



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112593233 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 202011351833.4

C22B 26/22 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.26

C22B 3/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00 (2011.01)

申请公布号 CN 112593233 A

B82Y 40/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2021.04.02

审查员 闫晓慧

(73) 专利权人 池蓉

地址 430072 湖北省武汉市武昌广八路8号

(72) 发明人 池蓉 刘东芳

(74) 专利代理机构 泰安市诚岳专利代理事务所

(特殊普通合伙) 37267

代理人 张聪聪

(51) Int.Cl.

C23F 1/46 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

印刷电路板蚀刻废液的处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其将碱式蚀刻废液和酸性蚀刻废液混合发生中和反应得到碱式氯化铜,将碱式氯化铜加入浓硫酸制备得到硫酸铜;将中和反应后的滤液以次磷酸镁作为还原剂,还原铜离子制备得到纳米铜,再通过调节溶液pH值将溶液中的大量的 NH_4^+ 转变为磷酸铵镁沉淀。本发明通过中和反应无需加入大量的酸碱性物质,节约了成本,利用中和反应和还原反应对废液中铜进行两次回收处理,铜离子除去率高;并且通过还原剂中 Mg^{2+} 、还原反应生成的 PO_4^{3-} 以及废液中的 NH_4^+ 结合生成磷酸铵镁的沉淀,对蚀刻废液中的氨氮进行了较好的回收处理。本发明操作简单,加入的试剂较少,并且对蚀刻废液中的铜离子和氨氮都有较好除去率。

1. 一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:该印刷电路板蚀刻废液的处理方法包括如下步骤:

S1、中和法制备硫酸铜

取碱性蚀刻废液于烧杯中,在磁力搅拌的作用下加入酸性蚀刻废液,发生中和反应,反应pH值控制在预设值,生成碱式氯化铜沉淀;反应完全后,过滤洗涤,过滤后的碱式氯化铜加入适量的水化浆,然后加入浓硫酸,碱式氯化铜固体溶解变为墨绿色硫酸铜溶液,反应完全后,溶液冷却生成硫酸铜结晶,用离心机离心过滤即得硫酸铜产品;结晶母液返回中和反应中再次利用;

S2、次磷酸镁还原制备铜

还原液的制备:在搅拌的情况下,按照预设摩尔比将六偏磷酸钠和次磷酸镁加入烧杯,再加入聚乙烯吡咯烷酮作保护剂、加入磷酸调节pH至1-3;

将步骤S1中,中和反应过滤后的滤液先进行离心,再将离心后的上清液转移至烧杯;在水浴锅中、搅拌的情况下,将还原液滴加到烧杯中,发生还原反应,滴加结束后再恒温搅拌,得到红褐色的铜胶,静置离心过滤即可得到纳米金属铜,将滤液收集于烧杯中;

S3、磷酸铵镁的制备

将还原反应后收集于烧杯的滤液在搅拌的情况下,加入含镁的可溶性盐作沉淀剂,再加入NaOH溶液调节pH为预设值,有白色沉淀生成,静置洗涤过滤可得到磷酸铵镁固体。

2. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S1中,所述pH值的预设值是pH为5-6。

3. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S3中,所述pH的预设值是pH为9-10。

4. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S2中,所述六偏磷酸钠和次磷酸镁的预设摩尔比为100:(1-0.5)。

5. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S2中,所述保护剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、羟乙基纤维素、鞣酸、柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠、聚丙烯酰胺中任意一种。

6. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S3中,所述沉淀剂为 $MgCl_2$ 。

7. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S2中,所述还原液的滴加速度为12滴/min。

8. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S2中,水浴温度为65-70℃。

9. 根据权利要求1所述的印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其特征在于:步骤S1中,浓硫酸的浓度为95%。

印刷电路板蚀刻废液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子信息行业的高速发展,我国的印刷线路板也得到了快速发展,但随之带来的各类环境污染问题也越来越严重。在印刷电路板制造中,蚀刻是一个不可缺少的工序之一,该工序是利用蚀刻液腐蚀电路板上多余的铜箔,目前常用的蚀刻液有酸性氯化铜蚀刻液和碱性氯化铜蚀刻液,两者在印刷线路板的蚀刻过程中都有较大的应用。两者产生的废液即为酸性氯化铜蚀刻废液和碱性氯化铜蚀刻废液。酸性蚀刻废液中含有 Cu^{2+} 、 H^+ 、 CuCl_4^{2-} 、 Cl^- 等,其中铜大多以 CuCl_4^{2-} 的形式存在;碱性蚀刻废液中含 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 NH_3 等,其中铜主要以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式存在。

[0003] 铜离子是重金属离子,有一定毒性,当人体吸入过量铜后就会导致铜中毒。铜对低等生物和农作物产生的物毒性较大,0.1-0.2ml/L即可将鱼致死;用含铜废水灌溉农田,影响农作物的生长以及养分吸收。但是铜单质有非常广泛的用途,包括其化合物,例如硫酸铜、氧化铜等都是常见的化工原料。若蚀刻废液能够得到有效的回收处理,不仅可以缓解当前相关铜供应紧张的问题,还可以减少其带来的环境危害。

[0004] 目前蚀刻废液处理大多采用电解法、萃取法、沉淀法等。电解法适用于处理高浓度电镀废水,产生污泥量少,不会引入外来杂质,对环境友好,但在处理过程中易产生副反应导致能耗过高,且难于分离铜离子;萃取法铜的回收率较高,缺点是多次循环下来易出现两相夹带和反萃困难等问题。沉淀法需要外加入大量酸碱性物质,成本高,并且反应后滤液中有残留等问题。公布号为CN108862365A的专利提供了“一种电路板酸碱蚀刻废液回收处理工艺”,该发明采用酸性蚀刻废液与碱性蚀刻废液中和沉淀生产硫酸铜工艺,操作简单,成本低廉,可以大批量地处理蚀刻废液。但是经中和分离后的滤液中仍含有大量的氯化铵和少量的二价铜离子,该方法仅用 S^{2-} 除去废液中的 Cu^{2+} ,但对滤液中的氯化铵未进行处理,而是加入其它物质将其制备为蚀刻液,重新利用。但是蚀刻废液中除了铜离子和氨氮之外,还有其他的有机物和金属离子等,因此该发明提供的方法不能长久循环下去。

[0005] 现阶段我国对于印刷电路板蚀刻液废水处理,受到回收成本和处理技术的限制,很多工厂只将废液中价值比较高的铜进行回收,而都忽略了其中氨氮等污染成分的处理和回收利用。而含氨氮较高的废水直接排放会造成水体富营养化,导致赤潮等环境问题。因此有必要研究一种对蚀刻废液中铜离子和氨氮都进行回收利用的有效方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,使蚀刻废液中的铜离子和氨氮能有效的回收利用,以减轻蚀刻废液的环境污染,并且提高其经济性。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法该印刷电路板蚀刻废液的处理方法包括如下步骤:

[0008] S1、中和法制备硫酸铜

[0009] 取碱性蚀刻废液于烧杯中,在磁力搅拌的作用下加入酸性蚀刻废液,发生中和反应,反应pH值控制在预设值,生成碱式氯化铜沉淀;反应完全后,过滤洗涤,过滤后的碱式氯化铜加入适量的水化浆,然后加入浓硫酸,碱式氯化铜固体溶解变为墨绿色硫酸铜溶液,反应完全后,溶液冷却生成硫酸铜结晶,用离心机离心过滤即得硫酸铜产品;结晶母液可返回中和反应中再次利用;

[0010] S2、次磷酸镁还原制备铜

[0011] 还原液的制备:在搅拌的情况下,按照预设摩尔比将六偏磷酸钠和次磷酸镁加入烧杯,再加入聚乙烯吡咯烷酮作保护剂、加入磷酸调节pH为预设值;

[0012] 将步骤S1中,中和反应过滤后的滤液先进行离心,再将离心后的上清液转移至烧杯;在水浴锅中、搅拌的情况下,将还原液滴加到烧杯中,发生还原反应,滴加结束后再恒温搅拌,得到红褐色的铜胶,静置离心过滤即可得到纳米金属铜,将滤液收集于烧杯中;

[0013] S3、磷酸铵镁的制备

[0014] 将还原反应后收集于烧杯的滤液在搅拌的情况下,加入含镁的可溶性盐作沉淀剂,再加入NaOH溶液调节pH为预设值,有白色沉淀生成,静置洗涤过滤可得到磷酸铵镁固体。

[0015] 作为本发明的进一步改进,步骤S1中,所述pH值的预设值是pH为5-6。

[0016] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述pH的预设值是pH为1-3。

[0017] 作为本发明的进一步改进,步骤S3中,所述pH的预设值是pH为9-10。

[0018] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述六偏磷酸钠和次磷酸镁的预设摩尔比为100:(1-0.5)。

[0019] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、羧乙基纤维素、鞣酸、柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠以及聚丙烯酰胺其中任意一个。

[0020] 作为本发明的进一步改进,步骤S3中,所述沉淀剂为 $MgCl_2$ 。

[0021] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述还原液的滴加速度为12滴/min。

[0022] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,水浴温度为65-70℃。

[0023] 作为本发明的进一步改进,步骤S1中,浓硫酸的浓度为95%。

[0024] 本发明的有益效果是:

[0025] 本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,通过中和沉淀法和还原法,对铜离子进行多次回收处理,废液中铜离子除去率高,且两次处理后生成铜产物,都可作为其他资源被再利用。

[0026] 本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,通过次磷酸镁作还原剂,还原铜离子,次磷酸镁无毒无害,便宜易得,可以较好应用于实际,并且还原得到的纳米铜有较高的经济效益。

[0027] 本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,通过调节溶液pH值,使次磷酸镁中的 Mg^{2+} 与还原反应生成的 PO_4^{3-} 以及废液中的 NH_4^+ 形成磷酸铵镁的沉淀,操作简单,无需再加入其它试剂,就可以对溶液中的大量的 NH_4^+ 进行回收处理。并且加入了含镁的可溶性盐作沉淀剂,加大了对磷酸铵镁的沉淀效果。得到的磷酸铵镁可以用作饲料添加剂、肥料添加剂,在医药上也有应用,也可用于涂料、氨基甲酸酯、软泡阻燃剂的制造等,用途广泛。

[0028] 本发明提供一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,将酸性蚀刻废液与碱性蚀刻废液进行混合后再处理,避免了用沉淀法单独处理酸性废液或者碱性废液时需要额外加入大量酸碱性物质,减少了外来试剂的加入,降低了成本。

具体实施方式

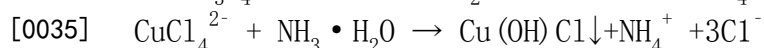
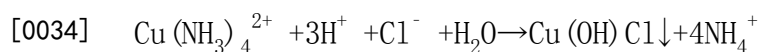
[0029] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合具体实施例对本发明进行详细描述。

[0030] 另外,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0031] 本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,包括如下步骤:

[0032] S1、中和法制备硫酸铜

[0033] 取一定量碱性蚀刻废液于烧杯中,在磁力搅拌的作用下加入酸性蚀刻废液,发生中和反应,反应pH值控制在5-6左右,生成碱式氯化铜($\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$)沉淀。具体反应方程式如下:



[0036] 反应完全后,过滤洗涤,过滤后的固体(碱式氯化铜)加入适量的水化浆,然后加入95%浓硫酸,固体物溶解变为墨绿色硫酸铜溶液,发生如下反应:

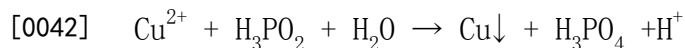


[0038] 反应完全后,溶液冷却生成硫酸铜结晶,用离心机离心过滤即得硫酸铜产品。结晶母液可返回中和反应中再次利用。

[0039] S2、次磷酸镁还原制备铜

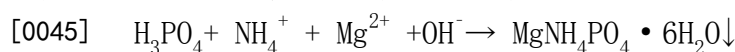
[0040] 还原液的制备:在搅拌的情况下,将六偏磷酸钠和次磷酸镁按照摩尔比100:(1-0.5)加入烧杯,再加入聚乙烯吡咯烷酮作保护剂、加入磷酸调节pH为3左右;

[0041] 将步骤S1中,中和反应过滤后的滤液先进行离心,去除滤液带出的碱式氯化铜固体,再将离心后的上清液转移至烧杯。在65-70℃的水浴锅中、搅拌的情况下,将还原液以12滴/min的速度滴加到烧杯中,发生还原反应,滴加结束后再恒温搅拌30min,得到红褐色的铜胶,静置离心过滤即可得到纳米金属铜,将滤液收集于烧杯中。在酸性条件下次磷酸镁还原铜的氧化还原反应方程式为:



[0043] S3、磷酸铵镁的制备

[0044] 将还原反应后收集于烧杯的滤液在搅拌的情况下,加入 MgCl_2 作沉淀剂,再加入 NaOH 溶液调节pH至9-10,搅拌时间为0.5-2h,有白色沉淀生成,静置洗涤过滤可得到磷酸铵镁固体。生成白色磷酸铵镁沉淀的方程式为:



[0046] 下面结合实施例1-18及对比例对本发明提供的印刷电路板蚀刻废液的处理方法进行说明。

[0047] 实施例1

[0048] 本发明实施例提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其具体步骤如下:

[0049] S1、中和法制备硫酸铜

[0050] 取碱性蚀刻废液于烧杯中,在磁力搅拌的作用下加入酸性蚀刻废液,发生中和反应,反应pH值控制在6左右,生成碱式氯化铜($\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$)沉淀。反应完全后,过滤洗涤,过滤后的固体(碱式氯化铜)加入适量的水化浆,然后加入95%浓硫酸,固体物溶解变为墨绿色硫酸铜溶液,反应完全后,溶液冷却生成硫酸铜结晶,用离心机离心过滤即得硫酸铜产品。结晶母液可返回中和反应中再次利用。

[0051] S2、次磷酸镁还原制备铜

[0052] 还原液的制备:在搅拌的情况下,将六偏磷酸钠和次磷酸镁按照摩尔比100:0.5加入烧杯,再加入聚乙烯吡咯烷酮作保护剂、加入磷酸调节pH为3;

[0053] 将步骤S1中,中和反应过滤后的滤液先进行离心,去除滤液带出的碱式氯化铜固体,再将离心后的上清液转移至烧杯。在65℃的水浴锅中、搅拌的情况下,将还原液以12滴/min的速度滴加到烧杯中,发生还原反应,滴加结束后再恒温搅拌30min,得到红褐色的铜胶,静置离心过滤即可得到纳米金属铜,将滤液收集于烧杯中。

[0054] S3、磷酸铵镁的制备

[0055] 将还原反应后收集于烧杯的滤液在搅拌的情况下,加入 MgCl_2 作沉淀剂,再加入NaOH溶液调节pH至10,搅拌时间为30min,有白色沉淀生成,静置洗涤过滤可得到磷酸铵镁固体。

[0056] 将本方法处理后的废液进行检测,与原蚀刻废液进行对比,计算铜离子和氨氮的除去率,得到如下结果:

[0057] 表1 实施例1处理后废液中的铜离子和氨氮的除去率

[0058]		Cu^{2+}除去率	氨氮除去率
	实施例1	99.4%	83.4%

[0059] 由表1可见:通过本发明方法处理后的蚀刻废液 Cu^{2+} 和氨氮的除去率都较好,并且对于除去的 Cu^{2+} 和氨氮都进行回收利用,有较好的应用前景。

[0060] 实施例2-8

[0061] 实施例2-8分别提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其与实施例1相比,不同之处在于:改变了步骤S2中还原反应的pH值,实施例2-7步骤S2的还原液制备中,用磷酸溶液和NaOH溶液调节pH分别为1、3、5、7、9、11、13;其他操作步骤均不变。

[0062] 将实施例2-8处理后的废液进行检测,与原蚀刻废液进行对比,计算铜离子和氨氮的除去率,得到如下结果:

[0063] 表2 实施例2-8处理后废液中的铜离子和氨氮的除去率

[0064]

	Cu^{2+} 除去率	氨氮除去率
实施例 2	99.4%	83.0%
实施例 3	99.4%	84.2%
实施例 4	90.6%	82.6%
实施例 5	77.5%	81.8%
实施例 6	56.8%	83.7%
实施例 7	49.4%	84.1%
实施例 8	37.7%	83.2%

[0065] 由表2可以看出:还原反应的pH值对 Cu^{2+} 除去率有较大影响,pH值为1-3时 Cu^{2+} 除去率较好,为了节省试剂,优选的还原反应的pH为3。根据标准电极电势,在碱性条件下,次磷酸盐的还原性更强,但是实验中,还原反应中pH为碱性时(实施例6-8)最后得到的磷酸铵镁的白色沉淀中混有蓝色沉淀。在还原反应中pH较高时可能会成氢氧化铜沉淀,降低了还原反应的反应速度;而酸性条件下则不会有沉淀生成,还原反应可以顺利进行。

[0066] 实施例9-14

[0067] 实施例9-14分别提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其与实施例1相比,不同之处在于:改变了步骤S2中生成磷酸铵镁的反应的pH值,其他操作步骤均不变。实施例9-14步骤S2的生成磷酸铵镁的反应中,用NaOH溶液调节溶液pH分别为8、9、10、11、12、13。

[0068] 将实施例9-14处理后的废液进行检测,与原蚀刻废液进行对比,计算铜离子和氨氮的除去率,并且计算处理后废液中磷的残留量,得到如下结果:

[0069] 表3 实施例9-14处理后废液中的铜离子和氨氮的除去率

[0070]

	Cu^{2+} 除去率	氨氮除去率	磷的残留量
实施例 9	99.4%	17.0%	2.8%
实施例 10	99.4%	63.2%	6.2%
实施例 11	99.6%	72.6%	15.7%
实施例 12	99.5%	83.4%	29.6%
实施例 13	99.2%	91.1%	71.7%
实施例 14	99.6%	94.5%	73.2%

[0071] 由表3可以看出:步骤S2的生成磷酸铵镁的反应中,pH值对氨氮除去率有较大影响,随着pH值的增大,氨氮除去率越高,但是磷的残留量越大,两者都是在pH值由10到11时发生突变,而pH值小于9时,氨氮除去率较差,因此优选的pH值为9-10。

[0072] 实施例15-18

[0073] 实施例15-18分别提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其与实施例1相比,不同之处在于:将步骤S3中的沉淀剂 MgCl_2 ,改为其它含镁的化合物(镁的物质的量不变),其余操作均不变。实施例15-18步骤S3中的沉淀剂如下表所示:

[0074] 表4 实施例15-18步骤S3中的沉淀剂

[0075]

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
沉淀剂	MgSO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

[0076] 将实施例15-18处理后的废液进行检测,与原蚀刻废液进行对比,计算铜离子和氨氮的除去率,得到如下结果:

[0077] 表5实施例15-18处理后废液中的铜离子和氨氮的除去率

[0078]

	Cu^{2+} 除去率	氨氮除去率
实施例 15	99.3%	83.2%
实施例 16	99.4%	83.5%
实施例 17	99.2%	59.8%
实施例 18	99.5%	53.2%

[0079] 由表5可以看出:沉淀剂为 MgSO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 时,对 Cu^{2+} 和氨氮的除去率没有太大影

响,因此沉淀剂可为任意一种含镁的可溶性盐,但是为了避免引入其他杂质离子,沉淀剂优选 MgCl_2 ;而当沉淀剂为 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时,氨氮除去率较低,可能是因为 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不易解离出 Mg^{2+} 与 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 生成磷酸铵镁沉淀,因此氨氮除去率较差。

[0080] 对比例1

[0081] 对比例1提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其与实施例1相比,不同之处在于:步骤S2中还原剂次磷酸镁改为水合肼,其他操作均不变。将对比例1处理后的废液进行检测,与原蚀刻废液进行对比,计算铜离子和氨氮的除去率,得到如下结果:

[0082] 表6对比例1处理后废液中的铜离子和氨氮的除去率

[0083]

	Cu^{2+} 除去率	氨氮除去率
对比例1	99.5%	56.0%

[0084] 通过表6可以看出:水合肼作还原剂对蚀刻废液中的铜离子一样有较好的除去效果,水合肼的还原性较好可以还原铜离子制备铜单质,但是水合肼有毒,使用时有一定危险性,而本发明使用的次磷酸镁无毒无害,并且价格便宜,还原性也较好;对于蚀刻废液中氨氮的除去主要生成了磷酸铵镁,水合肼中不含有磷元素与镁元素,因此氨氮的除去率较差,但是步骤S2和S3过程中有加入少量磷酸和镁源,因此氨氮的除去率还是达到了50%以上,若是要提高氨氮除去率,则需额外加入镁源和磷源,加大了成本,并且还需考虑磷的残留问题,若是再增加其他方法或者设备除去废液中大量的氨氮,则又导致流程过于复杂,成本高难以用于实际等问题。

[0085] 需要说明的是,步骤S2中,所述保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、PVA(聚乙烯醇)、HEC(羟乙基纤维素)、羧酸、柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠以及PAM(聚丙烯酰胺)等中任意一种。

[0086] 综上所述,本发明提供了一种印刷电路板蚀刻废液的处理方法,其将碱式蚀刻废液和酸性蚀刻废液混合发生中和反应得到碱式氯化铜,将得到碱式氯化铜加入浓硫酸制备得到硫酸铜,对废液中铜离子进行一次回收处理;再将中和反应后的滤液用次磷酸镁还原制备纳米铜,对废液中铜离子进行二次回收处理;通过调节溶液pH值将废液中的大量的 NH_4^+ 转变为磷酸铵镁沉淀,对废液中 NH_4^+ 进行回收处理。本发明通过中和反应无需加入大量的酸碱性物质,节约了成本,通过中和反应和还原反应对废液进行两次回收处理,铜离子除去率高,并且直接通过调节pH值,利用次磷酸镁中 Mg^{2+} 、还原反应生成的 PO_4^{3-} 以及废液中的 NH_4^+ 结合生成磷酸铵镁的沉淀,对蚀刻废液中的氨氮进行了较好的回收处理,无需再增加试剂或者设备除去蚀刻废液中的氨氮。本发明操作简单,加入的试剂较少,并且对蚀刻废液中的铜离子和氨氮都有较好除去率。

[0087] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。