

含铜蚀刻废液综合利用污染控制技术规范

Technical specification for pollution control of comprehensive utilization of
spent copper etchant

2022-10-23 发布

2022-11-23 实施

江苏省市场监督管理局 发布
中国标准出版社 出版

目 次

前言	III
1 范围	
2 规范性引用文件	
3 术语和定义	
4 总体要求	
5 入厂分析	
6 贮存	
7 工艺过程	
8 环境保护	
9 综合利用产物	
10 运行管理	
参考文献	

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江苏省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江苏省环境科学研究院、生态环境部南京环境科学研究所、江苏省固体废物监督管理中心、江苏省环境工程技术有限公司。

本文件主要起草人：杨振亚、戴莹、黄文平、赵泽华、余辉、徐蓓、包健、荀志萌、张后虎、王春、李兴福、王逸、李国平、张成、涂勇、许元顺、刘伟、许晓伟。

含铜蚀刻废液综合利用污染控制技术规范

1 范围

本文件规定了含铜蚀刻废液综合利用污染控制的总体要求、入厂分析、收集和贮存、工艺过程、环境保护、综合利用产物控制的技术要求以及运行管理要求。

本文件适用于含铜蚀刻废液综合利用企业全过程管理以及与含铜蚀刻废液综合利用有关的建设项环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可管理、清洁生产审核等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成文本条件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 4482 水处理剂 氯化铁
- GB 5085(所有部分) 危险废物鉴别标准
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 14554 恶臭污染物排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB/T 22627 水处理剂 聚氯化铝
- GB/T 31528—2015 含铜蚀刻废液处理处置技术规范
- GB 31573 无机化学工业污染物排放标准
- GB 34330 固体废物鉴别标准 通则
- HG/T 4538 水处理剂 氯化亚铁
- HG/T 5018 含铜蚀刻废液主要成分和微量金属元素分析方法
- HJ 298 危险废物鉴别技术规范
- HJ 702 固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法
- HJ 749 固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 750 固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 751 固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 752 固体废物 铍、镍、铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 766 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- HJ 781 固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- HJ 786 固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 787 固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则
- HJ 1091 固体废物再生利用污染防治技术导则
- HJ 1200 排污许可证申请与核发技术规范 工业固体废物(试行)
- HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

DB 32/ 939 化学工业水污染物排放标准

DB 32/ 4041 大气污染物综合排放标准

DB 32/T 4370—2022 危险废物综合利用与处置技术规范 通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含铜蚀刻废液 spent coppery etchant

印刷电路板(PCB)铜蚀刻线上产生的蚀刻废液。

注：常见的含铜蚀刻废液有酸性含铜蚀刻废液、碱性含铜蚀刻废液和含铜三氯化铁蚀刻废液等。

[来源:GB/T 31528—2015,3.1,有修改]

3.2

酸性含铜蚀刻废液 spent acidic coppery etchant

用主要成分为氯化铜、盐酸、氯化钠、氯酸盐类氧化剂或双氧水的酸性蚀刻液对电子元件制造行业覆铜板和镀铜层进行蚀刻后产生的蚀刻废液。

注：以 Cu^{2+} 、 H^+ 、 CuCl_4^{2-} 、 Cl^- 等为主要成分。

[来源:GB/T 31528—2015,3.2,有修改]

3.3

碱性含铜蚀刻废液 spent alkaline coppery etchant

用主要成分为氨水、氯化铵($\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$)的碱性蚀刻液对电子元件制造行业覆铜板和镀铜层进行蚀刻后产生的蚀刻废液。

注：碱性含铜蚀刻废液以 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 NH_3 、 Cl^- 等为主要成分。

[来源:GB/T 31528—2015,3.3,有修改]

3.4

含铜三氯化铁蚀刻废液 copper-containing spent ferric chloride etchant

用主要成分为盐酸、三氯化铁的蚀刻液对电子元件制造行业覆铜板和镀铜层进行蚀刻后产生的蚀刻废液。

注：含铜三氯化铁蚀刻废液以 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 等为主要成分。

3.5

综合利用 comprehensive utilization

从含铜蚀刻废液(3.1)中回收铜及其他有用成分用作原料或替代材料,通过合成、置换、电解、纯化等工艺处理后进行物质资源化利用的过程。

3.6

综合利用经营企业 licensed comprehensive utilization company

经许可从事综合利用(3.5)经营活动的企业。

3.7

综合利用产物 comprehensive utilization product

在综合利用(3.5)过程中产生的具有再次利用价值的产物。

注：包括铜系产物(如碱式氯化铜、硫酸铜、氢氧化铜、氧化铜、金属铜、碱式碳酸铜、氯化亚铜、氯化铜等)、蒸发盐(如硫酸铵、氯化铵、氯化钠等)、其他产物(如聚合氯化铝、氯化铁、氯化亚铁)等。

3.8

蒸发盐 evaporated salt

在综合利用(3.5)过程中产生的含盐废水,经蒸发浓缩产生的固态结晶物。

3.9

合成法 synthetic process

含铜蚀刻废液(3.1)相互中和或与酸、碱等反应提取铜系产物的工艺方法。

3.10

电解法 electrolysis process

以含铜蚀刻废液(3.1)为原料采用电解设备生产金属铜的工艺方法。

注:包括对酸性含铜蚀刻废液(3.2)电解、对碱性含铜蚀刻废液(3.3)电解等。

3.11

置换法 replacement process

含铜蚀刻废液(3.1)中加入铁粉、铝片、铝箔等还原介质与铜离子发生置换反应,生成海绵铜与聚合氯化铝、氯化亚铁、氯化铁等产物的工艺方法。

3.12

定向利用 directional utilization

将综合利用产物(3.6)作为另外一家单位环境治理或工业产品生产的替代原料进行使用的过程。

[来源:DB32/T 4370,3.11]

3.13

再生回用 closed-loop recycling

将综合利用产物(3.6)返回原企业再次回用的过程。

[来源:DB 32/T 4370,3.12]

4 总体要求

4.1 含铜蚀刻废液综合利用项目选址应满足国土空间规划,综合利用经营企业新建、改建、扩建项目应进入工业园区或工业集中区,涉及危险化学品生产的综合利用经营企业应进入化工园区或化工集中区。

4.2 应根据社会经济发展水平、城市总体规划、技术的先进性、含铜蚀刻废液的产生情况等,确定建设规模和工艺技术。

5 入厂分析

5.1 应结合入厂含铜蚀刻废液的酸碱性和铜、镍、镉、铬、铅、砷、铁等组分,以及采用的工艺和综合利用产物,合理制定含铜蚀刻废液入厂接收标准。

5.2 应根据每批次进厂含铜蚀刻废液的来源和性质进行铜、镍、镉、铬、铅、砷等重金属元素成分分析,对同一来源、组分稳定的含铜蚀刻废液可以减少检测频次,不宜少于每月1次,检测方法按照HG/T 5018执行。

5.3 应建立完善的入厂和分析台账以及危险废物电子数据库,数据保存10年以上。

6 贮存

6.1 根据含铜蚀刻废液性质分区、分类贮存,不得采用地下式或半地下式含铜蚀刻废液储池,含铜蚀刻

废液储罐应选用耐酸碱、耐腐蚀材质并具备临时取样口,储罐围堰内的有效容积不应小于罐组内单个最大储罐的容积,无组织废气应有效收集及处理,其他要求应符合 GB 18597、HJ 2025 的规定。

6.2 应建立巡检制度,巡检次数不少于每班 2 次,贮存过程中若出现异常现象应立即按应急预案妥善处理。

7 工艺过程

7.1 一般要求

7.1.1 应采用合成法、置换法、电解法等成熟工艺或其他可靠的新技术工艺回收铜,并配套设备设施充分利用非铜成分。

7.1.2 工艺装置和管路应采用抗压、防腐蚀、耐高温材料,工艺装置应安装液位、pH 值在线监控系统和紧急切断装置。

7.2 合成法

7.2.1 含铜蚀刻废液合成工艺过程控制参照 GB/T 31528—2015 中 5.1.2、5.1.3、5.2.2、5.2.3、5.3.2、5.3.3 的要求执行,合理控制工艺参数。

7.2.2 合成工艺应配备铜系产物的精制提纯工序,包括除杂、结晶、洗涤、离心、烘干等工序。干燥工序应使用清洁能源。

7.3 置换法

7.3.1 应合理控制还原介质的投加量及投加方式,配备氢气检测仪,生产车间选用防爆电机。

7.3.2 置换产生的海绵铜应配备精制提纯工序,包括洗涤、离心、脱水等。

7.3.3 置换法生产聚合氯化铝等水处理剂应配备重金属等有害杂质去除工序。

7.4 电解法

7.4.1 应合理控制萃取、电解等工艺的反应参数(如萃取剂投加量、电流密度、电解时间等)。

7.4.2 采用直接电解法对酸性蚀刻废液综合利用的车间应设置氯气泄漏检测报警仪。

8 环境保护

8.1 废气

8.1.1 综合利用过程中产生的酸碱气体、含尘废气等有害气体应采用负压、集气罩等有效收集,配备相应的尾气处理设施,减少废气无组织排放。

8.1.2 综合利用工艺产生的氯气、硫酸雾、氯化氢、氨等酸碱气体,应采用喷淋净化等方式处理,氯气、硫酸雾、氯化氢等符合 DB32/ 4041 排放控制要求,氨符合 GB 14554 的排放控制要求。

8.1.3 干燥产生的含尘废气应采用袋式除尘等高效除尘方式,符合 DB32/ 4041 的排放要求。

8.2 废水

8.2.1 洗涤、结晶、脱水等工序产生的滤液宜回用于综合利用工序。

8.2.2 应根据废水水质,合理选择成熟稳定的工艺技术及处理设备。生产工艺废水应采用化学沉淀、

离子交换树脂等工艺去除废水中的重金属离子等污染物,可采用吹脱、蒸发等工艺回收废水中的氨及盐分。

8.2.3 企业废水总排放口的总铜以及含铜蚀刻废液综合利用车间或车间处理设施排放口的废水中总镍、总镉、总铬、总铅、总砷等重金属浓度应符合 GB 31573 排放限值要求,其他污染物应符合 GB 8978 以及污水处理厂纳管标准的要求。

8.3 固体废物

8.3.1 含铜蚀刻废液综合利用过程中产生的固体废物参照《国家危险废物名录》、按照 GB 5085(所有部分)、HJ 298 明确其属性及利用处置方式。

8.3.2 应对固体废物的产生、贮存、利用处置的数量及去向进行详细记录,数据保存 10 年以上。

8.4 噪声

8.4.1 对于物料输送泵、真空泵、风机、空压机等机械设备,宜选用低噪声的设备,并采用合理的降噪、减噪措施,确保设备运转时厂界噪声符合 GB 12348 的要求。

8.4.2 对于搬运、车辆运输等非机械噪声产生环节,应采取减少固体振动和碰撞过程噪声产生的管理措施。

9 综合利用产物

9.1 一般要求

9.1.1 应符合 DB 32/T 4370—2022 中 8.2.1 的相关要求,建立综合利用产物的生产台账记录制度,记录内容包括综合利用产物生产时间、生产工艺、名称、数量、流向(使用单位及用途)等,并进行月度和年度汇总。

9.1.2 综合利用产物进入市场流通前,应按照 DB 32/T 4370—2022 中 8.2.6 的要求,标有综合利用标志,在使用说明书上注明生产厂家名称、含铜蚀刻废液类别和代码、综合利用产物主要组分及重金属含量、使用行业范围及用途等信息。

9.1.3 综合利用产物不得用做与人体直接接触产品的替代原辅料,或流向饮用水、食品、药品、种植及养殖等行业,满足国家标准和国家、地方许可的除外。

9.2 铜系产物

9.2.1 铜系产物应根据其使用途径,采取相应分级管控措施,具体要求如下。

- a) 作为产品管理的,按照 GB 34330、HJ 1091 规定,应达到国家、地方制定或行业通行的产品质量标准要求,并符合国家相关污染控制标准或技术规范,包括该产物生产过程中排放到环境中的特征污染物含量标准和该产物中特征污染物的含量标准及本文件表 1 相关含量要求。
- b) 不满足 a) 情形,采用“定向利用”的方式时,在满足管理要求的前提下,直接提供给金属冶炼企业作为冶炼原料。未采用“定向利用”方式时,应按照 HJ 1091 相关要求开展环境风险定性及定量评价,在环境风险可接受的前提下确定铜系产物使用行业及用途。

9.2.2 应按照 HJ 1091 规定的监测要求及频次,定期对铜系产物重金属含量进行检测,检测方法按表 1 规定执行。

表 1 铜系产物中主要重金属含量要求

单位为毫克每千克

重金属指标	含量要求 (金属冶炼企业)	含量要求 (其他企业)	检测方法
镍	≤300	≤100	HJ 751、HJ 752、HJ 766、HJ 781
镉	≤30	≤30	HJ 766、HJ 781、HJ 786、HJ 787
铬	≤1500	≤50	HJ 749、HJ 750、HJ 766、HJ 781
砷	≤100	≤100	HJ 702、HJ 766
铅	≤300	≤100	HJ 766、HJ 781、HJ 786、HJ 787

9.3 蒸发盐

9.3.1 蒸发盐应根据其使用途径,采取相应分级管控措施,具体要求如下。

- a) 作为产品管理的,按照 GB 34330、HJ 1091 规定,应达到国家、地方制定或行业通行的产品质量标准要求,并符合国家相关污染控制标准或技术规范,包括该产物生产过程中排放到环境中的特征污染物含量标准和该产物中特征污染物的含量标准及本文件表 2 相关含量要求。
- b) 不满足 a)情形,采用“定向利用”的方式时,在满足管理要求的前提下,直接提供给使用其作为替代原辅料进行工业生产或污染治理的单位。未采用“定向利用”方式时,应按照 HJ 1091 相关要求开展环境风险定性及定量评价,在环境风险可接受的前提下确定蒸发盐使用行业及用途。

9.3.2 应按照 HJ 1091 规定的监测要求及频次,定期对蒸发盐中重金属含量进行检测,含量限值与检测方法按表 2 规定执行。

表 2 蒸发盐中重金属含量要求

单位为毫克每千克

重金属指标	含量要求	检测方法
铜	≤200	HJ 751、HJ 752、HJ 766、HJ 781
镍	≤200	HJ 751、HJ 752、HJ 766、HJ 781
镉	≤5	HJ 766、HJ 781、HJ 786、HJ 787
铬	≤15	HJ 749、HJ 750、HJ 766、HJ 781
砷	≤5	HJ 702、HJ 766
铅	≤25	HJ 766、HJ 781、HJ 786、HJ 787

9.4 其他产物

其他产物应根据其使用途径,采取相应分级管控措施,具体要求如下。

- a) 作为水处理用聚合氯化铝管理的,应符合 GB 34330、HJ 1091 规定,满足 GB/T 22627、GB/T 4482、HG/T 4538 等产品质量标准要求,采用“定向利用”的方式直接提供给使用其进行工业废水处理的企业,铜、镍含量不得高于相应企业的废水排放标准限值。

- b) 作为再生蚀刻液管理的,宜采用“再生回用”的方式,在满足管理要求的前提下,提供给含铜蚀刻废液产生企业。
- c) 在不满足 a)、b)情形时,应按照 HJ 1091 相关要求开展环境风险定性及定量评价,在环境风险可接受的前提下确定综合利用产物的使用行业及用途。

10 运行管理

10.1 一般要求

10.1.1 应具有完备的保障含铜蚀刻废液综合利用活动的规章制度和劳动保护措施,具备入厂含铜蚀刻废液铜、镍、镉、铬、铅、砷等重金属的检测能力,建立规范的管理和技术人员培训制度,并定期开展相关培训。

10.1.2 应建立健全含铜蚀刻废液综合利用情况记录簿,如实记载含铜蚀刻废液的种类、数量、性质、产生环节、流向、入/出库日期、贮存容器、综合利用工艺、综合利用产物等信息,并在省级危险废物管理信息系统中进行如实规范申报,申报数据应与记录簿、管理计划数据相一致。

10.1.3 应建设含铜蚀刻废液综合利用全流程智能管理平台,在含铜蚀刻废液入厂、贮存、利用等关键环节安装视频监控设备,视频监控录像保存不少于 3 个月。

10.1.4 应按要求制定应急预案,并定期开展应急演练,每年不少于 1 次。

10.1.5 属于重点监管单位的企业应按要求开展土壤污染隐患排查工作。

10.2 监测及评估

10.2.1 应按照 HJ 819、HJ 1200 中监测指标、监测频次等要求编制自行监测方案,并开展自行监测。废水总排放口应开展流量、pH 值、化学需氧量、氨氮自动监测并与生态环境管理部门联网,每季度至少开展 1 次总磷、总氮、悬浮物、铜、镍、镉、铬、铅、砷等污染物监测,监测数据保存 10 年以上。

10.2.2 应定期对场址和设施周边的大气、地表水、地下水和土壤进行采样监测,以判断含铜蚀刻废液综合利用过程是否对大气、地表水、地下水和土壤造成二次污染。

10.3 信息公开

10.3.1 应在官方网站或其他便于公众查阅的媒体上,按季度公开综合利用产物相关信息,包括执行的产品质量标准及污染控制标准、主要重金属含量、综合利用产物流向等,按年度公开使用 9.2、9.3、9.4 中综合利用产物的企业相关信息,包括综合利用产物的来源、接收量、使用量、贮存量、使用方式等。

10.3.2 每季度应在厂区对外公布的信息栏或官方网站公开监测结果等相关信息。

10.3.3 每年应定期向社会发布企业年度环境报告。

参 考 文 献

- [1] GB 11984 氯气安全规程
 - [2] 危险废物经营单位编制应急预案指南(国家环境保护总局公告 2007 年第 48 号)
 - [3] “十四五”全国危险废物规范化环境管理评估工作方案(环办固体〔2021〕20 号)
 - [4] 国家危险废物名录
 - [5] 重点监管单位土壤污染隐患排查指南(生态环境部公告 2021 年第 1 号)
 - [6] 企业环境信息依法披露格式准则(环办综合〔2021〕32 号)
 - [7] “十四五”江苏省危险废物规范化环境管理评估工作方案(苏环办〔2021〕304 号)
-