

2018 年度广东省科学技术奖公示表

项目名称	含铜重金属工业危险废物资源化处理关键技术开发及产业化
主要完成单位	广州科城环保科技有限公司
	华南理工大学
	广东环境保护工程职业学院
	广东工业大学
主要完成人 (职称、完成单位、工作单位)	1. 吴阳东(高级工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第一完成人,项目总负责人。负责项目总体方案规划、设计,项目主导者、决策者;负责项目的核心技术开发、实施、落地及产品推广。)
	2. 黄智源(工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第二完成人,参与项目技术方案制定,主持项目技术方案实施工作)
	3. 谢逢春(教授级高工、华南理工大学、华南理工大学、第三完成人,参与项目技术方案设计)
	4. 孙水裕(教授、广东环境保护工程职业学院、广东环境保护工程职业学院、第四完成人,参与项目技术方案设计)
	5. 刘敬勇(教授、广东工业大学、广东工业大学、第五完成人,参与项目技术方案设计)
	6. 王永成(高级工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第六完成人,项目开发及产业化应用资源配置)
	7. 查正炯(工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第七完成人,组织项目技术方案实施)
	8. 刘杨(工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第八完成人,项目开发技术方案实施)
	9. 韩福勇(工程师、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第八完成人,项目开发技术方案实施)
	10. 熊建民(无、广州科城环保科技有限公司、广州科城环保科技有限公司、第十完成人,项目产业化应用方案实施)
项目简介	<p>一. 项目所属领域 本项目隶属于重金属含铜废液、含铜污泥的资源化处理技术领域。</p> <p>二. 项目主要内容 本项目内容主要分为以下两大部分: 第一部分:含铜蚀刻废液的资源化处理技术。含铜蚀刻废液的资源化处理技术又分为 4 部分: (1) 含铜蚀刻废液除杂技术 (2) 含铜蚀刻废液制备饲料添加剂碱式氯化铜技术 (3) 含铜蚀刻废液一步法制备高纯碱式碳酸铜技术 (4) 含铜蚀刻废液两步法制备高纯电镀级硫酸铜技术 第二部分:含铜污泥及废液的协同处理技术。线路板含铜污泥中主要含有 Cu、Fe 等金属离子,它们易溶于酸,采用酸浸的方法可将污泥中的铜、铁离子转移至液相中。Cu、Fe 离子进入液相后,就可以分别实现资源化利用。鉴于部分含铜废液和废酸呈酸性,可以代替盐酸或硫酸实现含铜污泥的酸浸,因此,本技术采用含铜污泥与含铜类废液和废酸混合后协同处理,实现两类废物的同时处理,具体的研究内容分为以下 3 部分: (1) 含铜污泥制浆、酸浸技术</p>

	<p>(2) 铁的资源化回收及 COD 去除技术</p> <p>(3) 铜的资源化回收技术</p> <p>三. 项目技术特点</p> <p>(1) 独创含铜蚀刻废液除杂技术, 突破基础研究瓶颈</p> <p>从电子电镀行业回收的含铜蚀刻废液除了含有铜, 一般还含有微量 As、Pb、Fe、Cd、Ni 等杂质, 目前行业内企业未经除杂就将其直接生产为低品质的铜盐产品, 这些产品大多数用于冶炼, 产品附加值较低。</p> <p>除杂方法的开发研究是生产高品质资源化铜产品的前提和基础, 是含铜废液资源化处理的关键技术之一。本技术将酸性含铜蚀刻废液进行除杂处理, 先通过加入碱液调节 pH 值后, 再加入自制除杂剂对废液进行除杂, 使废液中的砷、铁等重金属及杂质最大程度转移至除杂剂中, 保证高浓度含铜废液的品质。除杂剂失效后可活化, 进行循环使用。</p> <p>(2) 首创含铜蚀刻废液无氨氮法制备碱式氯化铜技术, 提升了行业技术水平, 填补了国内行业空白</p> <p>现有技术中利用酸性含铜蚀刻废液生产碱式氯化铜的技术主要是将酸性含铜蚀刻废液直接与碱性含铜蚀刻废液或氨水进行反应制备碱式氯化铜, 这种制备方法存在的不足主要体现在以下几个方面:</p> <p>1) 原料加入过程中引入了大量的氨氮, 这些氨氮进入生产废水后, 增加了后续废水的处理难度和成本, 从而导致碱式氯化铜产品的单位生产成本大幅提升。</p> <p>2) 由于生产体系中大量氨氮的引入, 产品需要进行多次洗涤, 才能保证产品中氯化铵含量降至最低, 用以降低因氯化铵存在导致的产品储存结块风险。</p> <p>本技术利用除杂后的含铜蚀刻废液与氢氧化钠溶液进行反应, 加入一定量的氯化铵固体作为诱导剂, 同时加入一定量的氧化铜离交水额外补充氢氧根, 通过控制反应体系的技术参数, 制备出晶型结构更加稳定的氯铜矿型碱式氯化铜, 符合饲料级标准, 并带来了以下积极效果:</p> <p>1) 氯化铵诱导剂的加入可有效控制碱式氯化铜晶体的晶型结构;</p> <p>2) 生产废水中氨氮含量极低, 废水处理难度和成本大大降低;</p> <p>3) 产品洗涤次数减少, 大大节约了新鲜水的用量;</p> <p>4) 产品晶型结构稳定, 不结块。</p> <p>(3) 首创含铜污泥与废液的协同处理技术, 实现铜资源的二次利用</p> <p>本技术创新性的提出含铜污泥及废液协同处理及综合利用技术, 将含铜污泥与棕化废液、微蚀刻废液、硫酸铜废液和废酸液混合制浆, 酸浸回收废液中的铁、铜离子。该技术克服了行业内单独处理各类废物造成化工原料投入量大、处理成本高等缺点, 实现利用废液酸浸回收含铜污泥中铜、铁的目标, 通过以废治废, 实现资源综合利用和节能减排。</p> <p>(4) 创新含铜污泥除杂技术, 实现以废治废</p> <p>本技术开发了含铜污泥的除杂技术, 创新性的采用活化后的含铜污泥对酸浸后的含铜污泥进行除杂, 利用活化污泥的弱碱性调节酸化污泥的 pH 值, 同时利用酸浸污泥的酸性, 继续浸出活化污泥中的铜离子, 利用整个除杂过程生成的氢氧化铁具有较强吸附力的原理, 对整个除杂体系中的 COD、铅、砷等杂质实现了降解和去除, 实现了污泥中铜、铁的有效分离, 获得较纯净的含铜溶液, 从而从源头上提高了后续资源化铜产品的品质。</p>
<p>代表性论文 专著目录</p>	<p>论文 1: < PCB 酸蚀刻废液制备氧化铜及后续废水处理条件研究, 吴阳东、王永成、韩福勇, 广东科技, 2013 年 5 月></p> <p>论文 2: <酸蚀刻废液与烧碱合成碱式氯化铜的新型工艺, 吴阳东, 王永成, 黄智源, 广东化工, 2012 年 8 月></p> <p>论文 3: <超声波辅助浸取分离污泥中的重金属, 吴阳东, 张嫫, 黄智源, 环境科学与技术, 2013 年 4 月></p>

	论文 4: <线路板污泥和电镀含铜废液同时处理回收铜的新工艺, 黄智源, 吴阳东, 朱正旭, 廖悦鉴, 广东化工, 2014 年 3 月>
	论文 5: <饲料添加剂碱式氯化铜晶体结构研究, 刘杨, 吴阳东, 王永成, 广东饲料, 2014 年 3 月>
	论文 6: <棕化废液的资源化利用研究, 查正炯, 吴阳东, 黄雷, 廖悦鉴, 广东化工, 2014 年 4 月>
	论文 7: < PCB 酸蚀刻废液制备电镀级硫酸铜方法研究, 韩福勇, 吴阳东, 王永成, 广东科技, 2014 年 6 月>
	论文 8: <退锡废液的资源化利用研究, 郭云霄、查正炯、吴阳东, 广东化工, 2016 年 3 月>
	论文9: < Alternate pulses of ultrasound and electricity enhanced electrochemical process for p-nitrophenol degradation, Fengchun Xie, Yun Xu, Kunyuan Xia, Caixia Jia, Pin Zhang, Ultrasonics Sonochemistry, 2015 年 7 月>
	论文 10: < Dewaterability of five sewage sludges in Guangzhou conditioned with Fenton's reagent/lime and pilot-scale experiments using ultrahigh pressure filtration system, Jialin Liang, Shaosong Huang, Shuiyu Sun , et al, Water Research , 2015 年 7 月>
	论文 11: < Combined effects of FeCl3 and CaO conditioning on SO2, HCl and heavy metals emissions during the DDSS incineration, Liu Jingyong, Jiajun Zeng , Shuiyu Sun, Shaosong Huang, Jiahong Kuo, Nanwei Chen, Chemical Engineering Journal, 2016 年 5 月>
	论文12: < Total concentrations and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China, Jing-yong LIU, Shui-yu SUN, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012 年 11 月>
	论文 13: < Effect of different sulfides on cadmium distribution during sludge combustion based on experimental and hermodynamic calculation approaches, Jing-Yong Liu , Jie-Wen Fu , Shui-Yu Sun , Xun-An Ning , et al, Environ Sci Pollut Res, 2014 年 8 月>
	论文 14: < Concentrations of heavy metals in six municipal sludges from Guangzhou and their potential ecological risk assessment for agricultural land use, Jing-yong LIU, Zhongxu Zhuo, Shuiyu Sun, Xunan Ning, et al, Pol. J. Environ. Stud., 2014 年 8 月>
知识产权名称	专利 1: <醋化醋杆菌在处理含铜蚀刻废液中的应用> (ZL200910041800.7)
	专利 2: <利用 PCB 过硫酸铵-H2SO4 微蚀废液生产碱式硫酸铜的方法> (ZL201010117119.9)
	专利 3: <一种微生物重金属沉淀剂及其制备方法> (ZL200910041803.0)
	专利 4: <胆碱在作为 B 型碱式氯化铜防结块剂中的应用> (ZL201010121775.6)
	专利 5: <一种蚀刻废液生产碱式氯化铜后的母液的回收方法> (ZL201110146893.7)
	专利 6: <强酸弱碱盐或强碱弱酸盐在作为 B 型碱式氯化铜防结块剂中的应用> (ZL201010121763.3)
	专利 7: <一种酸性蚀刻废液提取氧化铜后废水的处理方法> (ZL201210024094.7)
	专利 8: <一种污泥资源化综合利用的方法> (ZL201110146892.2)
	专利 9: <一种利用酸性蚀刻废液生产精制氧化铜的方法> (ZL201110396253.1)

	专利 10: <一种亚铜离子选择电极及其测量亚铜离子的方法> (ZL201210024091.3)
	专利 11: <一种微蚀刻废液和硫酸铜废液的处理方法> (ZL201310742385.4)
	专利 12: <一种不含氨氮的含铜酸性废液制备电镀级五水硫酸铜的方法> (ZL201310725513.4)
	专利 13: <一种碱式氯化铜的生产方法> (ZL201310084198.1)
	专利 14: <一种高纯电镀级氧化铜的生产方法> (ZL201310725541.6)
	专利 15: <蚀刻废液与线路板污泥同时处理制备碱式氯化铜的方法> (ZL201410694463.2)
	专利 16: <一种碱式氯化铜的生产方法> (ZL201410082369.1)
	专利 17: <一种利用酸性含铜蚀刻废液生产电镀级硫酸铜的生产方法> (ZL201310725764.2)
	专利 18: <一种石墨电极及其测定硫酸铜中氯离子含量的方法> (ZL201410271689.1)
	专利 19: <一种电镀含氰废液的处理方法> (ZL201410839482.X)
	专利 20: <一种利用棕化废液生产电镀级氧化铜的方法及其预处理方法> (ZL201510529410.X)
	专利 21: <一种黄铜炉渣回收再利用工艺> (ZL201510759308.9)
	专利 22: <一种用黄铜炉渣和含锌烟道灰制备碱式氯化铜及碱式氯化锌的工艺> (ZL201510922855.4)
	专利 23: <一种线路板退锡废液的资源回收方法> (ZL201510999280.6)
	专利 24: <一种从硫酸体系含铜废液中回收碱式氯化铜的方法> (ZL201609200856.X)
	专利 25: <一种分析领域用可收集气体的电解池> (ZL201420321675.1)
	专利 26: <一种隔离废气正负压水封安全系统> (ZL201120183746.2)
	专利 27: <一种固体粉料定速投料装置> (ZL201120183745.8)
	专利 28: <蚀刻废液生产碱式氯化铜、硫酸铜所产尾气的回收利用系统> (ZL201120183748.1)
	专利 29: <一种酸碱性蚀刻液回收利用的移动式集成装置> (ZL201720192279.7)
推广应用情况	<p>本项目研发的重金属含铜废液、污泥的资源化处理技术不仅实现了重金属废物中金属资源的有效回收利用,回收金属后的废水和废渣实现了无害化处理,同时制备出一系列高品质高附加值的资源化产品。该项目技术经广东省环保行业专家鉴定,达到国际先进水平。</p> <p>含铜蚀刻废液的资源化处理技术在“广州开发区工业废弃物综合利用基地”一期工程内进行了产业化应用,依托该技术的建成了 40000 吨/年的含铜蚀刻废液资源化处理线运行稳定,资源化产品包括用作饲料添加剂的碱式氯化铜、用作电镀的高纯氧化铜、硫酸铜产品,以及用作高级木材防腐的碱式碳酸铜产品。各类产品品质良好,用户评价较高,其中碱式氯化铜产品的市场占有率接近 40%。含铜蚀刻废液资源化处理过程中产生的生产废水经离子交换处理后进入废水站,由于重金属离子含量降低至 10mg/L 以下,使废水处理压力减少,处理成本降低,可达标排放。</p> <p>含铜污泥及废液的资源化处理技术目前已在“广州开发区工业废弃物综合利用基地”二期工程内实现了产业化应用,依托该技术建成的 37000 吨/年的含铜污泥及废液的资源化处理线运行稳定,废物的处理效果可以达到该技术的预期效果,废物处理过程中产生的废水可以实现达标排放。</p>