



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105130346 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201510583160.8

审查员 郭庆伟

(22)申请日 2015.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105130346 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 韩素梅

地址 454100 河南省焦作市解放区新生街  
供电七号楼403室

(72)发明人 韩素梅 张子硕 邓桂林 韩玉玺  
李茹雪

(74)专利代理机构 中国商标专利事务所有限公  
司 11234

代理人 曹恒涛

(51)Int.Cl.

B09B 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种含氟固体废渣的安全处置方法

(57)摘要

本发明涉及一种含氟固体废渣的安全处置方法,先通过向所述含氟固体废渣中加入钙化合物,利用所述含氟固体废渣中的成分氟离子,与加入所述钙化合物中的钙离子形成难溶于水的化合物氟化钙,使所述含氟固体废渣中游离的氟离子大量减少,避免了现有技术中所述含氟固体废渣中的氟离子含量大,容易溶于土壤和地下水中形成污染;接着,固化剂的加入,起到了粘结所述含氟固体废渣的作用,同时,在所述含氟固体废渣的表面形成一层低渗透物质限制了所述含氟固体废渣中有害成分主要是氟离子的转移,同样避免了土壤和地下水的污染。

1. 一种含氟固体废渣的安全处置方法,包括以下步骤:

(1) 以含氟固体废渣重量计,向含氟固体废渣中加入10-50wt%的钙化合物,混匀形成混合物A;其中,所述钙化合物为氯化钙、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、二水石膏和β型半水石膏中的一种或者几种的混合;

(2) 以含氟固体废渣重量计,向混合物A中加入0.1-2.0wt%的锌化合物或者喷洒上述重量锌化合物的20wt%的溶液,混匀;接着,再加入0-10wt%的固化剂,混匀形成混合物B;其中,所述锌化合物为氯化锌、氢氧化锌、硫化锌和氧化锌中的一种或者几种的混合;所述固化剂为硫铝酸盐水泥、硅酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥、磷酸盐水泥和以火山灰或潜在水硬性材料及其他活性材料为主要组分的水泥中的一种或者几种的混合。

2. 根据权利要求1所述的安全处置方法,其特征在于,在步骤(1)之前,还包括将所述含氟固体废渣破碎为粒径小于或者等于50mm的步骤。

3. 根据权利要求1或2所述的安全处置方法,其特征在于,所述钙化合物的粒径尺寸小于或者等于1cm。

4. 根据权利要求3所述的安全处置方法,其特征在于,所述锌化合物的粒径尺寸小于或者等于1mm。

5. 根据权利要求4所述的安全处置方法,其特征在于,还包括填埋或者压实填埋的步骤。

6. 根据权利要求5所述的安全处置方法,其特征在于,在压实填埋前,先添加水或者水汽进行润湿,所述水或者水汽的重量为所述含氟固体废渣重量的1-15wt%。

## 一种含氟固体废渣的安全处置方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于固体废物预处理领域,具体涉及一种含氟固体废渣的安全处置方法。

### 背景技术

[0002] 在工业生产中,特别是冶金工业生产和各类的矿山开采生产,在生产各类产品的同时,不可避免的产生各种含氟固体/液体危险废弃物,随着国家对环保排放的要求越来越高,对于这些含氟量严重超标的各种含氟固体/液体危险废弃物如何进行环保处理,是企业的头等大事。

[0003] 如在电解铝厂生产过程中,不可避免要产生大量的固体废渣,尤其是在大修的过程中,会产生大量的含氟的废阴、阳极炭块等废渣。根据中华人民共和国相关标准,电解铝大修废渣属于危险固体废物,在我国,对于上述含氟废渣一般采用填埋的方式进行处理,如中国专利CN101612626A公开了一种电解废渣的处理方法,其包括以下步骤:1、将渣场用地规划为若干个填埋坑(1),填埋坑底部设置为斜坡形,并在坑底最低处设置集水坑;2、开挖填埋坑,分次开挖,每次只挖开一个填埋坑;3、将开挖好的填埋坑进行地基防渗处理;4、在填埋坑内堆放废渣,按从高到低的方向进行分段堆放废渣、整平压实后,进行表层覆盖处理。上述技术通过进行地基防渗处理,来阻挡废渣中氟离子向土壤的四周扩散,起到了保护土壤和地下水的作用。但是,上述技术的防渗处理形成的保护层在制作时工艺复杂,且难以保持保护层的防渗性,使得废渣中的氟离子在填埋一段时间后容易进入土壤和地下水,造成污染。

[0004] 为了解决上述问题,研究人员开始研究在上述固体废渣中加入螯合剂,或者在上述固体废渣中加入水泥和碳,达到在固体废渣表面上形成低渗透的物质后,再进行掩埋。虽然上述技术可以通过在固体废渣上形成低渗透的物质降低了氟离子含量,但是经过上述预处理后的固体废渣的氟离子含量远远不能符合《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》中的标准要求 $F < 100\text{mg/L}$ ,同时废渣的单位处理成本昂贵。

### 发明内容

[0005] 为此,本发明所要解决的技术问题在于现有技术的含氟固体废渣在填埋前进行预处理后氟离子含量高且单位处理成本昂贵的问题,进而提出一种含氟固体废渣的安全处置方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种含氟固体废渣的安全处置方法,其包括以下步骤:

[0007] (1) 以含氟固体废渣重量计,向含氟固体废渣中加入10-50wt%的钙化合物,混匀形成混合物A;

[0008] (2) 以含氟固体废渣重量计,向混合物A中加入0-10wt%的固化剂,混匀形成混合物B。

[0009] 进一步,步骤(2)中,以含氟固体废渣重量计,在加入所述固化剂之前,先向混合物

A中加入0.1-2.0wt%的锌化合物或者喷洒上述重量锌化合物的20wt%的溶液,混匀。

[0010] 所述锌化合物为氯化锌、氢氧化锌、硫化锌和氧化锌中的一种或者几种的混合。需要说明的是,在本发明中,所述锌化合物不仅为上述各种纯的粉末状化合物,还可以是各种形态的化合物,如棒状的硫化锌;进一步,还可以是含有上述锌化合物的矿物,如硫锌矿;在本发明选择上述各种形状的化合物或者含有上述化合物的矿物时,会将其粒径尺寸处理成小于后者等于1mm。

[0011] 优选地,在步骤(1)之前,还包括将所述含氟固体废渣破碎为粒径小于或者等于50mm的步骤。

[0012] 在本发明中,所述钙化合物为氯化钙、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、二水石膏和 $\beta$ 型半水石膏中的一种或者几种的混合。需要说明的是,本发明的所述钙化合物不仅为上述各种纯的粉末状化合物,还可以是各种形状的化合物,如块状的碳酸钙;进一步,还可以是含有上述化合物的矿物,如天然大理石、生石灰和天然二水石膏等,优选地,如氧化钙大于或者等于95wt%的生石灰、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 大于或者等于85wt%的天然二水石膏等;在本发明选择上述各种形状的化合物或者含有上述化合物的矿物时,会将其粒径尺寸处理成小于后者等于1cm。

[0013] 所述固化剂为硫铝酸盐水泥、硅酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥、磷酸盐水泥和以火山灰或潜在水硬性材料及其他活性材料为主要组分的水泥中的一种或者几种的混合。需要说明的是,所述固化剂不仅为上述各种水泥,还可以是各种快硬水泥,如快硬硫铝酸盐水泥、快硬硅酸盐水泥。

[0014] 进一步,本发明还包括填埋或者压实填埋的步骤。

[0015] 优选地,在压实填埋前,先添加水或者水汽进行润湿,所述水或者水汽的重量为所述含氟固体废渣重量的1-15wt%。

[0016] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0017] (1) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,先通过向所述含氟固体废渣中加入钙化合物,利用所述含氟固体废渣中的成分氟离子,与加入所述钙化合物中的钙离子形成难溶于水的化合物氟化钙,使所述含氟固体废渣中游离的氟离子大量减少,避免了现有技术中所述含氟固体废渣中的氟离子含量大,容易溶于土壤和地下水中形成污染;接着,固化剂的加入,起到了粘结所述含氟固体废渣的作用,同时,在所述含氟固体废渣的表面形成一层低渗透物质限制了所述含氟固体废渣中有害成分主要是氟离子的转移,同样避免了土壤和地下水的污染;进而,在所述钙化合物和所述固化剂的协同作用下,所述含氟固体废渣中的氟离子大大降低,使得所述含氟固体废渣中的氟离子快速稳定在检测范围内;通过分步添加10-50wt%的钙化合物和0-10wt%的固化剂,混匀形成混合物B,使得通过本发明处置方法处置后的含氟固体废渣中氟离子的浓度在29.4-50.0mg/L,低于国家规定的标准。

[0018] (2) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,在加入所述固化剂之前,先向混合物A中加入锌化合物或者喷洒上述重量锌化合物的溶液,混匀。通过在所述含氟固体废渣中加入所述锌化合物,所述锌化合物激发了所述含氟固体废渣的活性,同时,进一步加速了氟离子和钙离子形成难溶于水的化合物氟化钙,起到了催化剂的作用,再通过加入所述固化剂在所述含氟固体废渣颗粒和/或块之间的粘结,同时在所述含氟固体废渣的表面形成低渗透物质,经过所述钙化合物、所述锌化合物和所述固化剂的协同作用,进一步使得所述

含氟固体废渣中的氟离子快速稳定在检测范围内,通过设置所述锌化合物的当量为所述含氟固体废渣的0.1-2.0wt%,得到处置后的所述含氟固体废渣中氟离子的浓度在14.4-38.0mg/L,远低于国家规定的标准。

[0019] (3) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,所述锌化合物为氯化锌、氢氧化锌、硫化锌和氧化锌中的一种或者几种的混合;所述钙化合物为氯化钙、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、二水石膏和 $\beta$ 型半水石膏中的一种或者几种的混合。通过选择所述锌化合物和所述钙化合物为上述化合物,效果最佳,且单位费用低廉。

[0020] (4) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,所述锌化合物还可以为各种形态的化合物,如棒状的硫化锌,进一步,还可以是天然矿物,如硫锌矿;所述钙化合物还可以是块状的碳酸钙、天然大理石、生石灰和天然二水石膏等。通过选择上述不同形状的化合物和矿物,只要在使用前将其粉碎处理成相应的尺寸即可,使得本发明所述处置方法简单、易行,且单位价格低廉。

[0021] (5) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,所述固化剂为各种类型的水泥,还可以为各种快硬水泥,使得所述含氟固体废渣中的氟离子和加入的化合物中的钙离子在水泥固化后形成的固化体微孔隙中形成溶解度较低的物质,氟化钙,使得所述含氟固体废渣中游离的氟离子大大减少,符合国家规定的填埋标准。

[0022] (6) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,还包括将所述含氟固体废渣破碎为粒径小于或等于50mm的步骤,通过设置此步骤,使得所述含氟固体废渣与所述钙化合物、所述锌化合物和所述固化剂更加容易发生协同作用,且反应更加彻底,更加容易形成多层低渗透物质,大大减少游离性氟离子;在填埋时,压实后的所述含氟固体废渣体积小,且固化更加结实,避免了游离氟离子进入土壤和地下水。

[0023] (7) 本发明的一种含氟固体废渣的安全处置方法,还通过添加水或者水汽进行润湿,再压实,这样,所述含氟固体废渣、所述钙化合物、所述锌化合物和所述固化剂会在填埋前进行协同反应,即在填埋前就大大降低了所述游离氟离子的含量,避免了后续一些操作过程的方便性,且更加容易压实。

## 具体实施方式

### [0024] 实施例1

[0025] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入10Kg氯化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A1;

[0026] (2) 向上述混合物A1中加入8Kg硫铝酸盐水泥,经搅拌混合均匀,形成混合物B1;

[0027] (3) 将步骤(2)中混合物B1进行填埋。

### [0028] 实施例2

[0029] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入20Kg氢氧化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A2;

[0030] (2) 向上述混合物A2中加入5Kg氟铝酸盐水泥,经搅拌混合均匀,形成混合物B2;

[0031] (3) 将步骤(2)中混合物B2置于敞口容器中,施以50KN压力进行机械压实后,再进行填埋。

### [0032] 实施例3

[0033] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入50Kg氧化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A3;

[0034] (2) 向上述混合物A3中加入10Kg硅酸盐水泥,经搅拌混合均匀,形成混合物B3;

[0035] (3) 先向步骤(2)中混合物B3喷洒1Kg水混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0036] 实施例4

[0037] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入30Kg碳酸钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A4;

[0038] (2) 向上述混合物A4中加入0.5Kg的氯化锌,搅拌混合均匀,接着加入5Kg铝酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B4;

[0039] (3) 先向步骤(2)中混合物B4喷洒3Kg水混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0040] 实施例5

[0041] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入40Kg二水石膏,经搅拌混合均匀,形成混合物A5;

[0042] (2) 向上述混合物A5中加入0.1Kg的氢氧化锌,搅拌混合均匀,接着加入8Kg铁铝酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B5;

[0043] (3) 先向步骤(2)中混合物B5喷洒5Kg水汽混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0044] 实施例6

[0045] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为50mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入50Kg $\beta$ 型半水石膏,经搅拌混合均匀,形成混合物A6;

[0046] (2) 向上述混合物A6中加入1Kg的硫化锌,搅拌混合均匀,接着加入10Kg磷酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B6;

[0047] (3) 先向步骤(2)中混合物B6喷洒10Kg水混匀,再进行填埋。实施例7

[0048] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为35mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入10Kg粉碎粒度为1cm的碳酸钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A7;

[0049] (2) 向上述混合物A7中加入1.5Kg的氧化锌,搅拌混合均匀,接着加入5Kg快硬硫铝酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B7;

[0050] (3) 先向步骤(2)中混合物B7喷洒12Kg水混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0051] 实施例8

[0052] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为5mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入30Kg粉碎粒度为1mm、氧化钙大于或等于9wt%的生石灰,经搅拌混合均匀,形成混合物A8;

[0053] (2) 向上述混合物A8中加入2.0Kg粉碎粒度为1mm的硫化锌,搅拌混合均匀,接着加入8Kg快硬硅酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B8;

[0054] (3) 先向步骤(2)中混合物B8喷洒15Kg水混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0055] 实施例9

[0056] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为15mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入50Kg粉碎粒度为0.5mm、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 大于或者等于85wt%的天然二水石膏,经搅拌混合均匀,形成混合物A9;

[0057] (2) 向上述混合物A9中加入2.0Kg粉碎粒度为0.1mm的闪锌矿,搅拌混合均匀,接着

加入10Kg快硬氟铝酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B9;

[0058] (3) 先向步骤(2)中混合物B9喷洒5Kg水汽混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0059] 实施例10

[0060] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为25mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入50Kg氧化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A10;

[0061] (2) 向上述混合物A10中加入1.5Kg氧化锌,搅拌混合均匀,接着加入10Kg快硬硅酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B10;

[0062] (3) 先向步骤(2)中混合物B10喷洒7Kg水汽混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0063] 实施例11

[0064] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入50Kg氯化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物B11;

[0065] (2) 将步骤(1)中混合物B11进行填埋。

[0066] 实施例12

[0067] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为25mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入30Kg氧化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A12;

[0068] (2) 向上述混合物A12中加入0.5Kg的氯化锌,搅拌混合均匀,形成混合物B12;

[0069] (3) 先向步骤(2)中混合物B12喷洒7Kg水汽混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0070] 实施例13

[0071] (1) 向100Kg含氟固体废渣中加入50Kg氯化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A13;

[0072] (2) 向上述混合物A13中加入0.1Kg硫铝酸盐水泥,经搅拌混合均匀,形成混合物B13;

[0073] (3) 将步骤(2)中混合物B13进行填埋。

[0074] 实施例14

[0075] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为25mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入30Kg氧化钙,经搅拌混合均匀,形成混合物A14;

[0076] (2) 向上述混合物A14中加入0.5Kg的氯化锌,搅拌混合均匀,接着加入2.5Kg快硬硅酸盐水泥,搅拌混合均匀,形成混合物B14;

[0077] (3) 先向步骤(2)中混合物B14喷洒3Kg水汽混匀,再将上述混匀物置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0078] 需要说明的是,上述实施例中混合均匀的方式不仅局限在搅拌这一种方式,还可以为化工中各种混合物料的方式;且上述实施例中进行压实的方式不仅仅局限在机械压实的方式,施加力同时根据选择压实方式和废渣量的多少进行实际调节。

[0079] 对比例1

[0080] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为50mm的颗粒和/或小块,接着将螯合剂(FACAR,飞卡,苏州世普瑞环保有限公司生产)2Kg用30L水稀释为螯合剂稀释液;

[0081] (2) 将上述螯合剂稀释液加入到100Kg上述含氟固体废渣中充分搅拌15分钟,形成混合物B15;

[0082] (3) 将步骤(2)中混合物B15进行填埋。

[0083] 对比例2

[0084] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为50mm的颗粒和/或小块,接着将螯合剂(FACAR,飞卡,苏州世普瑞环保有限公司生产)2Kg用30L水稀释为螯合剂稀释液;

[0085] (2) 将上述螯合剂稀释液加入到100Kg上述含氟固体废渣中充分搅拌15分钟,形成混合物A16;

[0086] (3) 待混合物A16静置1小时后,加入10Kg硅酸盐水泥混合均匀,形成混合物B16;

[0087] (4) 将步骤(3)中混合物B16进行填埋或者将B16置于敞口容器中施加50KN压力进行机械压实后填埋。

[0088] 对比例3

[0089] (1) 先将含氟固体废渣粉碎成粒径为50mm的颗粒和/或小块,接着向100Kg上述含氟固体废渣中加入10Kg硅酸盐水泥,经搅拌混合均匀,形成混合物A17;

[0090] (2) 向上述混合物A17中加入10Kg活性炭(90%能通过孔径为10目筛子的活性炭),经搅拌混合均匀,形成混合物B17;

[0091] (3) 先向步骤(2)中混合物B17喷洒1Kg水混匀,再将混合物B17置于敞口容器中施以50KN压力进行机械压实,后填埋。

[0092] 测试例

[0093] 对实施例和对比例中所述含氟固体废渣、实施例1-14中得到的混合物B1-B14和对比例1-3中的混合物B15-B17中所含的氟离子进行测试,方法如下:

[0094] 1、按照中华人民共和国国家环境保护标准HJ 557-2010(代替GB 5086.2-1997)固体废物浸出毒性浸出方法水平震荡法的相关规定进行样品的采集;

[0095] 2、使用氟离子分析仪(HC-800,深圳市航创医疗设备有限公司生产)进行氟离子测定。

[0096] 根据上述测试方法得到的含氟固体废渣和混合物B1-B17中的氟离子的浓度见表1。

[0097]

混合物	氟离子浓度 (mg/L)
含氟固体废渣	2640
B1	30.7
B2	29.4
B3	50.0
B4	30.7
B5	14.4
B6	19.5
B7	38.0
B8	36.1
B9	19.5
B10	19.2
B11	48.8



[0098]

B12	38.1
B13	40.8
B14	14.5
B15	100.1
B16	88.5
B17	211.1

[0099] 由表1可以看出,本发明所述的含氟固体废渣的安全处置方法处置后的含氟固体废渣中的氟离子含量在14.4-50.0mg/L,远远低于对比例1-3中所述含氟固体废渣经处理后的氟离子浓度,且远远低于《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》中的标准要求 $F < 100\text{mg/L}$ ,可以直接填埋或者压实填埋,效果极佳。

[0100] 同时,通过本发明方法的处理成本小于150元/吨,而对比例和现有技术处理含氟固体废渣的处理成本皆大于500元/吨,可以看出,本发明方法处理含氟固体废渣的成本远远低于现有技术处理含氟固体废渣的成本,且效果良好,非常适合推广应用。

[0101] 进一步,本发明不仅适用于电解铝厂的废阴、阳炭块,还适用于任何的含氟的固体废渣或者危险废弃物;而对于本发明所使用的所述钙化合物、所述锌化合物,购买时,如果是颗粒状或者粉状,直接使用即可,如果是块状或者棒状或者其他不规则形状,则需要粉碎成相应的尺寸再使用。

[0102] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围。