

# 一种含氟漆渣的预处理技术探究

杨棕林, 陈太勇, 熊鑫, 朱海杰, 洪骏

安徽浩悦环境科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年11月27日; 录用日期: 2022年12月27日; 发布日期: 2023年1月5日

## 摘要

含氟漆渣是氟碳涂料喷涂后产生的废渣, 此类废渣属于危险废物, 需进行无害化、减量化处置。处置工艺中产生的HF采用湿法脱氟工艺去除, 但此工艺存在二次污染和投资成本大的问题。因此, 本文基于钙基脱氟反应机理, 研究不同钙基脱氟剂、添加剂等对脱氟效率的影响, 对含氟漆渣进行预处理技术探究, 实现含氟漆渣的安全处置。

## 关键词

含氟漆渣, HF, 脱氟, 预处理

# Study on Pretreatment Technology of Fluorinated Paint Residue

Zonglin Yang, Taiyong Chen, Xin Xiong, Haijie Zhu, Jun Hong

Anhui Hao Yue Environmental Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Nov. 27<sup>th</sup>, 2022; accepted: Dec. 27<sup>th</sup>, 2022; published: Jan. 5<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Fluorocarbon paint residue is the waste residue produced after spraying fluorocarbon paint. It belongs to hazardous waste and needs to be incinerated. The HF produced in the disposal process is removed by wet defluorination process, but this process has the problems of secondary pollution and high investment cost. Therefore, based on the reaction mechanism of calcium-based defluorination, this paper studies the effects of different calcium-based defluorinate agents and additives on defluorinate efficiency, then the fluoride-containing paint residue was studied on pretreatment technology. The high efficiency incineration disposal and online HF ultra-low and stable emission of fluorinated paint residue are realized.

## Keywords

### Fluorocarbon Paint Residue, HF, Defluorination, Pretreatment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

自然界的各种材料(包括金属和非金属)在周围介质(水、空气、酸、碱、盐、溶剂等)作用下会发生腐蚀。腐蚀防护技术在保护金属资源、控制环境污染等领域发挥重要作用[1]。目前主要防护措施包括:涂料、电镀、牺牲阳极、外加电流阴极保护等电化学保护[2] [3] [4],其中涂层保护是最有效的经济防护手段[5],涂层防护机理主要是通过对基底进行机械防护,隔绝腐蚀介质渗透。目前防腐涂料主要包括聚氨酯类、环氧类、丙烯酸类、氟碳类[6] [7] [8] [9],其中氟碳涂料逐渐成为防腐蚀领域中的热点[10]。究其原因,是因为 F-C 化学键能高,对紫外线抵抗能力强,具有极好的稳定性[11]。氟碳涂料在光、热及化学介质作用下表现出强化学惰性,有效阻止液体、气体对漆膜渗透[12] [13] [14],被广泛应用于建筑、船舶、化工设施等领域[15]。建筑业是涂料应用最大的领域,也是氟碳涂料最大的市场。中国氟碳涂料在建筑领域的需求量可达 1000 kt/a,在铁路、桥梁领域用的需求可达 300 kt/a 以上;防腐涂料市场需求量将达 220 kt/a,目前中国民用船舶和海洋工程设施上使用的表面涂料需求量高达 50 kt/a。由此可见,氟碳涂料有较大的潜在市场[16]。

随着氟碳涂料的广泛应用,喷涂工序产生的含氟漆渣也逐年增加。目前,国内对含氟漆渣的处理方法主要是填埋法和焚烧法。焚烧法以其减量化、无害化、资源化和二次污染小等优势被大力发展[17]。含氟漆渣焚烧处置过程中,产生的气态氟化物 HF 对人类和动植物危害极为严重。HF 对人体的毒性是 SO<sub>2</sub> 的 20 倍,对植物的毒性是 SO<sub>2</sub> 的 20~100 倍,可直接被动植物吸入,也可转入水体、土壤而被动植物吸收,对整个环境造成污染[18]。目前对 HF 的治理,国内外主要采用烟气湿法除氟技术[19] [20]。但存在两方面的问题,一是采用碱液湿法除氟时,烟气中的 HF 会转化为氢氟酸废液排入环境,对水源或土壤造成二次污染,必须采取再次除氟措施;二是烟气湿法除氟所需的设备庞大,受场地制约,且投资昂贵[21]。所以,在焚烧处置前,有必要对含氟漆渣进行固氟预处理。目前,对工业排放 HF 的治理,主要采用烟气湿法脱氟技术。该技术存在的主要问题是容易对水源和土壤造成二次污染,且初期设备投资和日常运行费用昂贵,占用场地大,难以普遍推广应用。

本研究在参阅国内外文献研究基础上,基于钙基脱氟反应机理,研究不同钙基脱氟剂、添加剂对脱氟效率的影响,得出一种脱氟方法,实现对含氟漆渣的预处理。将氟尽量固定在固相中,减少气相中 HF 的含量,实现含氟漆渣的安全处置。与湿法脱氟技术相比,流程简单,操作容易,脱氟产物稳定,无二次污染,投资和运行费用低。

## 2. 实验部分

### 2.1. 含氟漆渣焚烧特性指标

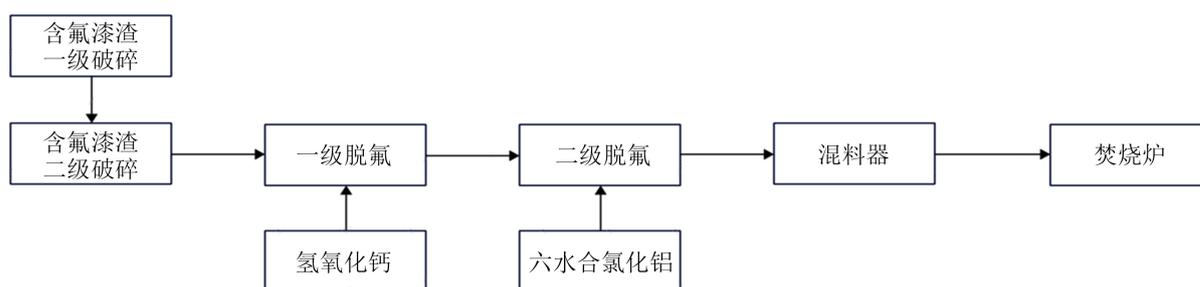
某铝板幕墙厂产生的含氟漆渣指标如下表 1 所示。

**Table 1.** Incineration characteristics of fluorine-containing paint residue**表 1.** 含氟漆渣焚烧特性指标

测试项目	pH	热值/Kcal/kg	氯/%	硫/%	氮/%	氟/%
含氟漆渣	7.0	2240	5.8	1.8	0.2	6.9

## 2.2. 工艺流程

含氟漆渣经破碎后,按比例加入固脱氟剂、添加剂混合均匀,预处理收集后进行焚烧处置。具体工艺流程见图 1。

**Figure 1.** Pretreatment process flow chart of fluorinated paint residue**图 1.** 含氟漆渣预处理工艺流程图

## 3. 实验部分

### 3.1. 实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

**Table 2.** The main instrument of the experiment**表 2.** 实验的主要实验仪器

设备仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
高速粉碎机	QE-300	浙江屹立工贸有限公司

### 3.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

**Table 3.** The main reagent of the experiment**表 3.** 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
氧化钙	CaO	AR, 500 g	国药集团
氢氧化钙	Ca(OH) <sub>2</sub>	AR, 500 g	国药集团

## Continued

碳酸钙	CaCO <sub>3</sub>	AR, 500 g	国药集团
碳酸钾	KCO <sub>3</sub>	AR, 500 g	国药集团
碳酸钠	NaCO <sub>3</sub>	AR, 500 g	国药集团
六水合氯化铝	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR, 500 g	国药集团
氧化镁	MgO	AR, 500 g	国药集团
氧化铁	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AR, 500 g	国药集团

### 3.3. 实验步骤

含氟漆渣经两级破碎后, 过 30 目筛, 取 10 g 含氟漆渣置于 500 mL 的烧杯中。加入脱氟剂后, 再加入添加剂, 充分搅拌反应一段时间后取样检测。最后进行焚烧处置。

## 4. 结果与讨论

本实验通过单因素实验分别对脱氟剂选择, 氢氧化钙用量, 添加剂选择进行探讨, 利用单因素法寻找最优的实验条件。

### 4.1. 脱氟剂的选择

分别取 10 g 过 30 目筛的含氟漆渣置于编号 1、2、3 的 500 mL 的烧杯中。1 号烧杯中加入氧化钙, 2 号烧杯中加入氢氧化钙, 3 号烧杯中加入碳酸钙, 充分搅拌反应 0.5 h 后, 检测漆渣中氟含量, 结果如表 4 所示。

**Table 4.** Selection of defluorinate agents

**表 4.** 脱氟剂的选择

预处理前氟含量(%)	6.9		
脱氟剂	氧化钙	氢氧化钙	碳酸钙
脱氟剂添加后氟含量(%)	1.8	1.1	1.7
脱氟率	73.9%	84.1%	75.4%

从上述表格数据中可以看出氢氧化钙的脱氟效果最佳, 氢氧化钙分解形成多孔隙结构, 比表面积增大, 改善了 HF 在氢氧化钙固体孔隙中的扩散过程, 促进与 HF 反应, 生成稳定的氟化物。氟含量降至 1.1%, 脱氟率高达 84.1%, 因此脱氟剂选择氢氧化钙。

### 4.2. 氢氧化钙用量对脱氟率的影响

分别取 10 g 过 30 目筛的含氟漆渣置于编号 1、2、3、4 的 500 mL 的烧杯中。按 Ca:F 摩尔比 = 0.5、0.75、1、2 分别加入氢氧化钙 1.3 g、2.0 g、2.7 g、5.4 g, 充分搅拌反应 0.5 h 后, 检测漆渣中氟含量, 结果如表 5 所示。

**Table 5.** Effect of calcium hydroxide dosage on defluorination rate**表 5.** 氢氧化钙用量对脱氟率的影响

预处理前氟含量(%)	6.9				
Ca:F 摩尔比	0.5	0.75	1	2	
氢氧化钙量(g)	1.3	2.0	2.7	5.4	
氢氧化钙添加后氟含量(%)	4.7	4.1	1.1	1.0	
脱氟率	31.9%	40.6%	84.1%	85.5%	

从上述表格数据中可以看出,随着氢氧化钠用量的增加,脱氟率逐渐增高。当 Ca:F 摩尔比 = 1 后,脱氟率趋于平缓。说明反应趋于饱和,考虑经济效益,因此得出 Ca:F 摩尔比 = 1 时,为氢氧化钙合适用量。

### 4.3. 添加剂的选择

分别取 10 g 过 30 目筛的含氟漆渣置于编号 1、2、3、4、5 的 500 mL 的烧杯中,加入氢氧化钙 2.7 g (Ca:F 摩尔比 = 1),再分别加入 0.3 g (脱氟剂:添加剂质量比 = 10)的碳酸钾、碳酸钠、六水合氯化铝、氧化镁、氧化铁,充分搅拌反应 0.5 h 后,检测漆渣中氟含量,结果如表 6 所示。

**Table 6.** Selection of additives**表 6.** 添加剂的选择

预处理前氟含量(%)	6.9				
添加剂	碳酸钾	碳酸钠	六水合氯化铝	氧化镁	氧化铁
预处理后氟含量(%)	1.0	0.8	0.7	1.1	1.1
脱氟率	85.5%	88.4%	89.9%	84.1%	84.1%

从上述表格数据中可以看出添加氢氧化钙脱氟剂后,添加剂中,六水合氯化铝的脱氟效果最佳,表明六水合氯化铝和氢氧化钙形成高耐高温的复合氟化钙产物;且六水合氯化铝脱水增加空隙率,扩大比表面积,促进反应向正方向进行。氟含量降至 0.7%,脱氟率高达 89.9%,因此添加剂选择六水合氯化铝。

### 4.4. 优化条件下的含氟漆渣预处理效果

根据上述实验数据分析,拟定含氟漆渣破碎过 30 目筛,脱氟剂选择氢氧化钙,用量为 2.7 g (Ca:F 摩尔比 = 1),添加剂选择六水合氯化铝,用量为 0.3 g (脱氟剂:添加剂质量比 = 10),充分搅拌反应 0.5 h 后,含氟漆渣脱氟率达到 89.9%,结果如表 7 所示。

**Table 7.** Defluorination rate under optimized conditions**表 7.** 优化条件下的脱氟率

目数	氢氧化钙/g	六水合氯化铝/g	预处理前氟含量/%	预处理后氟/%	脱氟率/%
30 目	2.7	0.3	6.9	0.7	89.9

在此条件下对含氟漆渣进行预处理, 经危废焚烧炉焚烧处置后, HF 远低于排放浓度限值。

## 5. 结论

1) 本文通过实验数据, 研究得出某铝板幕墙厂含氟漆渣预处理的最优条件。考察了不同条件对预处理的影响, 经实验发现: 含氟漆渣破碎过 30 目筛, 脱氟剂: 27%的氢氧化钙, 添加剂: 3%的六水合氯化铝, 反应时间: 0.5 h, 脱氟率达到 89.9%。

2) 含氟漆渣经预处理焚烧处置, HF 满足排放浓度限值。

3) 相对于湿法脱氟, 该预处理方法简单, 无需新建脱氟设备; 脱氟产物比较稳定, 不易产生二次污染, 具有很好的实用意义和应用前景。

## 参考文献

- [1] 陆柱. 大力发展腐蚀与防护技术推进资源节约型与环境友好型社会建设[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(4): 181-183.
- [2] Dong, S., Zhao, B., Lin, C., Du, R., Hu, R. and Zhang, G.X. (2012) Corrosion Behavior of Epoxy/Zinc Duplex Coated Rebar Embedded in Concrete in Ocean Environment. *Construction and Building Materials*, **28**, 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.026>
- [3] Chen, X., Yuan, J., Huang, J., et al. (2014) Large-Scale Fabrication of Superhydrophobic Polyurethane/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings by Suspension Flame Spraying for Anti-Corrosion Applications. *Applied Surface Science*, **311**, 864-869. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.186>
- [4] Yun, H., Li, J., Chen, H.-B. and Lin, C.-J. (2007). A Study on the N-, S- and Cl-Modified Nano-TiO<sub>2</sub> Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, **52**, 6679-6685. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.078>
- [5] Chang, K.-C., Ji, W.-F., Lai, M.-C., et al. (2014) Correction: Synergistic Effects of Hydrophobicity and Gas Barrier Properties on the Anticorrosion Property of PMMA Nanocomposite Coatings Embedded with Graphene Nanosheets. *Polymer Chemistry*, **5**, 6865-6865. <https://doi.org/10.1039/C4PY90078B>
- [6] Mostafaei, A. and Nasirpour, F. (2014) Epoxy/Polyaniline-ZnO Nanorods Hybrid Nanocomposite Coatings: Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Performance of Conducting Paints. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 146-159. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.015>
- [7] Yan, X. and Xu, G. (2012) Influence of Silane Coupling Agent on Corrosion-Resistant Property in Low Infrared Emissivity Cu/Polyurethane Coating. *Progress in Organic Coatings*, **73**, 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.007>
- [8] Chen, L., Song, R.G., Li, X.W., et al. (2015) The Improvement of Corrosion Resistance of Fluoropolymer Coatings by SiO<sub>2</sub>/Poly(Styrene-Co-Butyl Acrylate) Nanocomposite Particles. *Applied Surface Science*, **353**, 254-262. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.148>
- [9] 沈明杰, 孔伟华, 陆祖宏. 氟碳涂料的发展[C]//中国涂料工业信息中心. 第四届氟树脂及氟涂料技术研讨会论文集: 2003 年卷. 2003: 8-13.
- [10] Fouhaili, B.E.L., Dietlin, C., Allonas, X., et al. (2014) Study and Optimization of Water Repellence Stability in Fluoroacrylate Photopolymers. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1030-1036. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.02.012>
- [11] 管丛胜, 王威强. 氟树脂涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [12] 池钟慷. 外墙氟碳涂料应用中的问题思考及解决方法[J]. 上海建材, 2009(6): 23-26.
- [13] 周福根. 氟碳涂料在杭州湾跨海大桥钢结构防腐工程中的应用[J]. 中国涂料, 2009, 12(6): 57-60.
- [14] 边蕴静. 环境友好型氟碳树脂涂料[J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(5): 8-10.
- [15] 徐龙贵, 刘娅莉. 氟树脂油漆的研究动向[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 30-34.
- [16] 刘国杰. 氟碳树脂涂料及施工应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 43-45.
- [17] 钱晓荣, 董锐, 唐帆, 董悦. 油漆废渣处理技术综述[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(2): 52-53.
- [18] 吴宪. 煤燃烧过程中氟的析出行为及其在工业与电站锅炉中的燃烧转化特征[D]: [硕士学位论文]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2003: 4.

- [19] 张家骅, 李素珍. 火电厂燃煤中氟化物的转化迁移问题[J]. 环境科学与技术, 1994(1): 6-9.
- [20] 唐文伟, 顾国雄, 曾新平. 燃煤电厂氟的迁移转化与治理对策[J]. 环境保护, 1999(2): 13-15.
- [21] 张淑新. 高效低廉燃烧固氟剂的开发与研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2003: 7-8.