洗干净,然后放入磁控气化法生产线的反应室中,SnO₂ 废电极熔化、气化,骤冷,经沉降器、旋风收粉器及布袋收粉器分级收粉系统,获得 SnO₂ 回收粉末。图 1 为回收粉末样品,其中 1#粉末未经热处理,粉体外观呈白色微黄,无明显团聚,分散良好。将 1#粉末放置在高温窑车加热电炉中经 900 °C 保温 2 h 热处理,制得 2#粉末,粉末外观呈灰白色,无明显团聚,分散良好。

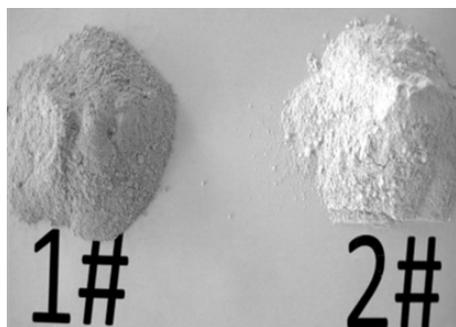


图 1 回收粉末样品

Fig. 1 Recycled SnO₂ powder

1.2 样品表征

分别对 1#、2#粉末进行 BET、XRD 和 SEM 分析。用北京精微高博科技开发中心 JW-004 氮吸附比表面仪测定所制备粉体的比表面积,并通过 BET 法计算粉末的平均粒径 d_{BET} ;用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对粉末进行物相分析;用美国 FEI 公司的 QUANTAN FEG 650 超高分辨率场发射环境扫描电子显微镜观察粉末的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

表 1 为 1#、2#粉末的 BET 测试结果。假设粉末为球形颗粒,根据计算公式 $d_{\text{BET}} = 6 / (\rho \times S_w)$ 计算粉末的平均粒径 d_{BET} ,其中粉末密度取 $\rho = 6.95 \text{ g/cm}^3$ 。由分析结果可知,1#粉末平均粒径 d_{BET} 为 93.8 nm,2#粉末平均粒径 d_{BET} 为 100.9 nm,经 900 °C × 2 h 的热处理后,1#粉末粒径略微长大。

表 1 粉末 BET 测试结果分析

Table 1 BET analysis result of powder

No.	Power condition	BET(S_w) /($\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	Average particle size/nm(d_{BET})
1#	Untreatment	9.2023	93.8
2#	900 °C × 2 h	8.5487	100.9

2.2 XRD 分析

图 2、图 3 分别为 1#、2#粉末的 X 射线衍射图(XRD)。从图 3 中可以看出,在 2θ 为 26.5°、33.8°、51.7° 位置上出现了衍射峰,对比纯 SnO₂ 的 JCPDS(粉末衍射标准联合委员会)标准谱图,图谱基本一致,可知粉末晶粒为四方相金红石型结构,衍射峰分布对应其 [110]、[101]、[211] 晶面。此外,1#粉末的 XRD 还出现少量 SnO 相,说明有极少部分 Sn 未完全氧化。这是由于在 SnO₂ 废电极气化过程中,SnO₂ 被高温气化形成气态 Sn,在氧气氛中与 O 互相碰撞发生氧化、形核并长大,由于反应时间短以及生产线系统中的反应器结构、外加气流作用等影响,极少部分 Sn 未完全氧化即被气流带到收粉器中,经骤冷达到热力学稳定状态,从而出现 SnO 粉末^[4]。从图 3 中可以看出,2#粉末结果为单一 SnO₂ 的四方相金红石型结构,没有发现第二相。这说明 1#、2#粉末的 Cu、Sb 等元素与 SnO₂ 主晶格较好的实现了复合,1#粉末经过 900 °C × 2 h 热处理后,粉末得到充分氧化,SnO 全部转化为 SnO₂。

2.3 SEM 分析

图 4、图 5 分别为 1#、2#粉末的扫描电镜形貌(SEM)。从图 4、图 5 可以看出,1#、2#粉末形貌呈类圆球状,两种粉末颗粒尺寸、粒径分布情况

基本相同,其中较小尺寸颗粒粒径在 20 nm 左右,较大尺寸颗粒粒径则在 300 nm 左右,大多数颗粒则集中在 100 nm 左右。SEM 分析粉末粒径的结果与 BET 计算的 d_{BET} 结果一致。

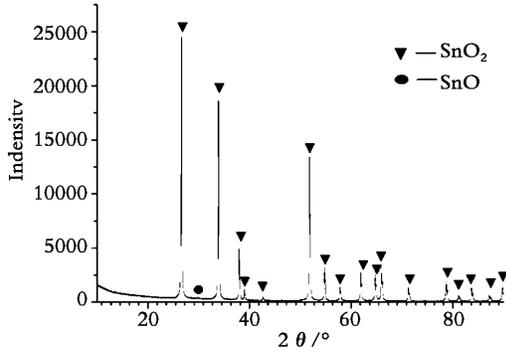


图 2 1#粉末 XRD 分析结果

Fig. 2 XRD pattern of 1#

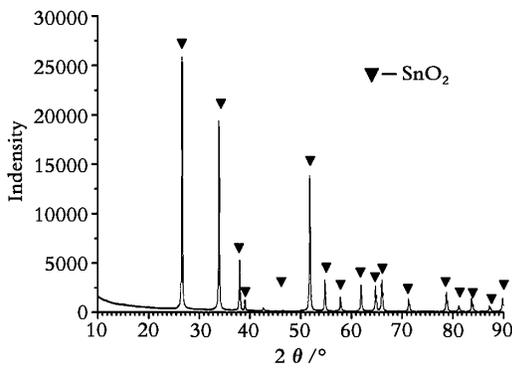


图 3 2#粉末 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD pattern of 2#

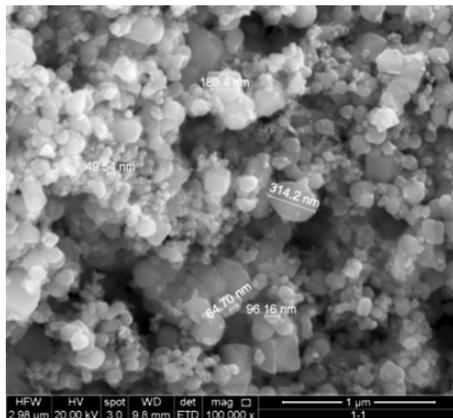


图 4 1#粉末 SEM 分析结果

Fig. 4 SEM image of 1#

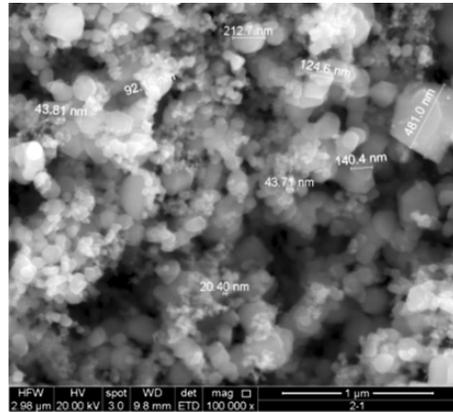


图 5 2#粉末 SEM 分析结果

Fig. 5 SEM image of 2#

3 结论

采用气化法回收 SnO₂ 废电极,所制得粉末呈类球状,平均粒径 d_{BET} 约为 100 nm,分散性良好;粉末结构为四方相金红石型结构,表明 Cu、Sb 等组分元素进入 SnO₂ 晶格中,与 SnO₂ 实现复合掺杂,粉末微观组分较均匀,有助于提升电极制品的性能,因此可直接作为原料用于新电极的制备。

参考文献:

- [1] 孙承绪. 电熔时玻璃液对电极的作用[J]. 玻璃与搪瓷, 2005, 33(5): 29-36.
Sun C X. Corrosion of electrode by glass melt in electric melting furnace [J]. Glass & Enamel, 2005, 33(5): 29-36.
- [2] 沈冠清. 玻璃窑内的电极应用[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(4): 34-38.
Shen G Q. Application of electrode in glass tank furnace [J]. Glass & Enamel, 2004, 32(4): 34-38.
- [3] 张雪凤,常鹏北,彭晖,等. 直流电弧法回收 ITO 废靶技术研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(2): 44-46.
Zhang X F, Chang P B, Peng H *et al.* Arc gasification technology of recycling ITO waste target [J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(2): 44-46.
- [4] 张雪凤,常鹏北,孙建科,等. 气化法制备二氧化锡纳米粉末结晶机理研究[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 488-491.
Zhang X F, Chang P B, Sun J K *et al.* Study on The crystalline mechanism of SnO₂ nanopowders prepared by gasification [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(3): 488-491.

(编辑:房威)