

危险废物经营许可条件

本许可条件是 JSYC098100D018-7 号危险废物经营许可证的附件与许可证本身具有同等约束力

JSYC098100D018-7 号危险废物经营许可证是基于盐城常林环保科技有限公司满足危险废物收集、贮存、利用、处置环境管理要求，承诺遵守《固体废物污染环境防治法》、《危险废物经营许可证管理办法》、《危险废物转移联单管理办法》之规定，执行《危险废物贮存污染控制标准》及申请材料中列举的所有其它环境管理要求，知晓违反许可条件时需采取的措施。涉及需其它有关部门审批（或审查备案）方可经营的，未经审批（或审查备案）不得经营。

危险废物经营单位具备以下条件：

一、具有 3 名化工专业或者相关专业中级以上职称的技术人员。

二、有下列运输工具：

委托无锡科泰物流有限公司（道路运输经营许可证号：苏交运管许可锡字 320292306134 号）等符合国家和江苏省资质要求的危险废物运输单位承担危险废物运输。

三、有下列包装工具，中转、临时存放/贮存设施、设备：

（一）包装工具

包装、中转、贮存工具：吨桶约 600 个、吨袋约 1000 个，用于贮存危废原料。

（二）贮存设施设备

1、贮存仓库

本项目具有 2 号次生危废库 930m²、3 号危废原料库 509m²、4 号吨桶库 252m²、碳酸镍成品库 100m²、5 号尾渣陈化库 1482m²，火灾危险性等级均为戊类。

2、储罐

本项目具有 1 号库废酸罐区 496m²，设有 8 个 100m³废酸储罐和 2 个 100m³应急储罐，火灾危险性等级均为戊类；具有蚀刻液综合利用罐区，设有 3 个 400m³酸性含铜废液储罐，2 个 150m³碱性含铜废液储罐，1 个 100m³浓硫酸储罐，1 个 50m³盐酸储罐，1 个 100m³废碱储罐，1 个 10m³水处理液碱储罐，1 个 50m³液碱储罐，1 个 10m³水处理硫酸储罐，火灾危险性等级均为戊类；具有 1 个 5m³双氧水地埋储罐，火灾危险性等级为乙类。

四、有下列处置设施、设备和配套的污染防治设施：

（一）处置利用工艺

表 1 处置设施、设备一览表

序号	名称	规格/型号	单位	数量	处置能力
处置利用装置					
1	Ra、Rb 反应罐	35m ³	台	2	70m ³
2	Rc 调节罐	65m ³	台	1	65m ³
3	Ra、Rb 减速机	15kW	台	2	--
4	Rc 减速机	22kW	台	1	--
5	Ra、Rb 浆料转移泵	11kW	台	1	--
6	压滤泵	11kW	台	2	--
7	隔膜板箱式压滤机	200m ²	台	2	400m ²
8	压滤机	400m ²	台	1	400m ²
9	入库皮带输送机	B650×33m	台	1	--
镍回收装置					
10	R1-1~1-2 镍回收反应罐	11m ³	台	2	22m ³

序号	名称	规格/型号	单位	数量	处置能力
11	R2 镍回收调节罐	22m ³	台	1	22m ³
12	R1-1~1-2 减速机	7.5kW	台	2	--
13	R2 减速机	11kW	台	1	--
14	R1-1~1-2 物料转移泵	15kW	台	1	--
15	压滤泵	15kW	台	2	--
16	碳酸镍母液罐	15m ³	台	1	15m ³
17	镍回收耐酸泵	5.5kW	台	1	--
18	压滤机	100m ²	台	2	200m ²
19	皮带输送机	B500×6.6m	台	1	--
20	皮带输送机	B500×9m	台	1	--
氢氧化钙浆化装置					
21	氢氧化钙储罐	30m ³	台	2	60m ³
22	氢氧化钙熟化池	20m*4m*2.9m	座	1	232m ³
23	离心式污水泥浆泵	4kW	台	2	--
24	处置车间厂房	932.19m ²	座	1	932.19m ²
PLC 自动化控制系统					
25	自动化仪表控制系统	--	套	1	--
压滤尾渣烘干装置					
26	回转窑	Φ2.2×24m	台套	1	--
27	燃油热风炉	ZRY-300	台	1	--
28	皮带输送机	B500×4kw	台	1	--
29	皮带输送上料机	B500×58m	台	1	--

表 2 酸性蚀刻废液、碱性蚀刻液主要生产设备一览表

序号	名称	规格型号	单位	数量
1	酸蚀刻液预处理釜	V有效=22.5m ³	台	1
2	酸蚀刻液压滤泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	2
3	药剂制备罐 (PAM)	V有效=1m ³	台	1
4	PAM输送泵	Q=1m ³ /h, H=20m	台	2
5	酸预处理除杂压滤机	F=40m ²	台	1
6	酸预处理压滤后液贮槽	V=35.6m ³	台	1
7	酸预处理后蚀刻液输送泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
8	酸性蚀刻液板式换热器	F=10m ²	台	1

序号	名称	规格型号	单位	数量
9	碳酸钠称重斗	V=2m ³	台	1
10	酸性蚀刻液中和反应釜	V有效=22.5m ³	台	1
11	中和反应压滤泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	1
12	碱式碳酸铜杂压滤机	F=80m ²	台	1
13	酸性蚀刻液中和反应滤液槽	V=28.2m ³	台	1
14	中和滤液泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
15	碱式碳酸铜调浆釜	V=14.1m ³	台	1
16	调浆输送泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	1
17	调浆压滤机	F=80m ²	台	1
18	调浆滤液储槽	V=28.2m ³	台	1
19	调浆滤液泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
20	酸化釜	V有效=14.1m ³	台	1
21	硫酸铜溶液输送泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
22	硫酸高位槽	V有效=2m ³	台	1
23	硫酸铜晶浆矿送泵	Q=5m ³ /h, H=20m	台	1
24	冷冻结晶槽	V有效=21.2m ³	台	1
25	硫酸铜结晶离心机	四足吊袋式离心机(衬胶)	台	1
26	氯化钠滤液槽	V=28.2m ³	台	1
27	氯化钠输送泵	Q=20m ³ /h, H=60m	台	2
28	NaCl溶液离子交换系统	V=5m ³	套	1
29	NaCl溶液三效蒸发系统	蒸发能力按照4.0t/h	套	1
30	洗水储槽	V=35.6m ³	台	1
31	洗水输送泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
32	振动流化床	干燥能力为Q=2t/h	台	1
33	中间仓	V=2m ³	台	1
34	皮带输送机	B=300mm, L=5m	台	1
35	LC-F25/w计量包装秤	Q=2t/h	台	1
36	碱蚀刻液预处理釜	V有效=22.5m ³	台	1
37	碱蚀刻液压滤泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	2
38	碱预处理除杂压滤机	F=40m ²	台	1
39	碱预处理压滤后液贮槽	V=35.6m ³	台	1
40	碱性蚀刻液板式换热器	F=4m ²	台	1
41	碱性蚀刻液BCC合成釜	V有效=22.5m ³	台	1
42	BCC输送泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	1
43	碱式氯化铜压滤机	F=80m ²	台	1
44	BCC反应滤液槽	V=28.2m ³	台	1

序号	名称	规格型号	单位	数量
45	滤液泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
46	碱转反应釜	V=15m ³	台	1
47	氢氧化铜矿浆输送泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	1
48	氢氧化铜压滤机	F=80m ²	台	1
49	氯化铵滤液槽	V=28.2m ³	台	1
50	氯化铵输送泵	Q=20m ³ /h, H=60m	台	2
51	氢氧化铜调浆槽	V有效=22.5m ³	台	1
52	氢氧化铜矿浆输送泵	Q=20m ³ /h, H=90m	台	1
53	调浆压滤机	F=80m ²	台	1
54	滤液泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
55	氢氧化铜酸化釜	V=14.1m ³	台	1
56	硫酸铜溶液输送泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	2
57	冷冻结晶槽	V有效=21.2m ³	台	1
58	硫酸铜晶浆矿送泵	Q=5m ³ /h, H=20m	台	1
59	硫酸铜结晶离心机	四足吊袋式离心机(衬胶)	台	1
60	NH ₄ Cl溶液离子交换系统	V=5m ³	套	1
61	洗水循环槽	V=35.6m ³	台	1
62	洗水循环泵	Q=20m ³ /h, H=20m	台	1
63	氢氧化铜干燥机	0.25t/h	台	1
64	中间仓	V=2m ³	台	1
65	皮带输送机	B=300mm, L=5m	台	1
66	电动葫芦	2t	台	1
67	LC-F25/w计量包装秤	Q=0.25t/h	台	1
68	氯化铵溶液三效蒸发系统	蒸发能力按照2.0t/h	套	1

表 3 废气、废水治理设施一览表

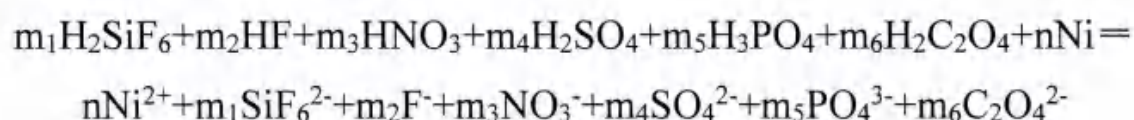
序号	名称	规格型号	单位	数量
废气治理设施				
1	酸雾吸收塔	三级碱洗	套	1
2	碱喷淋装置		套	1
3	尾渣烘干废气净化装置	布袋除尘器+碱吸收	套	1
4	污水处理站废气净化装置	负压收集+三级水洗	套	1
5	氢氧化钙浆化废气处理装置	布袋除尘器	套	1
6	尾渣打包废气处理装置	布袋除尘器	套	1
7	碱喷淋塔装置	一级碱喷淋	套	1
8	碱喷淋塔装置	一级碱喷淋	套	1

序号	名称	规格型号	单位	数量
9	酸雾吸收塔（蚀刻液项目）	一级碱喷淋	套	1
10	碱喷淋塔装置（蚀刻液项目）	二级酸喷淋	套	1
11	打包废气处理装置（蚀刻液项目）	布袋除尘器	套	1
废水治理设施				
12	三效蒸发器	1t/h	套	1
		4t/h	套	2
13	氧化除氨系统（电催化系统）	1t/h、4t/h	套	1
14	物化处理系统	4t/h	套	1
15	生化处理系统	200t/d	套	1

1、碳酸镍回收的综合利用工艺流程

（1）浸泡：在反应罐搅拌下将一定量的废酸分批加入；然后逐步加入含镍的污泥或含镍报废催化剂，控制温度不超过 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；控制在 $\text{pH}=1$ 左右，通过浸泡（温度在 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；搅拌反应 1 小时；保温反应 1 小时）；

含镍污泥及报废含镍催化剂经废酸溶解后生成的硝酸镍、硫酸镍等镍盐，反应方程式如下：

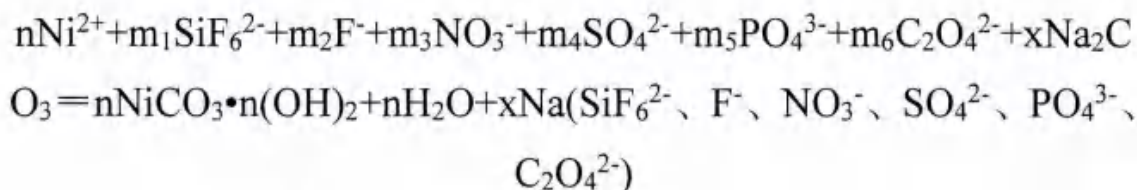


（2）调节：将物料转入调节池调节后，将污泥中可溶解的金属离子充分溶解到废混酸中；用经浆化熟化后生成的氢氧化钙乳液与混合物料进行调节，保持搅拌 1 小时，把 pH 值调整到 3.5 左右，反应、调节过程中形成的酸雾，通过酸雾净化装置进行处理。

（3）压滤、洗涤：用压滤泵将物料送入压滤机进行压滤，并使用循环水对压滤机内滤饼进行洗涤，检测洗涤液 pH 达到中性，开始卸滤渣（此时滤渣含水率 65% 左右），送入尾渣库陈化 3 个月后再转入回转窑尾渣烘干工序。

(4) 压滤液中和、压滤：用碳酸钠将压滤液（或含镍废液）调节 pH 值在 6~9，保持搅拌半小时。然后进行压滤，滤渣即为产品碳酸镍（含水率 65%），滤液进入回用水池处理。

各类镍盐与碳酸钠等反应生成碱式碳酸镍：



(5) 回用水处理系统

回用水预处理系统：滤液经收集池用泵送入预处理系统，加入絮凝剂（聚合氯化铝、聚丙烯酰胺）并通过调节、搅拌进行混凝反应后，在沉淀池内析出聚合物沉淀，上清液汇入回用水池，回用于浸泡、洗涤、氧化钙钙浆化工序；预处理污泥定期清理返回反应池，再经反应、压滤送入尾渣库陈化。过量剩余废水 W_1 送至厂区污水处理站，经处理达到园区污水处理厂接收标准后，排往园区污水处理厂。回用水池沉淀物定期清理压滤后送入尾渣陈化库。

(6) 氢氧化钙的浆化、熟化

固体氢氧化钙用罐车直接泵入原料罐中。通过罐底出料铰垄，将固体氢氧化钙送往氢氧化钙熟化池用循环水常温下进行浆化，并在熟化池中养生熟化 8 小时以上，备用。碳酸镍回收工艺的主要控制要求为，含镍污泥及含镍催化剂中不得含有铅、汞、镉、铬、砷重金属成分，浸泡过程中 pH 值=1，温度 $85 \pm 5^\circ\text{C}$ 、搅拌反应时间 1 小时、保温反应 1 小时。

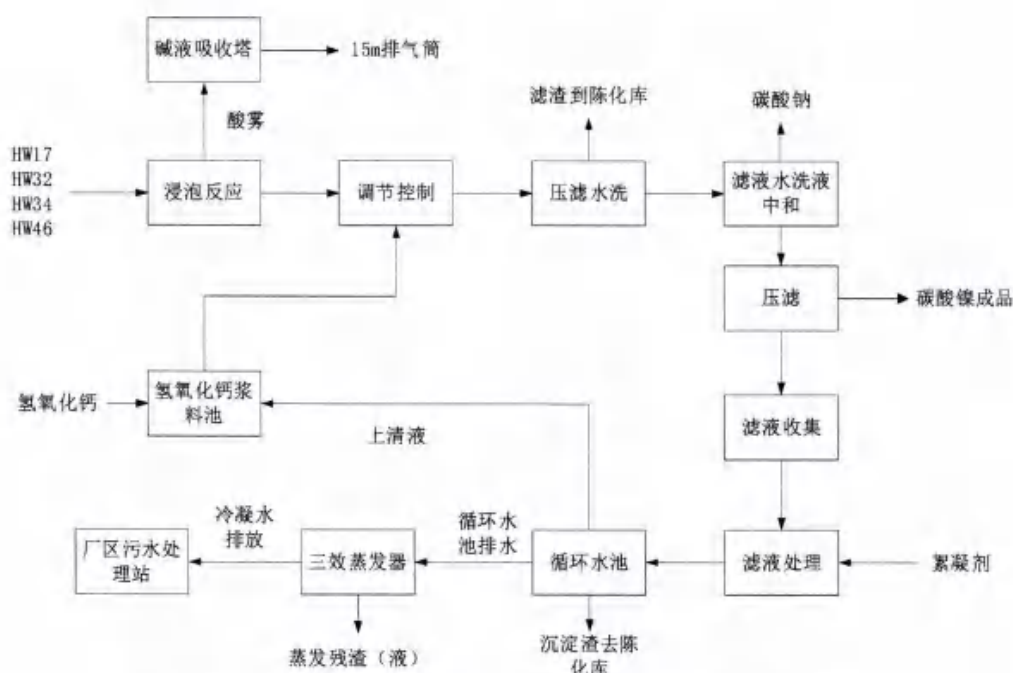


图1 碳酸镍回收的综合利用工艺流程图

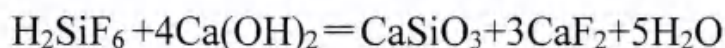
2、无重金属回收的危险废物处理工艺流程

（1）浸泡：在反应罐搅拌下将一定量的废混酸分批加入；然后逐步加入无重金属回收的污泥或同类的废催化剂，控制温度不超过 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；并用氢氧化钙乳液控制 $\text{pH}=8.5$ 左右，通过浸泡（温度在 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；持续搅拌反应 1.5 小时）。

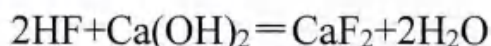
（2）调节：将物料转入调节池后，将污泥中可溶解的金属离子充分溶解到废混酸中，并使反应至终点。用经浆化熟化后生成的氢氧化钙乳液与混合物料进行 pH 调节稳定在 8.5 左右，保持搅拌 1 小时；反应、调节过程中形成的酸雾 G_{1-2} 。如无 HW17、HW50 等危险废物原料进厂，仅有 HW34 进厂处置时，上述处置过程调整为：在反应罐搅拌下先加入氢氧化钙乳液，将废混酸加入并控制温度不超过 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ ； $\text{pH}=8.5$ 左右；逐步分批加入，严格控制 $\text{pH}=8.5$ 左右；持续搅拌反应 1 小时；将物料转入调节池后，用经浆化熟化后生成的氢氧化钙乳液与混合物料进行 pH 调

节稳定在 8.5 左右，保持搅拌 1 小时；

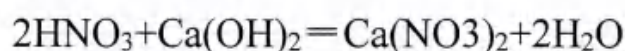
氟硅酸生成硅酸钙和氟化钙反应式：



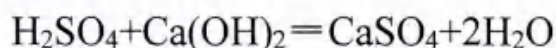
氢氟酸生成氟化钙反应式：



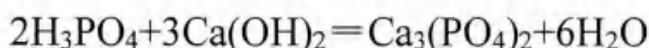
硝酸生成硝酸钙反应式：



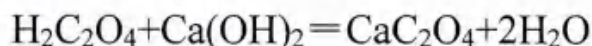
硫酸生成硫酸钙反应式：



磷酸生成磷酸钙反应式：



草酸生成草酸钙反应式：



(3) 压滤：用压滤泵将物料送入压滤机进行压滤，滤渣送入尾渣库陈化 3 个月后再转入回转窑尾渣烘干工序。滤液进入水处理系统，经处理后再进入回用水池。

(4) 回用水处理系统

回用水预处理系统：滤液经收集池用泵送入预处理系统，加入絮凝剂（聚合氯化铝、聚丙烯酰胺）并通过调节、搅拌进行混凝反应后，在沉淀池内析出聚合物沉淀，上清液汇入回用水池，回用于浸泡、洗涤、氢氧化钙浆化工序；预处理污泥定期清理返回反应池，再经反应、压滤送入尾渣库陈化。过量剩余废水 W_2 送至厂区污水处理站，经处理达到园区污水处理厂接收标准后，排往园区污水处理厂。回用水池沉淀物定期清理压滤后送入尾渣

陈化库。

(5) 氢氧化钙的浆化、熟化

固体氢氧化钙用罐车直接泵入原料罐中。通过罐底出料铰垄，将固体氢氧化钙送往氢氧化钙熟化池用循环水常温下进行浆化，并在熟化池中养生熟化 8 小时以上备用。

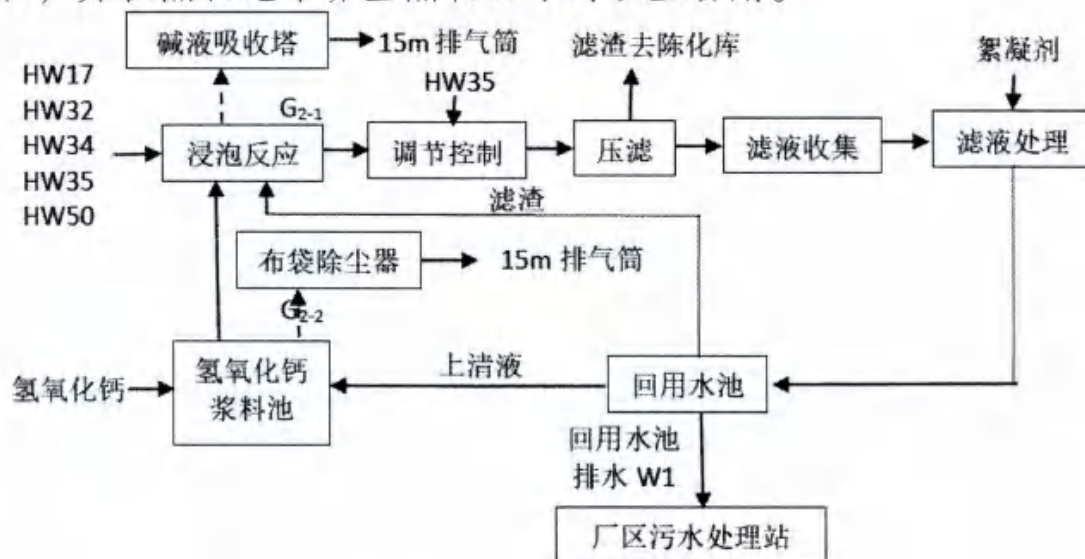


图 2 无重金属回收的危险废物处理工艺流程图

3、尾渣烘干工艺工艺流程简述

压滤渣和回用水池沉淀渣经鉴定为危险废物后进入本工艺流程，整个尾渣烘压工艺流程如下：

(1) 陈化：压滤渣和回用水池沉淀渣送入陈化库陈化，尾渣陈化期为 3 个月以上。

(2) 干燥：经陈化后的尾渣（含水率 35%），用装载机加入皮带输送机，送往回转窑的加料斗中，通过铰垄将尾渣送入回转窑窑尾，尾渣在窑尾末端大约 100~180℃的热风余热的作用下被预热干燥；随后被送往窑头 180℃~200℃高温区烘干；烘干后的尾渣 S₁ 经窑头出料口出料，送往干渣库。本项目回转窑为密闭

空间，使用柴油助燃：燃烧后的烟气 G_2 经过处理后再通过烟囱高空排放（烟囱高度 25 米）。袋式除尘器收集的粉尘 S_2 返回至尾渣库。碱性母液洗涤吸收塔收集的碱吸收液汇合冷凝水返回回用水池。

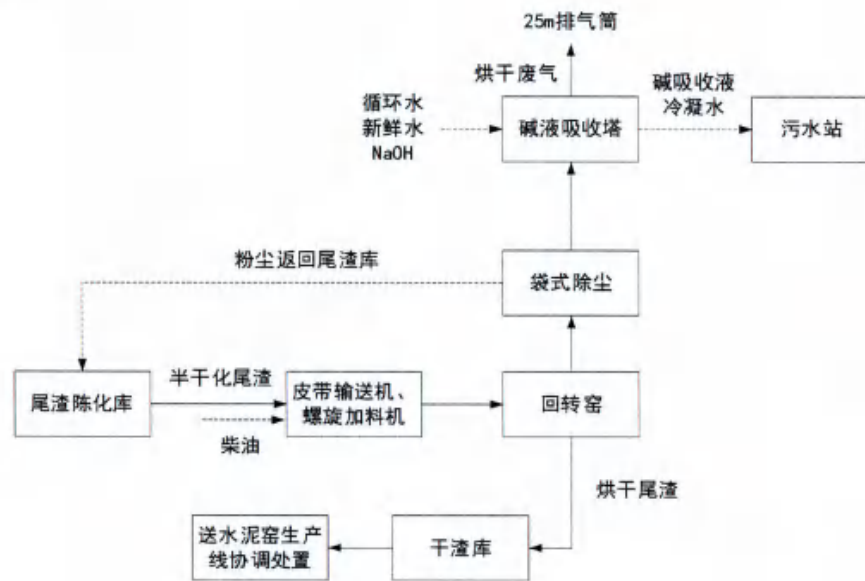


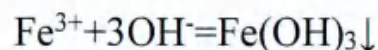
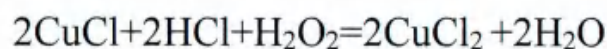
图3 尾渣烘干工艺流程图

4、酸性含铜废液综合利用工艺

（1）预处理

酸性蚀刻废液的预处理主要是将废液中的亚铜离子转化成二价铜离子便于结晶。

反应原理：



将酸蚀刻废液泵送至预处理槽内，加入双氧水、PAM、活性炭等，双氧水将酸性蚀刻废液中的亚铜氧化成二价铜，加入活性炭吸附主要吸附剂去除有机物，同时与铁盐和絮凝剂协同作用对

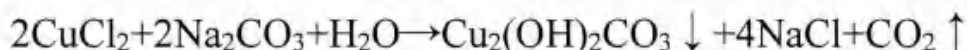
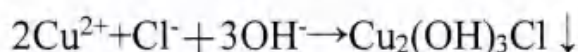
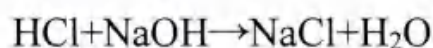
As³⁺、Pb²⁺等金属杂质吸附脱除，还可改善净化渣的过滤性能。在预处理除杂过程中，杂质的脱除机理是化学沉淀、物理及絮凝吸附等多种机制协同，再加絮凝剂 PAM 促使杂质絮凝沉淀，根据酸性蚀刻液的 Fe 含量检测，铁 Fe (mg/kg) < 20，当铁全部进入再生硫酸铜中，硫酸铜的杂质 Few/% = 0.00022%，远小于硫酸铜一等品对 Fe 杂质的要求 (Few/% ≤ 0.005%)。

所以加碱除铁是为预留手段，是为了避免当蚀刻液中的铁含量很高时，去除铁的一种方法， $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3): 4.0 \times 10^{-38} < K_{sp}(\text{Cu}(\text{OH})_2): 4.8 \times 10^{-20}$ ，可以通过控制溶液的 pH 优先去除 Fe 杂质。pH 控制一般在 3.0 左右即可。

预处理后的蚀刻液经压滤机压滤，该过程会产生酸性废气 G₁₋₁、净化渣 S₃₋₁。净化渣委外处理，滤液进入净化液储槽，用于下一步工序。

(2) 中和反应

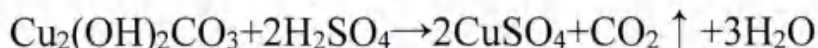
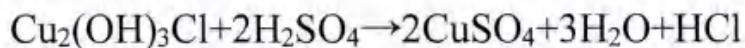
预处理后的蚀刻液净化液泵入中和沉铜反应槽，使用蒸汽加热，同时控制槽流量计加料速度及加料量，向反应槽先加入氢氧化钠粗调 pH 值，再加入碳酸钠进行微调，维持反应槽温度 60 ~ 70℃，pH 7~10，生成碱式碳酸铜和碱式氯化铜沉淀，主要反应原理如下：



反应后的产物通过矿浆泵泵入压滤机压滤，分离后的沉铜母液送离子交换系统，滤饼经调浆洗涤后泵入压滤机压滤，得到中间产物含铜湿品，洗水送离子交换系统。

(3) 酸溶反应

含铜湿品经计量后转运至调浆酸溶槽，先进行调浆，调浆用水为七水硫酸铜过滤洗涤液。调浆后向反应槽缓慢加入适量（过量 1-3%）98%硫酸，通过硫酸高位槽下流量计控制加酸速度及加酸量，同时控制反应温度不超过 45℃、搅拌速度及反应 pH 值 1.5~2 进行反应。该过程会产生酸性废气 G₁₋₂。酸溶反应原理如下：



(4) 硫酸铜生产

酸溶反应后的废液经调浆压滤机滤除少量的滤渣后进行水冷结晶，滤渣返回酸溶槽调浆酸溶。水冷结晶后的硫酸铜液泵入离心机，离心滤液进入滤液储槽储存，再根据需要泵入调浆酸溶槽调浆。离心过程会产生酸性废气 G₁₋₃。

过滤洗涤后的滤饼为七水硫酸铜湿品，经计量称称量后送入振动流化床低温干燥得到五水硫酸铜再生产物，干燥后的五水硫酸铜经自动打包机包装后外售。干燥过程中的含尘废气 G₁₋₄ 经布袋除尘器除尘后达标排放，收集的粉尘返回中间储仓和七水硫酸铜湿品混合继续干燥。

(5) 离子交换

中和沉铜工序压滤后的滤液储存至沉铜母液储槽，沉铜母液主要为氯化钠溶液，同时残留少量的铜离子，铜离子浓度约为 0.8~1g/L，通过流量计将定量沉铜母液送入二级串联大孔隙螯合离子树脂吸附脱出铜离子，氯化钠溶液进入储槽后泵送氯化钠

制备工序。吸附的铜离子用盐酸解吸再生得到氯化铜解析液返回净化液储槽和预处理后的净化液混合进行中和沉铜。

离子交换主要反应原理如下：

离子交换： $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{R} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{CuR}$

反冲洗解吸附： $2\text{HCl} + \text{CuR} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{R}$

(6) 氯化钠制备

经离子交换除去铜离子后的溶液为氯化钠溶液，采用三效蒸发浓缩，再经水冷结晶、离心脱水后产出再生利用产物氯化钠产品外售，离心脱水后的结晶母液进入母液储槽后泵入沉铜母液储槽与沉铜母液混合入离子交换系统处理。三效蒸发会产生物料蒸发冷凝水 W_{1-2} 。

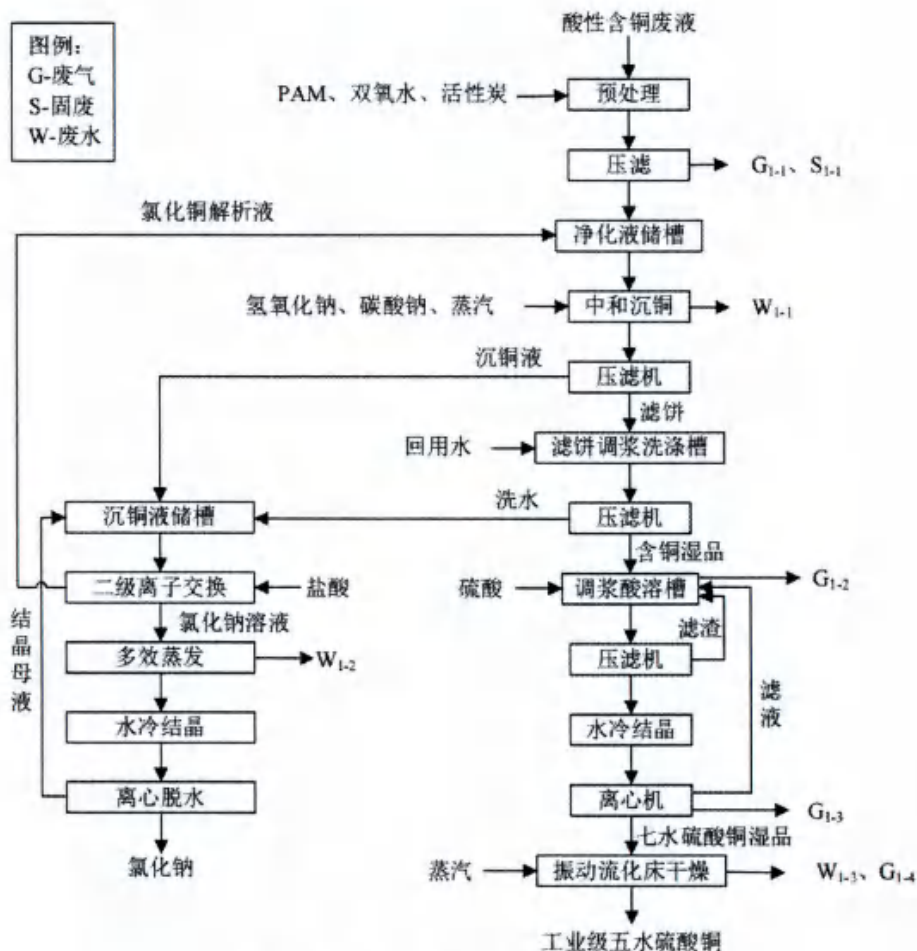


图4 酸性含铜废液综合利用工艺流程图

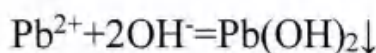
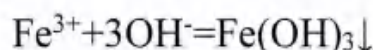
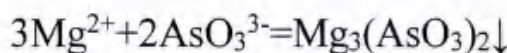
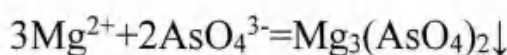
5、碱性含铜废液综合利用工艺

(1) 预处理

碱性蚀刻液预处理的主要目的是去除蚀刻废液中的其它重金属及机械杂质，以免影响后续结晶过程及产品质量。将碱性蚀刻废液泵送至预处理槽内，加入氯化镁、PAM、活性炭等，氯化镁在碱性蚀刻废液中水解成氢氧化镁，利用氢氧化镁的吸附能力，吸附铅和砷等除镉、镍外的重金属，再加絮凝剂 PAM 促使其余重金属絮凝沉淀，活性炭在预处理除杂工序中主要作为杂质吸附剂去除有机物，同时与铁盐和絮凝剂协同作用对 As^{3+} 、 Pb^{2+}

等金属杂质吸附脱除，还可改善净化渣的过滤性能。在预处理除杂过程中，杂质的脱除机理是化学沉淀、物理及絮凝吸附等多种机制协同。预处理后的蚀刻液经压滤机压滤，该过程会产生碱性废气 G₂₋₁、净化渣 S₂₋₁。净化渣委外处理，滤液进入净化液储槽，用于下一步工序。

除杂反应原理：



(2) BCC 合成

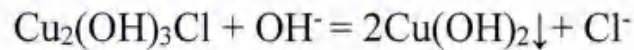
净化液储槽中的碱性蚀刻液经输送泵泵入 BCC 合成槽。合成槽通入热水加热。外购盐酸进入盐酸储槽，控制流量计控制盐酸加入速度及加入量，维持反应槽内温度 60~70℃、控制反应槽中 pH 值 4.8~5.2，反应生成碱式氯化铜，反应完成后将浆料泵入压滤机压滤，分离后的沉铜母液送离子交换系统，BCC 滤饼经计量后转入下一工序。该过程会产生酸性废气 G₂₋₂。BCC 合成反应原理如下：



(3) 碱转反应

外购氨水进入氨水配置槽配置成所需浓度后，BCC 滤饼经计量送入碱转反应槽进行调浆，调浆后由氨水高位槽向调降液中加入 20% 的工业氨水，控制进料速度，搅拌速度，反应生成氢氧化铜，反应后的浆料泵入压滤机压滤，分离后的碱转后液泵入离

子交换系统，氢氧化铜滤饼经调浆洗涤后泵入压滤机压滤，洗水送至离子交换系统。碱转反应过程及反应后压滤过程分别产生碱性废气 G₂₋₃、G₂₋₄。碱转反应原理如下：



（4）氢氧化铜生产

氢氧化铜湿品部分经称量后送闪蒸干燥系统干燥，含尘气流经旋风收尘收集干燥粉尘为再生利用产物氢氧化铜产品，经自动打包机打包外售。干燥过程中产生含尘废气 G₂₋₅ 经布袋除尘器除尘后达标排放，收集的粉尘返回氢氧化铜再生产品储仓。

（5）硫酸铜生产

氢氧化铜湿品经计量称称量后转运至调浆酸溶槽进行调浆，调浆用水采用硫酸铜过滤洗涤液，从硫酸高位槽向调浆后的酸溶槽内加入硫酸，控制加酸速度、搅拌速度、反应温度及酸溶槽的 pH 值，反应完全后溶液经精密过滤后水冷结晶，滤渣返回酸溶槽调浆酸溶。该过程会产生酸性废气 G₂₋₆。

水冷结晶后的硫酸铜液泵入离心机，离心滤液进入滤液储槽储存，再根据需要泵入调浆酸溶槽调浆。离心过程会产生酸性废气 G₂₋₇。

过滤洗涤后的滤饼为七水硫酸铜湿品，经计量称称量后送入振动流化床低温干燥得到五水硫酸铜产品，干燥后的五水硫酸铜经自动打包机包装后外售。干燥过程中的含尘废气 G₂₋₈ 经布袋除尘器除尘后达标排放，收集的粉尘返回中间储仓和七水硫酸铜湿品混合继续干燥。

（6）离子交换及铵盐制备

碱性蚀刻液的铵盐回收工艺同酸性蚀刻液的钠盐回收工艺，离心脱水后得到的再生利用产物氯化铵产品经计量打包后外售。三效蒸发会产生物料蒸发冷凝水。

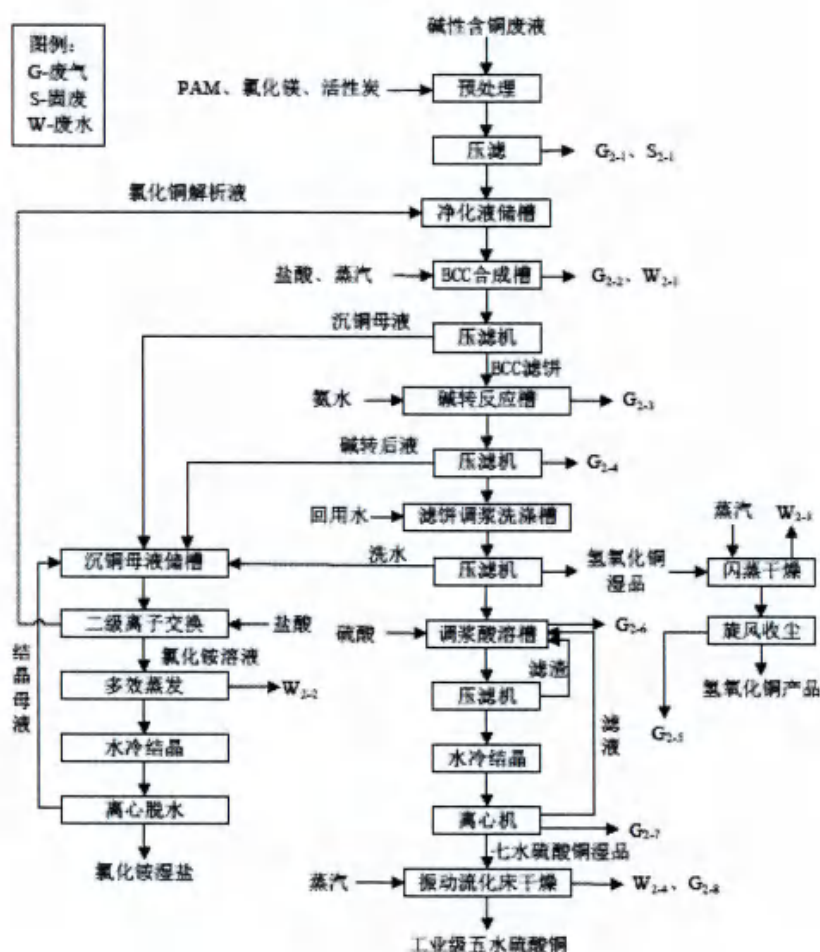


图5 碱性含铜废液综合利用工艺流程图

(二) 污染防治措施

1、废气治理

现有项目有组织废气来源为：①浸泡反应废气：项目废混酸主要为硫酸、硝酸及氢氟酸，在调节过程会有酸雾产生，通过集气罩补集后，经三级酸雾净化系统处理（吸收塔底部集液器内碱性水溶液，采用泵送至塔顶喷淋吸收；经吸收酸雾后的酸性母

液返入浸泡反应池)后通过 15m 高 DA001 排气筒排放;未捕集到的酸性废气以无组织形式通过车间排风系统排放;②尾渣烘干的燃烧废气:尾渣烘干的燃烧废气主要来自回转窑内的燃烧废气,经布袋除尘器除尘、碱吸收后通过 25 米高 DA003 排气筒排放;③污水处理站废气:现有项目污水处理工艺为絮凝沉淀+三效蒸发+电催化氧化+水解酸化+接触氧化,处理过程会产生恶臭气体,因此污水处理站废水收集和处理过程产生的污染物为恶臭气体硫化氢、氨等废气,经过三级水洗处理后通过 15m 高 DA004 排气筒达标排放;④废酸储罐及 2 号原料库废气经集气罩收集,碱喷淋吸收后,通过 15m 高 DA002 排气筒排放;⑤氢氧化钙浆化废气布袋除尘器处理后通过 15m 高 DA005 排气筒排放;⑥尾渣打包废气布袋除尘器处理后通过 15m 高 DA006 排气筒排放。⑦3 号、4 号原料库废气经集气罩收集,碱喷淋吸收后,通过 15m 高 DA007 排气筒排放;⑧实验室分析废气经集气罩收集,碱喷淋吸收后,通过 15m 高 DA008 排气筒排放。现有项目废气收集和处理走向见下图。



图6 现有项目废气处置工艺流程图

蚀刻液项目酸性废气包括：酸性含铜废液预处理过程产生的压滤、酸化、离心废气，碱性含铜废液处理过程产生BCC合成、酸溶、离心废气，储罐呼吸酸性废气。

蚀刻液项目碱性废气包括：碱性含铜废液预处理过程产生的压滤、碱转、碱转后压滤废气，储罐呼吸碱性废气。含尘废气包括：氢氧化铜产品和硫酸铜产品干燥过程的含尘废气。酸性废气通过1套“一级碱喷淋塔”处理，碱性废气通过1套“二级酸喷淋塔”处理，含尘废气通过1套“布袋除尘器”处理，酸碱废气处理后合并通过15m高排气筒DA009排放。含尘废气经1套“布袋

除尘器”处理并入现有烘干车间 DA003 排气筒排放。

为减少无组织废气的排放，能密闭的区域均进行了密闭，集气罩收集的废气保证一定的负压，减少无组织的逸散，厂区布置绿化，车间地面需定期冲洗，保持地面清洁，减少异味产生。

废气排放严格执行排污许可证要求。



图 7 蚀刻液项目废气处置工艺流程图

2、废水治理

本项目废水排放严格执行排污许可证要求。

(1) 酸性含铜废液综合利用系统产生的氯化钠溶液和碱性含铜废液综合利用系统产生的氯化铵溶液各采用一套三效蒸发器进行蒸发，蒸发冷凝水部分回用至生产工段，部分排入中间水池。

(2) 实验室废水、车间地面冲洗水、废气喷淋废水和初期雨水进入杂盐水预处理系统，经 pH 调节、混凝沉淀预处理后，采用现有一套 4 吨/小时三效蒸发器蒸发，蒸发冷凝水排入中间水池。

(3) 以上排入中间水池的蒸发冷凝水经氧化除氨系统预处理后，与生活污水混合并经“水解酸化+厌氧池+好氧池+二沉池”工艺处理后，接管至东台市清源污水处理厂。

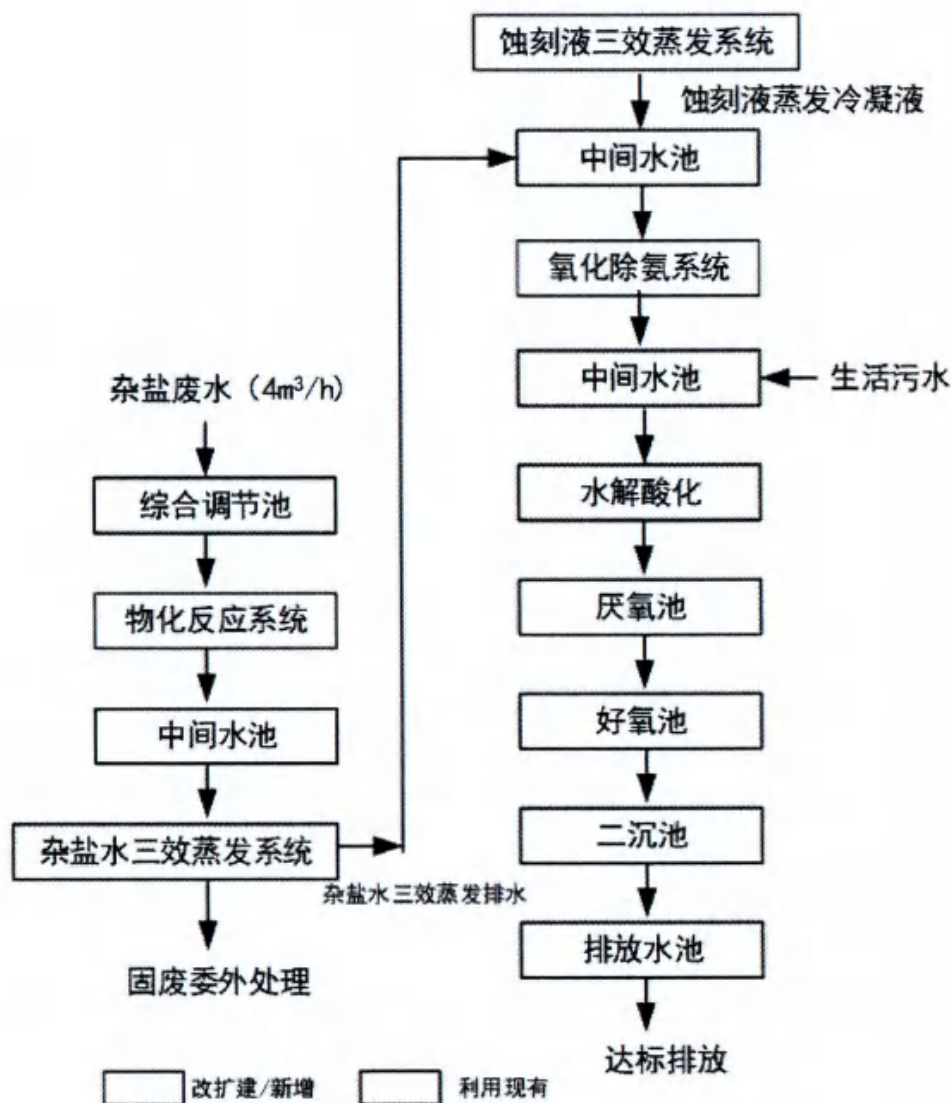


图 8 废水处理工艺流程图

3、噪声处置

根据预测结果分析，在采取隔声、减振、消声等措施的情况下，本项目建设完成后厂界噪声可满足《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008)中的 3 类标准，即达到昼间 65dB(A)排放限值要求。因此，正常生产情况下，本项目建设完成对周围声环境影响不大，不会产生扰民现象。噪声排放严格执行排污许可证要求。

4、次生产物

(1) 次生危废

本项目产生的危险废物主要有含铜废渣、废弃离子交换树脂、实验室废弃物、在线检测废液、污泥、废手套、废抹布、废机油、烘干后尾渣、废布袋、废压滤布、废吨桶等，污泥进入尾渣烘干系统烘干后委外处置，其余危险废物均委托有资质单位处置。工业固体废物可以实现废物的减量化、资源化和无害化，处置措施可行。项目自身产生的所有固体废物可通过合理途径进行处理处置，不会产生二次污染。

表 4 次生危废产生及处置情况表

序号	类型	危险废物名称	危废类别	危废代码	污染防治措施
1	生产性产废	含铜废渣	HW22	398-051-22	委托有资质单位处置
2	生产性产废	烘干后尾渣	HW49	772-006-49	委托有资质单位处置
3	非生产性产废	除尘器收集的粉尘	HW49	772-006-49	委托有资质单位处置
4	生产性产废	蒸发残渣（液）	HW49	772-006-49	委托有资质单位处置
5	非生产性产废	废弃离子交换树脂	HW13	900-015-13	委托有资质单位处置
6	非生产性产废	实验室废弃物	HW49	900-047-49	委托有资质单位处置
7	非生产性产废	在线检测废液	HW49	900-047-49	委托有资质单位处置
8	非生产性产废	废手套、废抹布	HW49	900-041-49	委托有资质单位处置
9	非生产性产废	废机油	HW08	900-249-08	委托有资质单位处置
10	非生产性产废	废布袋、废压滤布、废吨桶	HW49	900-041-49	委托有资质单位处置

（2）一般固体废物

本项目在运行过程中产生的生活垃圾经收集后交由环卫部门清运。

（3）再生产品

固体废物再生利用过程产生的各种污染物的排放应满足国家和地方的污染物排放（控制）标准与排污许可要求。碱式碳酸镍、硫酸铜、氢氧化铜、氯化铵、氯化钠等再生产品销售应符合 DB32/T 4370-2022 相关要求，不作为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、养殖及种植等相关行业。

本项目再生产品执行标准和控制标准见表 5。碱式碳酸镍主要用于有色金属冶炼行业；硫酸铜主要作为媒染剂和其他化工中间体催化剂出售氢氧化铜主要用于冶炼行业提炼金属铜或制备铜盐产品，并按照 HJ1091 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，检测方法按照表 6 的规定执行；氯化铵拟销往电镀、染纺行业，不作为肥料使用，按照 HJ1091 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，检测方法按表 7 的规定执行；氯化钠应严格按照《固体废物再生利用污染防治技术导则》（HJ1091-2020）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使用行业及用途，并按照 HJ1091 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，检测方法按表 7 的规定执行；环境风险评价结果未出具前，相关产物不得外售。

表 5 各产品控制指标

类型	名称	执行标准	控制标准
产品	碱式碳酸镍	YS/T340-2014 《有色金属行业标准镍精矿》五级品	Ni≥5.0%、MgO≤10.5%、As≤0.30%、Pb+Zn≤0.30% (其中 Pb≤0.10%)、Cd≤0.05%、Hg≤0.001%
	硫酸铜	HG/T5215-2017 《工业硫酸铜》一等品	CuSO ₄ ·5H ₂ O≥97.0%、As≤0.002%、Pb≤0.003%、 Fe≤0.005%、氯化物(以 Cl 计)≤0.03%、水不溶物 ≤0.05%、pH(50g/L 溶液)3.5~4.5
	氢氧化铜	HG/T4699-2014 《再生氢氧化铜》一等品	干燥减量≤75%、Cu≥25.0%、Zn≤3.0%、Ni≤1.5%、 Cr≤1.0%、Fe≤5.0%、Sn≤1.5%、Al≤1.5%、
副产品	氯化铵	GB/T2946-2018 《氯化铵》合格品	NH ₄ Cl≥99.0%、含水率≤1.0%、灼烧残渣率≤0.4%、 Fe≤0.0030%、Pb≤0.0010%、pH(200g/L 溶液)4.0~5.8
	氯化钠	T/ZGZS 0302-2023 《再生工业盐 氯化钠》工业干盐	NaCl≥97.5%、水分≤0.8%、水不溶物≤0.2%、钙镁离子总量≤0.6%、硫酸根离子≤0.9%

表 6 铜系产物中主要重金属含量限值(单位: mg/kg)

重金属指标	含量限值(金属冶炼企业)	含量限值(铜系产物生产使用企业)	检测方法
镍	≤300	≤100	HJ766、HJ781
镉	≤30	≤30	HJ766、HJ781、HJ786
铬	≤1500	≤50	HJ749、HJ66、HJ781
砷	≤100	≤100	HJ766、HJ702
铅	≤300	≤100	HJ766、HJ781、HJ786

表 7 蒸发盐中重金属含量限值(单位: mg/kg)

重金属指标	含量限值	检测方法
铜	≤200	HJ766、HJ781
镍	≤200	HJ766、HJ781
镉	≤5	HJ766、HJ781、HJ786
铬	≤15	HJ749、HJ766、HJ781
砷	≤5	HJ702、HJ766
铅	≤25	HJ766、HJ781、HJ786

五、制定并执行以下规章制度、污染防治措施和事故应急救援措施:

(一) 安全保卫制度

(二) 危险废物转移联单和转移网上报告制度

(三) 废物收集、包装、运输、贮存及处置的有关制度

(四) 接受废物的控制制度

1、入厂接收制度(包括对各危险废物拟分析的参数/成分、采用的分析测试方法等，检测指标应包含：物理性质，工业分析、元素分析和有害物质含量、特性分析、反应性、相容性等)

2、接收拒绝标准(包括拒绝接收的危废、可接收危废的指标限值)

(五) 废物处置台账管理制度

(六) 设备维护保养制度

(七) 内部管理制度

(八) 环境监测措施

(九) 事故应急救援措施及相关证明材料(培训计划、意外事故应急措施、环境事故责任险)

六、其他管理要求

1、企业不得接收含铅、汞、镉、铬、砷的废物，严格按照入厂接收标准做好入厂分析，建立危险废物电子数据库，数据保存 10 年以上。

2、按照企业自行监测方案，定期开展自行监测。

3、做好原料危废和次生危废的规范化管理。

4、综合利用产物不得流向饮用水、食品、药品、养殖及种植等相关行业。

5、盐城市东台生态环境局应对照环评、排污许可及危险废

物经营许可证等审批要求，每季度组织专家开展一次全方位问题排查，发现问题督促企业落实整改，相关情况书面报告盐城市生态环境局。

七、发生违反许可条件情形时应采取的措施

（一）有以下行为之一的，暂停系统接收危险废物服务功能30天。

1、接收的危险废物不符合入场分析标准或预处理后危险废物不符合利用处置标准，累计3批次及以上的；

2、接收无二维码的危险废物或扫码签收弄虚作假，累计超3批次（含）的；

3、未按规定填写、运行危险废物转移电子联单，或接收与联单种类信息不符的危险废物，累计3批次及以上的；

4、未按火灾危险性等级或稳定化预处理要求贮存危险废物，累计3吨及以上的；

5、厂内贮存危险废物超过许可证规定贮存量的；

6、未采取相应防范措施，造成危险废物扬散、流失、渗漏或其他环境污染，累计3吨及以上的（按包装标签或容器总量计）；

7、台账记录账实不符，不能追溯过程的；

8、未开展自行监测，或自行监测污染物指标、频次累计缺失3项（次）及以上的；

9、危险废物焚烧单位未按要求在省系统中填写启炉、停炉、运行等工况状态变化情况，累计3次及以上的；工况传输不正常，12小时内不报告监管部门或12小时内报告但未采取措施及时修

复的；

10、24 小时内不处理省系统中预警信息的。

(二)有以下行为之一的，暂停系统接收危险废物服务功能 60 天。

1、未对接收危废开展入厂检测或入厂检测指标漏检 2 项及以上且超过 3 批次（含）的；

2、接收无二维码的危险废物或扫码签收弄虚作假，累计超 5 批次（含）的；

3、未经批准贮存危险废物超过一年的；

4、未经相容性检测，混合收集、贮存、利用处置危险废物的，累计 3 吨及以上的；

5、擅自变动利用处置主体工艺或污染防治设施的；

6、检测、运行、工况等经营记录弄虚作假的；

7、危险废物焚烧单位运行工况不符合《危险废物焚烧污染控制标准》第 9.4 条规定，且一个自然月发生 5 次及以上的；

8、一个自然月内废水、废气、次生产物污染物指标（含在线监控数据，以小时均值计）超过国家（地方、行业）标准 5 次及以上的；

9、未在省系统中如实申报次生产物产生、贮存和去向情况数量较大的（次生危废 3 吨及以上或固体废物、不按固体废物管理的产物、产品等总量 10 吨及以上）；次生产物超一年未处理的；

10、发生被暂停省系统账号接收危险废物服务功能 30 天行为，未整改到位的。

(三)有以下行为之一的，暂停系统接收危险废物服务功能

90 天。

- 1、违反许可要求接收危险废物的；
- 2、接收无二维码的危险废物或扫码签收弄虚作假，累计超 10 批次（含）的；
- 3、经营单位转借许可证给第三方机构或由第三方代为接收、利用处置危险废物的；
- 4、未经审批（备案）跨省转移危险（固体）废物的；
- 5、将危险废物委托给无经营许可证单位或其他生产经营者从事经营活动；
- 6、擅自拆除关闭污染防治设施的；
- 7、篡改、伪造自动监控数据或干扰自动监控设施，排放污染物；
- 8、通过暗管、渗井、渗坑等逃避监管方式排放有毒废水、废液；
- 9、经营期内发生《生产安全事故报告和调查处理条例》中一般安全生产事故及以上的；
- 10、发生被暂停省系统账号接收危险废物服务功能 60 天行为，未整改到位的。

上述许可条件发生变化的，应按照《关于实施国务院〈危险废物经营许可证管理办法〉的通知》（苏环控〔2004〕64 号）第七条要求进行审批。

附件一：

盐城常林环保科技有限公司 危险废物分析管理制度

一、目的

为加强公司对未接收危险废物的控制,防止未达到公司要求的危险废物进入公司,实现对危险废物处置进行合理配伍。

二、范围

适用于预接收及待处置的危险废物。

三、内容

3.1 危险废物入厂检测

3.1.1 危险废物转移至我公司后,需经我公司技术部门分析检测,出具分析检测报告;

3.1.2 部分特殊危险废物,如政府应急处置物料、管制类化学品及药品或其他封存式废物,可在确保安全性及实物一致性的情况下,不进行取样检测;

3.1.3 主要检测项目:

序号	检测项目	序号	检测项目
1	pH	5	TOC
2	易燃性(闪点)	6	氰化物
3	放射性	7	酸度
4	爆炸性	8	铅、镉、铬、砷、汞、镍含量

3.2 危险废物接收标准

3.2.1 禁止接收的危险废物:

(a) 具有放射性的危险废物(当量限值超过 $0.57\mu\text{Sv/h}$);

- (b) 具有爆炸性的危险废物；
- (c) 含由氰化物的危险废物；
- (d) 具有易燃性的危险废物；
- (e) 超过经营范围的危险废物。

3.2.2 其他指标可接收范围控制如下：

物化物料控制			
1	1%≤镍≤20%（镍回收）	3	Hg、Cr、Cd、Pb、As 不超检出限
2	pH≤7（废酸）	4	TOC≤20000mg/kg（液体）
蚀刻液物料控制			
1	铜≥1%	3	Hg、Cr、Cd、Pb、As 不超检出限
2	TOC≤5000mg/kg		
废碱物料控制（仅限 HW35）			
1	pH≥8	3	Hg、Cr、Cd、Pb、As 不超检出限
2	TOC≤5000mg/kg		

四、各检测项目检出限

序号	检测项目	检出限	序号	检测项目	检出限
1	TOC	0.5mg/L	5	砷	0.008ug/kg
2	铜	3mg/kg	6	汞	0.002ug/kg
3	镍	3mg/kg	7	铅	2.0mg/kg
4	铬	8mg/kg	8	镉	0.3mg/kg