

# 含铜蚀刻废液资源化综合利用研究进展

易玉龙<sup>1,2</sup>, 王毅超<sup>3</sup>, 张奇<sup>1</sup>, 姚福兵<sup>1</sup>, 唐崇俭<sup>1,\*</sup>

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南长沙 410083; 2. 长沙汇洋环保技术股份有限公司, 湖南长沙 410152; 3. 浙江沃乐科技股份有限公司, 浙江杭州 311100)

**摘要:** 含铜蚀刻废液是冶金、化工过程产生的典型危险废物, 具有腐蚀性强、盐分高及铜含量高(质量分数达 10%)等特点, 对其开展资源化处理是实现铜回收与废水减排的关键。本文基于含铜蚀刻废液的特征, 系统综述了电解法、萃取法、金属置换法、化学沉淀法等资源化技术的最新研究进展, 分析从含铜蚀刻废液回收铜的原理, 梳理铜回收的关键节点和发展趋势。分析认为, 电解法常用于酸性含铜蚀刻废液的回收, 铜纯度可达 99.99%, 其中氯气控制和产品纯度提升是技术的关键; 萃取法主要用于碱性蚀刻废液的再生, 并富集提纯铜, 萃取率可达 99.9%, 该方法结合电解、沉淀等技术可制备高纯铜、硫酸铜等产品; 金属置换法主要用于处理酸性蚀刻废液, 产品为海绵铜, 纯度相对较低(约 80%), 且尾液需进一步处理; 化学沉淀法在含铜蚀刻废液处理中应用最广泛, 可用于回收硫酸铜、碱式氯化铜等多种产品。基于蚀刻液中铜赋存形态和废液特征, 未来技术应进一步加强梯级利用工艺与一体化设备开发, 进一步提高铜的回收率, 同步开发新型、高价值的铜产品类型, 提升含铜蚀刻废液的潜在经济价值。

**关键词:** 印刷电路板; 含铜蚀刻废液; 铜回收; 资源化

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Advances in Comprehensive Resource Utilization of Spent Copper-Containing Etchants

Yi Yulong<sup>1,2</sup>, Wang Yichao<sup>3</sup>, Zhang Qi<sup>1</sup>, Yao Fubing<sup>1</sup>, Tang Chongjian<sup>1,\*</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Changsha Huiyang Environmental Tech Co., Ltd., Changsha 410152, China; 3. Zhejiang Water Healer Technology Co., Ltd., Hangzhou 311100, China)

**Abstract:** Spent copper-containing etchants produced in metallurgical and chemical processes are classified as typical hazardous wastes. These effluents are highly corrosive and characterized by high copper (Cu) concentrations (up to 10 wt.%) and high salinity. Comprehensive resource utilization is crucial for the effective treatment and Cu recovery of these spent etchants. This paper reviews the latest research advances in technologies for the comprehensive utilization of such wastewater, including electrowinning, solvent extraction, metal replacement, and chemical precipitation. The mechanisms of Cu recovery are elucidated, and key processes and development trends are analyzed. Among these technologies, electrochemical deposition is frequently employed for the in situ recovery of Cu and etchant regeneration from acidic spent etchants. The Cu recovery efficiency and purity can be as high as 100% and 99.99%, respectively. Future development of this technology should focus on mitigating chlorine gas emissions and further improving product purity. Solvent extraction is primarily utilized for

收稿日期: 2026-02-05

修回日期: 2026-05-09

接受日期: 2026-05-11

DOI: 10.20078/j.eep.20260502

基金项目: 湖南省科技创新计划资助项目(2024AQ2007); 国家自然科学基金资助项目(22406201)

第一作者: 易玉龙(1988—), 男, 湖南长沙人, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为危险废物污染控制与资源化技术。

E-mail: yyu329@sina.com

\*通讯作者: 唐崇俭(1984—), 男, 湖南永州人, 教授, 主要研究方向为污染控制与资源化技术及原理、氮循环及其环境应用。

E-mail: chjtang@csu.edu.cn

the regeneration of alkaline spent etchants, as well as the extraction and enrichment of Cu, with extraction rates reaching 99.9%. Furthermore, combining extraction with other methods (e.g., electrochemical deposition and neutralization-precipitation) enables the recovery of various high-value products, such as high-purity copper and copper sulfate. Metal replacement using iron and aluminum is commonly applied for the recovery of sponge copper from spent acidic etchants. However, the purity of the resulting sponge copper is relatively lower (approximately 80%). Moreover, the pH of the post-reaction wastewater is typically less than 3, and the residual copper concentration remains around 1 wt.%, necessitating further treatment. Chemical precipitation is the most widely applied technology for treating both acidic and alkaline spent etchants, facilitating the recovery of various products (e.g., copper sulfate and basic copper chloride). Considering the characteristics of spent etchants, such as copper speciation, concentration, and pH, future research should focus on: (1) intergrating multiple technologies (e.g., solvent extraction and electrochemical deposition) to achieve stepwise resource utilization and comprehensive wastewater treatment, (2) developing corresponding reaction equipment to promote the industrial application of these technologies, and (3) exploiting new, high-value copper products to increase the potential economic benefits from spent etchant recovery.

**Keywords:** Printed circuit board; Spent copper-containing etchants; Copper recovery; Resource recovery

## 0 引言

我国是全球最大的铜产品生产国和消费国,铜作为印制电路板(PCB)的重要原辅材料<sup>[1-2]</sup>,推动了我国PCB产业迅速发展。目前,我国已成为全球最大的PCB生产国,年产值超3 000亿元<sup>[3]</sup>。在PCB制造过程中,酸/碱蚀刻是关键步骤之一,随着蚀刻的进行,铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )逐渐富集,导致酸/碱蚀刻液蚀刻能力下降<sup>[4]</sup>,从而形成蚀刻废液。研究表明,每生产 $1\text{ m}^2$ 的PCB会产生 $1.5\sim 3.5\text{ L}$ 蚀刻废液,我国含铜蚀刻废液年产量超200万 $\text{t}$ <sup>[5]</sup>。该类废液具有高铜(质量分数可达10%)、高盐( $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 等可达 $300\text{ g/L}$ )、强酸( $\text{pH}<1$ )<sup>[6]</sup>/强碱( $\text{pH}>8.5$ )等特征,被《国家危险废物名录(2025年版)》归为危险废物(HW22含铜废物)。我国是铜资源需求大国,未来20年铜需求量将达1 500万 $\text{t}$ <sup>[7]</sup>。因此,从蚀刻废液中回收铜不仅能减少其对生态环境的威胁,更有利于促进PCB行业绿色循环高质量发展<sup>[8]</sup>。

PCB蚀刻液主要包括氯化铁蚀刻液<sup>[9]</sup>,碱性氯化铜蚀刻液<sup>[10]</sup>(简称碱性蚀刻液),硫酸/硝酸蚀刻液、硫酸/双氧水蚀刻液、酸性氯化铜蚀刻液<sup>[11]</sup>(简称酸性蚀刻液)等。其中,碱性蚀刻液和酸性蚀刻液最为常用,这2类溶液具有蚀刻速率快、再生特性优等特点。酸性蚀刻废液 $\text{pH}<1$ ,主要成分包括 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CuCl}_n^{2-n}$ (铜氯络合物)、游离

酸等,部分废液中含有氨( $\text{NH}_4^+$ )。碱性蚀刻废液 $\text{pH}$ 为 $8.5\sim 10$ ,主要成分包括 $\text{Cu}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (铜氨络合物<sup>[12]</sup>)、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、游离氨等<sup>[13]</sup>。PCB生产过程中酸性和碱性蚀刻废液产量比一般为 $3\sim 9$ 。酸性蚀刻废液中, $\text{Cu}^{2+}$ 与高浓度的 $\text{Cl}^-$ 易结合成稳定的络合物;碱性蚀刻废液中,因氨的偶极矩比水低,极化率较高,倾向于与小而高电荷态的 $\text{Cu}^{2+}$ 结合,形成稳定的络合物<sup>[14]</sup>。该络合物对水热合成反应特性产生一定影响。

含铜蚀刻废液综合利用技术主要有电解法、萃取法、金属置换法、化学沉淀法等<sup>[15-16]</sup>。现有含铜蚀刻废液综合利用方法工艺成熟、效果稳定,但仍存在不足之处:电解法生产效率较低,且高浓度 $\text{Cl}^-$ 易产生大量 $\text{Cl}_2$ ;萃取法成本居高不下,控制难度较高;金属置换法的主打产品海绵铜纯度偏低,副产品市场价值不足;化学沉淀法药剂消耗偏高,强酸/强碱损耗较大,废水处理成本较高。值得注意的是,目前针对含铜蚀刻废液利用技术在实际应用和相应产品的分析仍显不足。

对含铜蚀刻废液进行综合资源利用,回收铜及其产品,具有环境和经济的双重效益。发展含铜蚀刻废液的高值化、资源化利用技术,是解决高氨氮<sup>[17]</sup>、高盐废水处理问题,并寻求高质化、高附加值、成本可控、环境友好型<sup>[18]</sup>技术路线的迫切需要,对于应对经济与环境挑战具有重要意义。

本文分析了含铜蚀刻废液综合利用技术的机

理,讨论了影响铜资源回收的关键参数及解决方案,并对典型技术的应用范围、铜回收率及产品纯度进行了对比分析。同时,结合实际工程应用,探讨了含铜蚀刻废液综合利用的发展方向,以期为未来研究和工程应用提供参考。

## 1 含铜蚀刻废液的铜回收技术

### 1.1 电解法

电解法又称电沉积法或电解提铜法,在一定电流或电势下  $\text{Cu}^{2+}$  在阴极表面还原为  $\text{Cu}$ 。电解法工艺成熟、无需冷源或热源、产品纯度高(可达 99.99%),产品色泽均匀呈浅玫瑰红色<sup>[19]</sup>,形貌主要呈树枝状结构<sup>[20]</sup>。该法是 PCB 酸性含铜蚀刻液在线回收处理方法中采用最多的<sup>[21]</sup>。然而在实际应用过程中,该技术存在电解废气污染、电流效率低等问题。

含铜蚀刻废液含有大量  $\text{Cl}^-$  (可达 200 g/L),在电解过程中易产生  $\text{Cl}_2$ ,加速  $\text{Pb}$  等阳极的腐蚀,从而缩短阳极使用寿命。此外,含铜蚀刻废液中高浓度的  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Cu}^{2+}$  易结合生成稳定的络合物(如  $\text{CuCl}_n^{2-n}$ ),核体尺寸增大,不利于阴极铜附着<sup>[22]</sup>,影响电沉积效率。 $\text{Cl}^-$  (1.36 V vs. SHE)的氧化电位高于  $\text{Cu}^+$  (0.153 V vs. SHE),且生成的  $\text{Cl}_2$  可原位氧化  $\text{Cu}^+$ 。蚀刻废液中通常共存大量  $\text{Cu}^+$ ,为原位有效控制  $\text{Cl}_2$  溢出提供了基础。李再强等<sup>[23]</sup>采用高速循环模式(蚀刻机-阴极室-阳极室-蚀刻机)维持阳极区域  $\text{Cu}^+$  浓度 (>1.5 g/L),有效避免  $\text{Cl}_2$  产生。同时,电解液的氧化还原电位(ORP)与  $\text{Cu}^+$  浓度密切相关,与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$  相关度较弱,当  $\text{Cu}^+$  浓度从 0 g/L 增加到 0.5 g/L 时,ORP 由 706 mV 显著下降到 541 mV<sup>[23]</sup>,可通过在线监测 ORP 实时调控  $\text{Cu}^+$  浓度<sup>[24]</sup>。隔膜电沉积也是调控  $\text{Cu}^+$  浓度的有效手段,采用阴离子交换膜防止  $\text{Cu}^+$  透过,维持阳极室  $\text{Cu}^+$  浓度,抑制  $\text{Cl}_2$  溢出。

虽然蚀刻废液中杂质金属离子含量较低(仅为铜含量的 0.03%),但杂质金属(如  $\text{Fe}$ 、 $\text{Pb}$ )可能与  $\text{Cu}$  发生共沉积或胶结作用,降低阴极铜的品质。例如,  $\text{Fe}^{3+}$  会抑制阴极铜的生长<sup>[25]</sup>,对电解的电流效率产生不利影响。Yang 等<sup>[26]</sup>发现,在电解低浓度铜溶液时(约 10 g/L),当  $\text{Fe}^{3+}$  从 0 g/L 增加到 2 g/L,阴极铜纯度从 99.7% 降低至 84.71%,电流效率由 99.6% 降到 38.23%。高红霞等<sup>[27]</sup>发现杂质(如  $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{As}$  等)可通过阴极析出或机械黏附的方式掺杂于阴极铜晶体间毛细空隙。此外,酸

性蚀刻废液的游离酸( $\text{H}^+$  浓度可高达 6.31 mol/L<sup>[28]</sup>)会溶解沉积的  $\text{Cu}$ ,降低电流效率和铜回收率。

为确保铜回收率并提高电流效率,研究者在电流密度、电积时间等方面开展了研究<sup>[29]</sup>。程静等<sup>[30]</sup>通过正交试验发现电流密度对铜回收率有较大影响,电流密度较低时(313 A/m<sup>2</sup>)铜回收率低(87.2%);当电流密度超过 1 250 A/m<sup>2</sup> 时,铜回收率达 98.9%。Gómez 等<sup>[31]</sup>发现随着电积时间的延长,电流效率先增高后减小(约 60 min 达到最高值),而铜回收率逐步提升,在电积 90 ~ 180 min 后达到稳定值。

电解法已应用数十年,有效实现了蚀刻废液的再生与铜资源的在线回收(图 1)。共存离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等)对阴极铜沉积效率、 $\text{Cl}_2$  释放、产品纯度、电流效率与铜回收率等方面均有影响。未来需在  $\text{Cl}_2$  控制、隔膜选择与优化、电流密度控制等方面开展进一步研究。

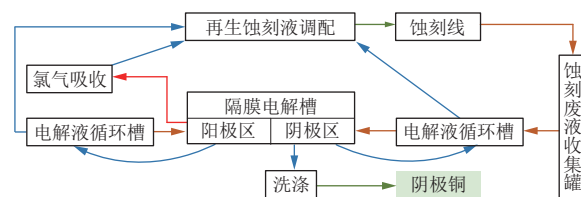
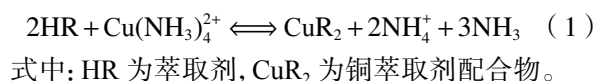


图 1 隔膜电解法工艺流程示意图

Fig. 1 Electrowinning process flowchart

### 1.2 萃取法

萃取法基于萃取剂与  $\text{Cu}^{2+}$  的络合作用,使蚀刻废液中的  $\text{Cu}^{2+}$  进入有机相,再通过反萃取回收铜(式 1)。该方法常用于碱性蚀刻废液,但萃取剂成本较高、萃取效率有限<sup>[32]</sup>,且产生的萃余液与失效萃取剂需进一步处理。



酸性蚀刻废液中含有高浓度  $\text{Cl}^-$ ,易形成稳定的铜氯络合物(图 2)。同时,在强酸性条件下萃取剂稳定性较差,高浓度  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  会破坏萃取剂结构。例如,当  $\text{HCl}$  浓度 >7 mol/L 时,水相变浑浊,萃取剂发生溶解而失效<sup>[9]</sup>,显著降低萃取剂萃取能力<sup>[1]</sup>。因此,在实际应用中,萃取法较少用于处理酸性蚀刻废液。目前,适用于碱性蚀刻废液的萃取技术中,常用的萃取剂主要有羟肟类和  $\beta$ -二酮类。在萃取过程中,羟肟类萃取剂的羟肟基团( $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ )中的羟基氧原子(共价键)和肟类氮原子(配位键)与铜离子形成络合物以实现铜的

萃取。具有代表性的羟肟类萃取剂包括  $\alpha$ -羟肟类 (Lix63)、2-羟基-5-十二烷基二苯甲酮肟 (Lix64)、2-羟基-5-壬基苯乙酮肟 (Lix84) 和醛肟类 (CP-150) 等。此外,  $\beta$ -二酮类的给体原子为 N 或 O 的螯合配体,  $\text{Cu}^{2+}$  与 N、O 给体有较强的亲和力, 且成键方向在一个平面上。同时, 该螯合配体具有多种互变异构体, 其支链上高度支链化的烷基、酚基、芳基、烷芳基等基团可增加空间位阻, 从而提升  $\text{H}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的交换能力, 赋予萃取剂极高的选择性, 是萃取铜的理想螯合萃取剂<sup>[33]</sup>。具有代表性的  $\beta$ -二酮类萃取剂包括 4-乙基-1-苯基-1,3-辛二酮 (HR)、3-二酮 (N910)<sup>[33]</sup>、4-对十二烷基苯-2,4-丁二酮 (Lix54) 等<sup>[34]</sup>。羟肟类萃取剂在萃取铜的同时易共萃氨, 选择性不足, 导致萃取液纯度降低; 而  $\beta$ -二酮类萃取剂具有饱和容量高、选择性高等特点, 因而应用更广泛。

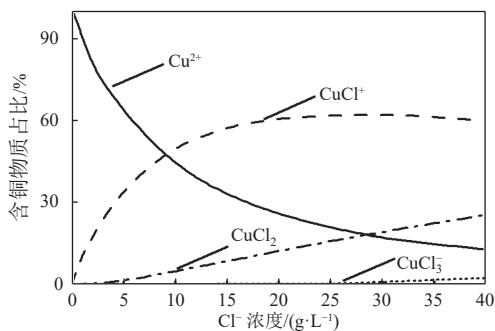


图 2  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}^{2+}$  物种分布图的影响<sup>[22]</sup>

Fig. 2 Effect of  $\text{Cl}^-$  concentration on the speciation of  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[22]</sup>

萃取剂类型、操作参数及萃取级数是影响效果的关键。萃取剂的选择依据主要包括萃取能力、萃取速度、反萃特性、萃取回收率等方面。钟声等<sup>[33]</sup>发现相较于羟肟类 (Lix84-I)、羟醛肟类和羟酮肟类与羟醛肟类复配形成的协同萃取剂 (萃取率约 30%),  $\beta$ -二酮类萃取剂的萃取速率更快、反萃更彻底, 对碱性蚀刻液中铜的萃取率达 37.91%。李雪梅等<sup>[35]</sup>通过增加  $\beta$ -二酮空间位阻 (将  $\alpha$  位碳原子所连 H 减少到 1 个), 提高了萃取剂的稳定性。操作参数主要包括萃取剂浓度、有机相与无机相之比 (O/A 比)。其中, 萃取剂浓度、O/A 比越高, 对碱性蚀刻液中铜的萃取率越高<sup>[36]</sup>。屠霞霞等<sup>[37]</sup>采用 CP-150 (一种醛肟萃取剂) 浓度为 50%、O/A 为 2 条件下, 对碱性蚀刻液中铜的单级萃取率达到 46.5%。Liang 等<sup>[38]</sup>采用  $\beta$ -二酮类萃取剂在浓度为 40%、O/A 为 1.25 时, 单级萃取率

达 43.5%。研究表明, 单级萃取率一般为 50%, 因此采用多级萃取工艺来提高总体铜回收率。Shah 等<sup>[39]</sup>采用三级逆流萃取技术, 将碱性蚀刻废液中铜的单级萃取率从 51.5% 提升至 99.9%。

萃取技术中经反萃后得到高纯的铜溶液, 需进一步结合其他技术 (如电解法、沉淀法) 制备铜产品 (图 3)。萃取-电解技术是通过萃取生成再生蚀刻液 (铜含量 50~60 g/L) 与  $\text{CuSO}_4$  溶液, 经电解可生产高纯度铜。萃取-化学沉淀技术通过萃取得到  $\text{CuSO}_4$  等溶液, 然后结合化学沉淀技术分离出铜盐。Shah 等<sup>[39]</sup>在  $\text{pH}=8.9$ 、Lix84-I 萃取剂、O/A 为 4.5 条件下进行萃取, 进一步通过化学沉淀法制得草酸铜 ( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ) 与  $\text{CuO}$ 。

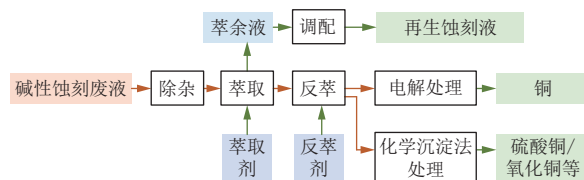


图 3 萃取法工艺流程示意图

Fig. 3 Solvent extraction process flowchart

萃取法有效实现了碱性蚀刻废液的再生, 为后续高品质回收铜资源奠定了基础。未来需在萃取剂的选择与优化、再生与损失控制、萃取效率提升以及其他回收利用技术联用等方面开展进一步研究。

### 1.3 金属置换法

蚀刻废液金属置换法是利用较活泼 (电极电势较低) 的金属单质 (如 Fe、Al 等) 将  $\text{Cu}^{2+}$  还原为铜单质。例如, Fe 电极电势 ( $E_0$ ) 低于 Cu, 在溶液中 Fe 易失去电子将  $\text{Cu}^{2+}$  还原为 Cu (式 (2)~(4))<sup>[40]</sup>。利用该法处理酸性蚀刻废液, 可获得海绵铜<sup>[41]</sup>、聚合氯化铁/聚合氯化铝等产品 (图 4)。海绵铜外观呈砖红色, 为细小粉末, 具有良好的球形结构, 颗粒表面轻微粗糙, 有细小颗粒附着<sup>[42]</sup>, 其成分主要为多晶和枝晶铜<sup>[43]</sup>。该方法投资少、物料周转快、工艺流程简单、铜回收率高 (达 95% 以上)。然而, 该技术存在产品纯度偏低 (干基海绵铜纯度) 约 80%、尾液酸度高 ( $\text{pH}<3$ )、尾液剩余铜浓度高 (约 1%) 等问题<sup>[44]</sup>。

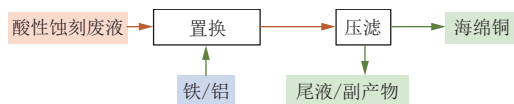
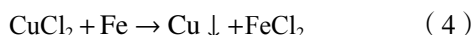
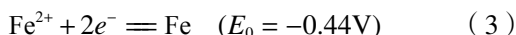
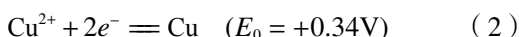


图 4 金属置换法工艺流程示意图

Fig. 4 Metal replacement process flowchart



为提升产品纯度和铜回收率,研究者对反应温度、pH、Fe/Cu 摩尔比等工艺参数进行了研究。铁屑置换铜的反应活化能( $E_a$ )为 16.21 kJ/mol,属于扩散动力学控制过程。江丽等<sup>[45]</sup>研究表明,升高反应温度,分子间有效碰撞增加,加速置换金属表面氧化物的溶解,从而提升  $\text{Cu}^{2+}$ 回收率和纯度,进一步分析不同温度下置换反应动力学,发现  $\text{Cu}^{2+}$ 迁移速率决定了整个反应的速率。李祁明等<sup>[44]</sup>采用铁粉处理蚀刻液,结果表明当反应温度从 25 °C 提升到 80 °C,干基海绵铜的含铜率从 78.8% 升高到 84.7%。然而,反应温度越高,能耗越大,在实际工程中大多采用室温条件,最高不超过 70 °C<sup>[40]</sup>。此外,Fe、Al 属于活泼金属,在低 pH 条件下易发生析氢反应,在较高 pH 下易发生水解,从而影响金属的消耗量及铜产品纯度。当 pH>3 时,铁离子水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物,同时  $\text{Cu}^{2+}$ 也会发生微弱水解,进而影响铜的回收率和产品纯度。通过添加盐酸将 pH 由 3 调至 1 时,海绵铜含量从 83.40% 提高到 86.68%<sup>[44]</sup>。Fe 与 Cu 的摩尔比也是重要影响因素。为提高铜回收率并保持较高的置换效率,通常需使 Fe 过量。当 Fe 与 Cu 的摩尔比由 1.03 提升到 1.15 时,铜回收率从 98.7% 提升到 99.9%<sup>[46]</sup>。

金属置换法在酸性蚀刻废液综合利用中已得到推广应用,具有低成本独特优势,且操作简便、反应速率快。然而,提升产品品质、保障副产品质量、拓宽尾液资源化利用路径等,是该法未来的重要研究方向。

#### 1.4 化学沉淀法

化学沉淀法是通过加入化学药剂或利用酸/碱中和蚀刻废液,使  $\text{Cu}^{2+}$ 转化为难溶物而析出。针对酸性蚀刻废液,通常采用  $\text{NaOH}$ <sup>[47-48]</sup>、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  等碱进行中和沉淀;碱性蚀刻废液则多采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  等酸进行中和,也可采用加碱蒸氨法。此外,酸、碱蚀刻废液的中和沉淀结晶是综合利用的有效方式。化学沉淀法回收铜盐产品的工艺路线如图 5 所示,常见的铜盐产品包括  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ <sup>[49]</sup>、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和碱式碳酸铜( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )<sup>[50]</sup> 等。铜盐产品不仅种类多,而且存在多种晶型、形貌。例如, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  存在斜氯铜矿(A 型)、氯铜矿(B 型)、鞍氯铜矿(C 型)等晶

型。通过控制反应温度、pH 等参数,可获得单一晶型产品<sup>[51]</sup>。B 型  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  外观呈墨绿均匀细粒状,流动性好、不吸潮结块、热稳定性较好<sup>[28]</sup>,呈球状多晶聚集体,单晶呈直六棱柱状。高端  $\text{CuO}$  主要包括纳米氧化铜和活性氧化铜。球形纳米氧化铜(粒径约 120 nm)晶型完整,结晶度高,可通过微波加热合成方法引导晶型向极化排列,形成蝴蝶状  $\text{CuO}$ <sup>[52]</sup>;也可采用超临界水热合成法,使  $\text{CuO}$  从颗粒向棒状、片状和板状方向生长<sup>[6]</sup>。活性氧化铜可通过表面活性剂调控获得片状(粒径 7.5 nm)或针刺状(粒径 9.4 nm)颗粒态活性  $\text{CuO}$ <sup>[53]</sup>。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  主要有晶型和非晶型,晶型类对热稳定性较好<sup>[54]</sup>。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  主要呈片状形貌,通过表面活性剂(如 PEG 2000)进行产品改性,可将形貌调控为球形,颗粒大小较为均匀,粒径集中在 30~90  $\mu\text{m}$ <sup>[55]</sup>。化学沉淀法是目前应用最广、规模大的含铜蚀刻液资源化综合利用技术,如江苏超 80% 的含铜蚀刻废液综合利用企业采用该方法<sup>[21]</sup>。

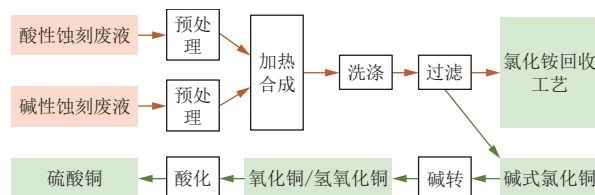
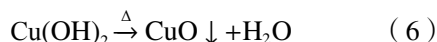
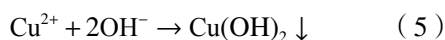


图 5 化学沉淀法工艺流程示意图

Fig. 5 Chemical precipitation process flowchart

化学沉淀法回收  $\text{CuO}$  是最早的蚀刻液综合利用处理技术之一,工艺成熟,效果稳定。例如,向酸性蚀刻废液中加入  $\text{NaOH}$  等强碱,将 pH 调节至 12<sup>[56]</sup>,然后在 80~90 °C 下生成棕黑色  $\text{CuO}$ (式(5)(6))。碱性蚀刻液经过调节 pH(约 12.5)、蒸氨等流程回收  $\text{CuO}$ <sup>[57]</sup>,铜回收率>99.9%。然而,该技术药耗高(如酸性蚀刻液耗碱量占废液体积的 25%),在碱性、高温条件下会产生大量废气(如  $\text{NH}_3$ ),且易形成  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等高盐废水,严重威胁环境生态安全。为了减少药剂消耗,将酸、碱蚀刻废液中和,可回收  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等产品。例如,控制废液 pH≈4.8 可形成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  沉淀<sup>[51]</sup>,从而实现铜的回收。同时,回收的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  可进一步用于制备  $\text{CuO}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等产品。酸、碱蚀刻废液中和处理技术也是《含铜蚀刻废液处理处置技术规范》(GB/T 31528—2015)推介的方法。



含铜蚀刻废液中存在的多种金属(Zn、Pb、Cr等)会严重影响化学沉淀法的铜回收率和产品纯度。如酸性蚀刻废液中Zn、As、Pb、Cr、Ni、Fe、Ca、Mg等物质浓度分别可达62.5、1.6、1.0、2.5、6.2、4.7、163.0、46.9 mg/L<sup>[58]</sup>。目前,常用的除杂方法包括离子交换和化学沉淀法。Lee等<sup>[59]</sup>采用对Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等有较强亲和力的富含季铵基团磺酚阳离子交换树脂对蚀刻废液进行预处理,杂质Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>去除率分别达98.0%和88.6%。此外,根据金属离子与OH<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等阴离子形成的难溶物的溶度积差异,精准调控pH,也可有效地控制杂质沉淀<sup>[60]</sup>,并选择性去除杂质<sup>[61]</sup>。如Li等<sup>[62]</sup>在pH为1.5和3.0时,分别以Sn(OH)<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>的配合物形式沉淀分离Sn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>,2种杂质的去除率均超99%。温炎桑等<sup>[63]</sup>采用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对蚀刻废液进行除杂前处理,调控pH为3.2~4.0,As、Fe、Zn、Pb、Ni、Ca的去除率分别为90%、80%、50%、83%、33%、90%。经除杂处理后沉淀法回收的Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>满足《工业碱式碳酸铜》(HG/T 4825—2015)质量指标要求(含铜率>55%)。虽经过精制除杂、洗涤工序,但产品中仍有少量残留,如活性CuO中Fe、Na、Cl分别可达到0.005%、0.018%<sup>[18]</sup>、0.008%<sup>[64]</sup>,无法满足相关标准要求。

反应pH和铜的赋存形式(Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>、CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>等)是影响化学沉淀回收铜的关键。龙义芳<sup>[65]</sup>发现合成Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl时,控制pH为5.1,尾液中残铜达到最低(0.77 g/L)。当pH过高时,颗粒生长速度快,产品中夹杂较多Cl<sup>-</sup>,影响产品品质。此外,蚀刻废液中含有一定量的Cu<sup>+</sup>会影响铜回收率。例如当Cu<sup>+</sup>为10 g/L时,滤液残铜可达6 g/L<sup>[65]</sup>。同时,Cu<sup>+</sup>易与Cl<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>等形成络合物,影响铜回收率。其中,碱性蚀刻废液Cu<sup>+</sup>浓度一般为0.1~1.0 g/L,主要以[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>形式存在<sup>[66]</sup>。酸性蚀刻液中Cu<sup>+</sup>浓度可达1~2 g/L,主要以络合离子CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>形式存在<sup>[67]</sup>。该络合离子结构稳定,基本不参与沉淀反应,导致总铜回收率偏低。研究表明,采用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaClO、O<sub>2</sub>等氧化剂将Cu<sup>+</sup>转化成Cu<sup>2+</sup>能有效提升铜的回收率<sup>[62]</sup>。Dou等<sup>[66]</sup>开发了NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>氧化耦合解络合化学沉淀工艺,发现酸性蚀刻液中亚铜络合离子不与NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O反应直接生成Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl,但NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O可破坏其络合结构,使之转化成Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>,再被O<sub>2</sub>氧化为Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>,从而

提升铜回收率(图6)。

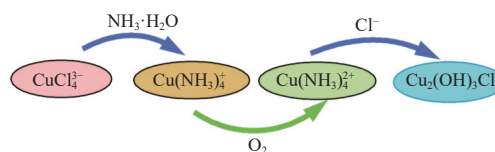


图6 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>氧化耦合解络合化学沉淀机制示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the oxidative-coupling decomplexation and neutralization-precipitation mechanism by NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub><sup>[66]</sup>

化学沉淀回收铜还受料液浓度、中和剂类型、温度及表面活性剂等因素的影响。苏黎宁等<sup>[68]</sup>发现蚀刻液中高浓度Cu<sup>2+</sup>导致晶核密度大,易发生碰撞、凝聚现象,有利于回收大粒径晶体。赖少弼等<sup>[69]</sup>发现原料液中铜含量越低,回收率越高。酸性蚀刻废液沉淀产品的种类、质量与碱性中和剂密切相关。温和中和剂(如NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NaHCO<sub>3</sub>等)能精准调控pH,更易获得高品质产品(如Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl)。Guo等<sup>[70]</sup>分别采用NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NaOH化学沉淀处理酸性铜蚀刻废液,得到Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl、Cu(OH)<sub>2</sub>和CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O等产品。与NaOH相比,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O回收的CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O纯度从91.4%提升至99.9%,其中NH<sub>3</sub>与Cu<sup>2+</sup>络合形成稳定的Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup>,在水相中发挥OH<sup>-</sup>和Cu<sup>2+</sup>储存库作用(图7),更易调控铜的晶型和纯度。汤政涛等<sup>[71]</sup>发现,在Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为碱性化学沉淀剂制备Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl时,易生成CuO杂质。秦海燕等<sup>[72]</sup>发现,NaHCO<sub>3</sub>与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>质量比由1.5提升到3.0时,产物的含铜量由45%提升到50%。温度不仅影响沉淀物的合成速率,还影响杂质残留及产品品质。李丽敏等<sup>[56]</sup>在利用酸性蚀刻废液制备CuO时发现,当温度低于60℃时,合成反应速率较慢,不利于Cu(OH)<sub>2</sub>的进一步分解转化,导致产品Cl<sup>-</sup>含量高达350 mg/L。李嘉琪等<sup>[73]</sup>发现,在含铜蚀刻废液制备硬脂酸铜的过程中,温度升高至95℃时硬脂酸铵(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONH<sub>4</sub>)与CuCl<sub>2</sub>分子运动更剧烈,有效碰撞几率增大,Cu回收率达99.4%。Lee等<sup>[74]</sup>研究表明,较高温度(90℃)下更易回收针状晶体超细CuO。此外,添加表面活性剂有利于控制产品粒径<sup>[53]</sup>。李丽敏等<sup>[75]</sup>发现酸性蚀刻液中添加乙醇,CuCl<sub>2</sub>以分子形式溶入乙醇中,降低Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粒子表面张力,并在粒子表面形成空间位阻,提升颗粒分散性,从而回收纳米

材料,提高产品经济价值。

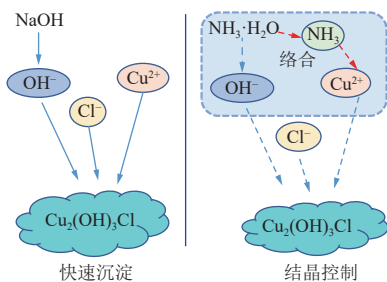


图 7 “OH<sup>-</sup>和 Cu<sup>2+</sup>储存库”作用示意图<sup>[70]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of the "OH<sup>-</sup> and Cu<sup>2+</sup>" reservoir effect<sup>[70]</sup>

蚀刻废液化学沉淀法回收的产品中高品质铜占比较少,如某含铜蚀刻液综合利用企业采用中和法回收的产品中,普通级 CuSO<sub>4</sub> 占比 62%,而高档电镀级 CuSO<sub>4</sub> 仅占 3%<sup>[54]</sup>。共存离子(如 Fe<sup>3+</sup>、

Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)对产品品质、铜回收率、环境污染特性有影响,且蚀刻废液综合利用市场高度饱和,化学沉淀技术亟须提升精细化控制水平,降低能耗、药剂损耗与水耗,开发高附加值产品,形成高效、高值的综合利用技术。

### 1.5 技术特征

含铜蚀刻废液资源化综合利用技术特征见表 1。其中,电解法能实现蚀刻废液再生与铜资源回收,但在实际应用中需精准控制 ORP、Cu<sup>+</sup>浓度、电流密度以抑制 Cl<sub>2</sub> 生成和提升产品质量;萃取法常用于碱性蚀刻废液再生,且为后续电解法提供原料,但成本较高,且萃取剂易失效;金属置换法操作简便、物料周转快,常用于酸性蚀刻液的处理,但产品的价值有待进一步提升;化学沉淀法应用规模大、生产效率高、产品多样,有望制备高品质产品。

表 1 含铜蚀刻废液资源化综合利用技术对比

Table 1 Comparison of comprehensive utilization technologies for resource recovery for spent copper-containing etchants

技术名称	电解法	萃取法	金属置换法	化学沉淀法
基本原理	Cu <sup>2+</sup> 在阴极表面得到电子被还原,回收阴极铜	游离的Cu <sup>2+</sup> 与萃取剂反应形成萃合物,反萃得到含铜溶液	Fe、Al等还原剂失去电子还原Cu <sup>2+</sup> ,回收海绵铜	添加沉淀剂回收铜盐
处理对象	酸性/碱性蚀刻废液 <sup>[23]</sup>	碱性蚀刻废液	酸性蚀刻废液 <sup>[44]</sup>	酸性/碱性蚀刻废液 <sup>[56]</sup>
主要产品	阴极铜 <sup>[76]</sup> 、再生蚀刻液	再生碱性蚀刻液、含铜溶液	海绵铜 <sup>[77]</sup> 、絮凝剂	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl、CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O、Cu(OH) <sub>2</sub> 、CuO <sup>[78]</sup> 、铵盐、Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>[79]</sup>
应用情况	PCB在线回收 <sup>[21]</sup>	蚀刻废液前处理	较大范围应用	大范围应用 <sup>[70]</sup>
优点	处理范围较广、产品纯度高 <sup>[31,80]</sup> 、添加剂少、碱耗少、无需冷源和热源	设备简单、能耗低	流程和操作简便、设备投资低,处理量大、处理成本低	工艺成熟、操作简单、运行成本低、效率高、处理量大、产品丰富
缺点	效率低、成本较高、易受金属杂质影响、Cl <sub>2</sub> 污染 <sup>[23]</sup>	成本较高,处理量小、萃取剂易失效	产品单一且纯度较低、尾液酸度高、杂质多 <sup>[44]</sup>	产品纯度偏低、药耗高、产品品质控制难
应用难点和挑战	氯气控制 <sup>[23]</sup> ;蚀刻线设施匹配;大规模生产 <sup>[1]</sup>	萃取剂优化;成本控制;大规模生产 <sup>[1]</sup>	品质提升;H <sub>2</sub> 、酸雾控制;尾液妥善处理	高品质产品占比提升;单一晶型控制;高氨氮、高盐废水污染治理

## 2 含铜蚀刻废液化学沉淀法回收工艺应用

本文以广东某公司 6 万 t/a 蚀刻废液的化学沉淀法处理工艺为例,分析含铜蚀刻液沉淀法综合利用技术。生产工序主要包括预处理工序、Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 合成工序、CuO 生产工序、CuSO<sub>4</sub> 生产工序、蒸发除盐工序等,流程如图 8 所示。其中,预处理工序采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化废液中的 Fe<sup>2+</sup>和 Cu<sup>+</sup>,并利用 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 调节 pH(约 3)以去除杂质。Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 合成工序将预处理后的酸、碱蚀刻废

液按比例混合,在 60~90 °C、pH 3~5 条件下回收 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 颗粒。CuO 生产工序是将回收得到的 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 在碱液过量 2%~4%、80~90 °C 下分解,得到 CuO 产品。CuSO<sub>4</sub> 生产工序同样以 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 为原料,添加碱液制备 Cu(OH)<sub>2</sub> 浆料,而后在 90~100 °C 加入过量(1%~3%)浓硫酸进行酸化,冷却结晶得到 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O。蒸发除盐工序中,Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 合成工序产生的滤液经离子交换树脂除 Cu 后,进入蒸发浓缩制盐工序,得副产品 NH<sub>4</sub>Cl。该工艺年生产 1 260 t Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl、1 640 t

CuO、9 930 t CuSO<sub>4</sub> (电镀级) 和 5 970 t NH<sub>4</sub>Cl, 铜回收率达 99.89%, 具有较高的经济价值。

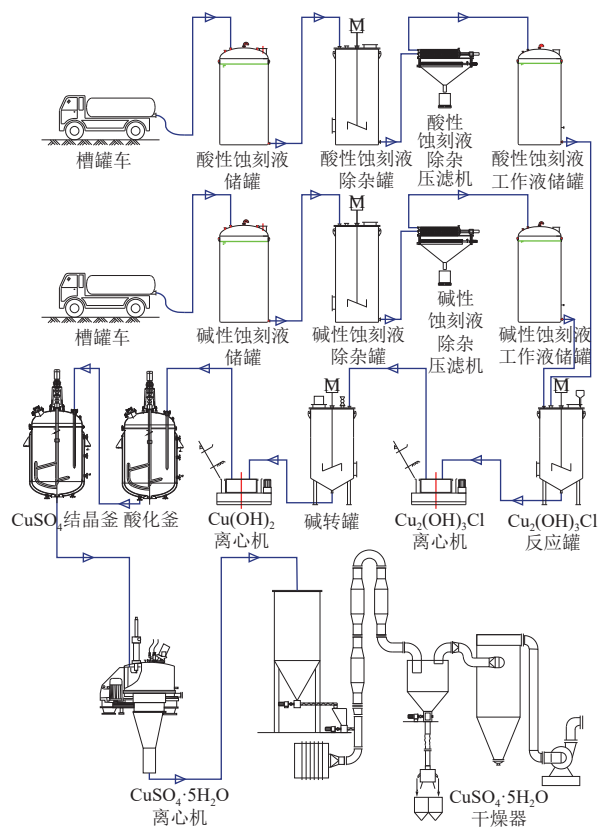


图 8 广东某公司蚀刻含铜废液化学沉淀法工艺流程图

Fig. 8 Process flowchart of the neutralization-precipitation line for spent copper-containing etchants in a company in Guangdong

### 3 结论与展望

含铜蚀刻废液资源化处理, 为该类危废的处置及缓解铜资源压力开拓了新途径。本文综述了含铜蚀刻废液综合利用技术的最新研究进展, 厘清了电解法、萃取法、金属置换法、化学沉淀法等技术在处理过程中的关键步骤和机制, 总结并比较了不同技术的优劣势, 阐明了蚀刻废液自身特征与工艺关键操作对铜回收率和产品的影响规律, 为高效回收源提供了参考。在此基础上, 结合实际工程案例, 进一步阐明了这些技术在应用过程中的发展方向, 旨在为开发高品质、低能耗、低污染的技术, 从而全面提升含铜蚀刻废液综合利用技术的经济效益提供指导。

尽管含铜蚀刻废液综合利用技术已成熟, 但仍有诸多方面需进一步研究, 以提升其潜在经济价值: (1) 结合含铜蚀刻废液产生的关键环节, 分

析废液中铜的形态与废水的相关特征; (2) 加强梯级利用技术研究, 如萃取法与电解法联用, 以获得高纯度、高平整度的金属铜; (3) 目前, 关于不同铜盐产品的合成技术研究较多, 但实际应用中配套设备的研发仍有待加强; (4) 铜的浓度与赋存形态受废液来源、pH、温度等因素影响, 进而影响产品种类和品质, 因此需加强新型、高价值铜产品的开发; (5) 加强对 Cl<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>、Na<sup>+</sup>等共存物的回收利用, 既可满足产品质量要求, 又能加强环境污染控制。

### 参考文献 (References):

- [1] 陈钰妍. 线路板含铜废液环境资源化回收与再生利用处理工艺探究 [J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(24): 128-130.  
Chen Yuyan. Environmental resource recovery and regeneration treatment process for copper containing waste liquid in circuit boards[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2024, 5(24): 128-130.
- [2] 苑鹏, 丁银贵, 张柏林, 等. 废线路板回收利用工艺及产业现状分析 [J]. 有色金属(中英文), 2025, 15(7): 1229-1235.  
Yuan Peng, Ding Yingui, Zhang Bolin, et al. Analysis of recycling technology and industry status of WPCBs[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2025, 15(7): 1229-1235.
- [3] 龚永林. 2022 年世界顶级 PCB 制造商排名 [J]. 印制电路信息, 2023, 31(11): 1-7.  
Gong Yonglin. Looking at the ranking of world's top PCB manufacturers in 2022[J]. Printed Circuit Information, 2023, 31(11): 1-7.
- [4] 汪前程, 陈文庆, 张伟奇. PCB 制造中酸性蚀刻液黏度与蚀刻速率研究 [J]. 印制电路信息, 2026, 34(1): 6-10.  
Wang Qiancheng, Chen Wenqing, Zhang Weiqi. Effect of acid etching solution viscosity and etching rate in PCB manufacturing[J]. Printed Circuit Information, 2026, 34(1): 6-10.
- [5] 温炎桑, 陈刚, 王卫红, 等. 电路板含铜蚀刻废液资源利用标准化及发展趋势 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(8): 27-30.  
Wen Yanshen, Chen Gang, Wang Weihong, et al. Standardization and development trend of utilization of copper-containing etching waste solution on circuit boards[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(8): 27-30.
- [6] 刘慧, 王树众, 杨健乔, 等. 酸性蚀刻废液超临界水热制备纳米铜和氧化铜 [J]. 上海交通大学学报, 2025, 59(12): 1942-1951.  
Liu Hui, Wang Shuzhong, Yang Jianqiao, et al. Supercritical hydrothermal preparation of copper and copper oxide nanoparticles from acidic etching waste solution[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2025, 59(12): 1942-1951.

- [7] 高勇, 左更. 构建金属矿产资源保供格局的思考与建议[J]. 中国物价, 2023(5): 86-88.  
Gao Yong, Zuo Geng. Suggestions on building the overall constant global supply pattern of China metal mineral resources in the coming new era[J]. China Price, 2023(5): 86-88.
- [8] 梅以宁, 魏喆, 魏立安. PCB 化学镀铜废液中铜的资源化回收工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2024, 43(2): 149-154.  
Mei Yining, Wei Zhe, Wei Li'an. Study on resource recycling of copper from spent PCB electroless copper plating bath[J]. Electroplating & Finishing, 2024, 43(2): 149-154.
- [9] 万辉, 夏栋. 用萃取和蒸发反萃回收和提浓氯化铁蚀刻废液[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(2): 135-140.  
Wan Hui, Xia Dong. Recovery and concentration of waste ferric chloride etching liquid by extraction and evaporation stripping[J]. Plating & Finishing, 2026, 48(2): 135-140.
- [10] He Dengliang, Ren Song, Liu Shuxin, et al. Integrated alkali gradient pH control purification of acidic copper-containing etching waste solution and  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  conversion-calcination process for high-purity CuO[J]. *Processes*, 2025, 13(9): 2807.
- [11] Ren Song, He Dengliang, Xue Shishan, et al. Sustainable treatment and resource recovery from PCB acidic etching waste solution: Co-production technology of basic copper carbonate and copper oxide and transformation mechanisms[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(57): 49488-49500.
- [12] 余志学, 郝梨娜, 洪亚琴, 等. 氢氧化铜溶于氨水的实验探究[J]. 化学教学, 2026(3): 75-78.  
Yu Zhixue, Hao Lina, Hong Yaqin, et al. Experimental exploration of dissolving copper hydroxide in ammonia[J]. Education in Chemistry, 2026(3): 75-78.
- [13] 曹华珍, 于淼, 沈益民, 等. PCB 碱性蚀刻废液高效回收铜粉研究[J]. 浙江工业大学学报, 2024, 52(2): 222-229.  
Cao Huazhen, Yu Miao, Shen Yimin, et al. Efficient recovery of copper powder from PCB alkaline etching wastewater[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2024, 52(2): 222-229.
- [14] Abdel Basir S M. Recovery of cupric chloride from spent copper etchant solutions: A mechanistic study[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69(1-3): 135-143.
- [15] Nester A, Petruk R, Kalda G, et al. Investigating electrodes for the extraction and utilization of copper from spent etching solutions[J]. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2025, 19(5): 366-374.
- [16] Deng Sidi, Xiao Zhongqing, Zhang Wencai, et al. Economic analysis of precious metal recovery from electronic waste through gas-assisted microflow extraction[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 190: 106810.
- [17] 李智卓, 姚福兵, 吴星, 等. 硝酸盐废水电化学选择性还原产氨的研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(4): 56-67.  
Li Zhizhuo, Yao Fubing, Wu Xing, et al. Progress in selective electrochemical reduction of nitrate into ammonia[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(4): 56-67.
- [18] Che Jianyong, Zhang Wenjuan, Ma Baozhong, et al. An efficient process for recovering copper as CuO nanoparticles from acidic waste etchant via chemical precipitation and thermal decomposition: Turning waste into value-added product[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133404.
- [19] 蒋玉思, 黄奇书, 张建华, 等. 印制电路板酸性蚀刻废液的膜电解再生[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 53-56.  
Jiang Yusi, Huang Qishu, Zhang Jianhua, et al. Membrane electrolytic regeneration of spent acidic etchant for printed circuit board[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(8): 53-56.
- [20] 陈丹, 于义忠, 朱化军, 等. 从铜氨废液中回收铜[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 158-161.  
Chen Dan, Yu Yizhong, Zhu Huajun, et al. Recovery of copper from copper-ammonia waste liquor[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2008, 28(2): 158-161.
- [21] 杨振亚, 荀志萌, 戴莹, 等. 《含铜蚀刻废液综合利用污染控制技术规范》(报批稿)深度解读及实施建议[J]. 环境科技, 2022, 35(6): 72-77.  
Yang Zhenya, Xun Zhimeng, Dai Ying, et al. Deep interpretation and implementation suggestions of technical specifications for pollution control of comprehensive utilization of spent copper etchant (submission) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 35(6): 72-77.
- [22] Shakibania S, Mahmoudi A, Mokmeli M, et al. The effect of chloride ions on copper solvent extraction from sulfate-chloride medium using LIX 984N[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106498.
- [23] 李再强, 汪前程, 黄文涛, 等. 酸性蚀刻液无氯气电解再生及铜回收[J]. 印制电路信息, 2024, 32(1): 52-54.  
Li Zaiqiang, Wang Qiancheng, Huang Wentao, et al. Chlorine-free electrolytic regeneration of acidic etching liquid and recovery of copper[J]. *Printed Circuit Information*, 2024, 32(1): 52-54.
- [24] 邢征. 电路板蚀刻废液循环回用与铜回收的过程研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 21-22.  
Xing Zheng. The study on regeneration of acidic cupric chloride etchant[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 21-22.
- [25] 江城. 低品位硫化铜矿反萃液中杂质对电积铜的影响规律及工程应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2025: 72-73.  
Jiang Cheng. Research on the influence of impurities in the stripping solution of low-grade copper sulfide ore on elec-

- trolytic copper and its engineering application[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2025: 72–73.
- [26] Yang Weijiao, Wang Yan, Li Bo, et al. Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  on electrowinning of copper by CE[J]. Minerals Engineering, 2023, 191: 107942.
- [27] 高红霞. 高杂质下生产高纯阴极铜方法的探讨 [J]. 中国有色冶金, 2011, 40(1): 27–29.  
Gao Hongxia. Study on production of high purified copper cathode under high-impurities condition[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(1): 27–29.
- [28] 杨军芳, 周桓, 查正炯, 等. 蚀刻废液制备多种单一晶型碱式氯化铜及性能分析 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(11): 107–113.  
Yang Junfang, Zhou Huan, Zha Zhengjiong, et al. Preparation process and product characterization of various copper oxychloride with respective crystal form from etching waste solution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(11): 107–113.
- [29] 张文轩, 罗琳, 李文华. 旋积电积法用于废弃印制电路板中铜的回收 [J/OL]. 现代矿业: 1–13 (2025–04–14) [2026–04–15]. <https://link.cnki.net/urlid/34.1308.TD.20250412.1217.004>.  
Zhang Wenxuan, Luo Lin, Li Wenhua. Copper recovery from waste printed circuit boards by pre-leaching combined with cyclone and vertical electrodeposition method[J/OL]. Modern Mining; 1–13 (2025–04–14) [2026–04–15]. <https://link.cnki.net/urlid/34.1308.TD.20250412.1217.004>.
- [30] 程静. 碱性蚀刻液中铜的回收 [J]. 山东化工, 2011, 40(7): 16–19.  
Cheng Jing. Recovery of copper from spent alkaline etching solution[J]. Shandong Chemical Industry, 2011, 40(7): 16–19.
- [31] Gómez M, Grimes S, Fowler G. Novel hydrometallurgical process for the recovery of copper from end-of-life mobile phone printed circuit boards using ionic liquids[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 420: 138379.
- [32] Wieszczycka K, Kaczerewska M, Krupa M, et al. Solvent extraction of copper ( II ) from ammonium chloride and hydrochloric acid solutions with hydrophobic pyridineketoximes[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 157–164.
- [33] 钟声, 潘涌璋, 林志浩, 等. 碱性蚀刻废液中的铜回收 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3047–3052.  
Zhong Sheng, Pan Yongzhang, Lin Zhihao, et al. Recovery of copper from spent ammoniacal etchant solutions[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012, 6(9): 3047–3052.
- [34] Wang Shubin, Li Jie, Narita H, et al. Solvent extraction equilibrium modeling for the separation of ammonia, nickel( II ), and copper( II ) from the loaded LIX84-I[J]. Minerals Engineering, 2021, 172: 107132.
- [35] 李雪梅.  $\beta$ -二酮的合成及其萃取回收 PCB 碱性蚀刻废液中铜的工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012: 10–15.  
Li Xuemei. Study on the synthesis of  $\beta$ -diketones and the extraction process of copper from alkaline etching liquid of PCB[D]. Changsha: Central South University, 2012: 10–15.
- [36] 柳林, 王威, 刘红召, 等. 萃取法从废旧线路板酸浸液中回收铜的试验研究 [J]. 矿冶工程, 2025, 45(3): 158–162.  
Liu Lin, Wang Wei, Liu Hongzhao, et al. Experimental study on recovering copper from acid leachate of waste circuit boards by solvent extraction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(3): 158–162.
- [37] 屠霄霞, 王辉. 利用 CP-150 萃取回收 PCB 碱性蚀刻废液中的铜 [J]. 浙江万里学院学报, 2009, 22(5): 63–66.  
Tu Xiaoxia, Wang Hui. Recovery of copper extracted from the spent nitric etching solutions of printed circuit board using CP-150[J]. Journal of Zhejiang Wanli University, 2009, 22(5): 63–66.
- [38] Liang Qiwen, Hu Huiping, Fu Weng, et al. Recovery of copper from simulated ammoniacal spent etchant using sterically hindered beta-diketone[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1840–1846.
- [39] Shah K, Gupta K, Sengupta B. Reclamation of copper from spent ammoniacal printed circuit board ( PCB ) etch solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 2874–2880.
- [40] Fouad O A, Abdel Basir S M. Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards[J]. Powder Technology, 2005, 159(3): 127–134.
- [41] 胡磊, 梁新星, 郭持皓, 等. 氯化液的海绵铜回收试验研究 [J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(1): 9–12+18.  
Hu Lei, Liang Xinxing, Guo Chihao, et al. Experimental study on sponge copper recovery from chlorination solution[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2024, 42(1): 9–12+18.
- [42] 罗振宇, 虞俊一, 肖卿滢, 等. 还原置换-Fenton 氧化联合处理实际有机酸性含铜蚀刻液 [J]. 环境工程学报, 2025, 19(4): 833–842.  
Luo Zhenyu, Yu Junyi, Xiao Qingying, et al. Treatment of actual high concentration organic acidic copper-containing etching fluid by a combined process of reduction displacement-Fenton oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025, 19(4): 833–842.
- [43] Costa C D, Lustig S, D'Angelo M V, et al. Copper recovery by cementing from waste solutions derived from the manufacturing/printing industry[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103989.
- [44] 李祁明, 夏敏, 罗恒. PCB 含铜三氯化铁废液置换除铜工艺中的影响因素研究 [J]. 广州化工, 2023, 51(7): 133–134+140.

- Li Qiming, Xia Min, Luo Heng. Study on influencing factors in process of copper removal from PCB copper containing ferric chloride waste liquid[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(7): 133-134+140.
- [45] 江丽, 李义连, 张富有. 铁屑置换沉淀海绵铜动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 148-151.  
Jiang Li, Li Yilian, Zhang Fuyou. Kinetic study on cementation of copper from solution using iron filings[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(7): 148-151.
- [46] 邓小兵, 高伟军, 马岩松. 利用 DH-II 试剂回收电路板蚀刻废液中铜的研究[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25(4): 14-15.  
Deng Xiaobing, Gao Weijun, Ma Yansong. Study on catalyzing and displacement of cuprum in circuit board etch waste liquid using DH-II reagent[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2007, 25(4): 14-15.
- [47] 葛静, 梁艳萍, 罗鹏, 等. 高氯体系铜镍混合废液制备碱式氯化铜的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2025, 47(3): 305-309.  
Ge Jing, Liang Yanping, Luo Peng, et al. Preparation of basic copper chloride from high-chloride copper-nickel mixed waste liquor[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2025, 47(3): 305-309.
- [48] 罗钊荣, 戴贞洵, 张飞, 等. 含砷含镍高酸硫酸铜结晶母液的综合利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(6): 114-121.  
Luo Zhaorong, Dai Zhenwei, Zhang Fei, et al. Comprehensive utilization of mother liquor containing arsenic and nickel and high acid copper sulfate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(6): 114-121.
- [49] Thakur A, Sharma N, Singh J. Synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles for the efficient removal of fluoride from an aqueous solution[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024, 333(6): 2857-2865.
- [50] 王惠倩, 陈龙, 玉增蒙. 高纯度碱式碳酸铜的制备[J]. 广东化工, 2023, 50(19): 96-98+92.  
Wang Huiqian, Chen Long, Yu Zengmeng. Preparation of high purity basic copper carbonate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(19): 96-98+92.
- [51] 彭红星, 刘小清, 桑诚诚, 等. 碱式氯化铜的制备方法及其在动物生产中的应用[J]. 饲料研究, 2024, 47(19): 152-155.  
Peng Hongxing, Liu Xiaoqing, Sang Chengcheng, et al. Preparation method of basic copper chloride and its application in animal production[J]. Feed Research, 2024, 47(19): 152-155.
- [52] Xie Hanjie, Zhu Lianjie, Zheng Wenjun, et al. Microwave-assisted template-free synthesis of butterfly-like CuO through  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precursor and the electrochemical sensing property[J]. Solid State Sciences, 2016, 61: 146-154.
- [53] 张添淳, 吴道新, 蒋峥瑾, 等. 表面活性剂对酸性蚀刻废液制备氧化铜形貌的影响研究[J]. 材料保护, 2024, 57(9): 125-136.  
Zhang Tianchun, Wu Daoxin, Jiang Zhengjin, et al. Influence of surfactant on the morphology of copper oxide prepared from acidic etching waste solutions[J]. Materials Protection, 2024, 57(9): 125-136.
- [54] 徐文彬, 李姗姗, 朱军强. 含铜蚀刻液高价值资源化综合利用及建议[J]. 广东化工, 2021, 48(19): 119-120+116.  
Xu Wenbin, Li Shanting, Zhu Junqiang. Comprehensive utilization and suggestion of copper-containing waste etching solution[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 119-120+116.
- [55] 钟莲云, 蒯洪湘, 马少妹, 等. 表面活性剂对碱式碳酸铜制备的影响[J]. 无机盐工业, 2018, 50(7): 41-43.  
Zhong Lianyun, Kuai Hongxiang, Ma Shaomei, et al. Effect of surfactants on preparation of basic cupric carbonate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(7): 41-43.
- [56] 李丽敏. 酸性含铜蚀刻废液制备纳米氧化铜的工艺研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022: 20-47.  
Li Limin. Study on preparation of nano copper oxide from acidic copper-containing etching waste solution[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2022: 20-47.
- [57] 王应哲, 李国, 孙实, 等. 铜氨溶液碱分解过程中 CuO 形貌调控与活性评价[J]. 有色金属科学与工程, 2026, 17(1): 9-18.  
Wang Yingzhe, Li Guo, Sun Shi, et al. Morphology control and activity evaluation of CuO during alkaline decomposition of copper-ammonia solution[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2026, 17(1): 9-18.
- [58] 王水云. 蚀刻液中铜的回收方案比选[J]. 硫酸工业, 2019(4): 30-33.  
Wang Shuiyun. Comparison and selection of copper recovery schemes in etching solution[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(4): 30-33.
- [59] Lee S B, Jung R Y, Kim S. Copper(II) oxide powder manufacture for via-filling plating from  $\text{H}_2\text{O}_2$  type etching wastes[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 79: 418-424.
- [60] 宋传京, 黄萍, 刘艳帅. 酸性蚀刻废液中砷的去除及吸附剂再生研究[J]. 广东化工, 2017, 44(16): 53-55.  
Song Chuanjing, Huang Ping, Liu Yanshuai. Study on removing arsenic from acid etching solution and the regeneration of adsorbent[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(16): 53-55.
- [61] 樊小磊, 詹作泰, 高柏, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 112-127.  
Fan Xiaolei, Zhan Zuotai, Gao Bai, et al. Treatment technology and principle of heavy metal wastewater[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 112-127.
- [62] Li Huan, Eksteen J, Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs):

- Current status and perspectives—A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 139: 122–139.
- [63] 温炎燊, 陈昌铭, 陈志传. 利用含铜蚀刻废液生产碱式碳酸铜[J]. *化工环保*, 2004, 24(2): 131–134.  
Wen Yanshen, Chen Changming, Chen Zhichuan. Preparation of basic copper carbonate from waste etching solution containing copper of electronic industry[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(2): 131–134.
- [64] 吕照辉, 李嘉琪, 杨孙梅, 等. 活性氧化铜及其制取方法研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2022, 28(3): 31–34+9.  
Lyu Zhaohui, Li Jiaqi, Yang Sunmei, et al. Research progress of active copper oxide and its preparation methods[J]. *Chemical Production and Technology*, 2022, 28(3): 31–34+9.
- [65] 龙义芳. 蚀刻废液中铜回收条件的选择及废液再利用[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(10): 90–91+94.  
Long Yifang. Spent etching solution: Condition for copper precipitating and comprehensive utilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(10): 90–91+94.
- [66] Dou Wenyue, Peng Xianjia, Kong Linghao, et al. Removal of Cu(II) and Cu(I) from acidic copper etching wastewater by  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  de complexation coupling with  $\text{O}_2$  oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120348.
- [67] Liu Song, Hou Hongying, Liu Xianxi, et al. Recycled hierarchical tripod-like CuCl from Cu-PCB waste etchant for lithium ion battery anode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 357–364.
- [68] 苏黎宁, 薛永强, 赵苗芝, 等. 不同粒度纳米碱式碳酸铜的制备[J]. *应用化工*, 2012, 41(1): 23–25.  
Su Lining, Xue Yongqiang, Zhao Miaozhi, et al. Preparation of nano-basic copper carbonate with different size[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(1): 23–25.
- [69] 赖少弼, 陈鹏, 朱少杰. 利用废蚀刻液生产碱式氯化铜产品铜含量的影响因素[J]. *广东化工*, 2013, 40(3): 35–36.  
Lai Shaobi, Chen Peng, Zhu Shaojie. Utilization of waste etching liquid for producing basic copper chloride products copper content influence factor[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(3): 35–36.
- [70] Guo Yi, Zheng Jiayi, Yan Xu, et al. Recovery of copper from printed circuit board (PCB) acidic etching wastewater: Ammonia regulates the crystallization of high valued copper salt[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 101969.
- [71] 汤政涛, 刘后传, 李丽敏, 等. 酸性氯化铜蚀刻废液一步沉淀法制备碱式碳酸铜[J]. *化工环保*, 2021, 41(1): 71–76.  
Tang Zhengtao, Liu Houchuan, Li Limin, et al. Preparation of basic copper carbonate from spent etching solution containing acidic  $\text{CuCl}_2$  by one-step precipitation process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(1): 71–76.
- [72] 秦海燕, 孙家寿, 张立娟. 废电解液净化除杂制备碱式碳酸铜试验研究[J]. *无机盐工业*, 2003, 35(5): 47–48.  
Qin Haiyan, Sun Jiashou, Zhang Lijuan. Experiment of producing cupric subcarbonate from impurity-removed waste electrolyte[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2003, 35(5): 47–48.
- [73] 李嘉琪, 汤宇峰, 李丽敏. 含铜蚀刻废液制备硬脂酸铜技术研究[J]. *安徽化工*, 2022, 48(2): 74–77.  
Li Jiaqi, Tang Yufeng, Li Limin. Research on the technology of preparing copper stearate using copper-containing etching[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2022, 48(2): 74–77.
- [74] Lee S H, Her Y S, Matijević E. Preparation and growth mechanism of uniform colloidal copper oxide by the controlled double-jet precipitation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186(1): 193–202.
- [75] 李丽敏, 李嘉琪, 汤宇峰. 酸性蚀刻废液制备棒状纳米碱式碳酸铜的技术研究[J]. *安徽化工*, 2022, 48(2): 49–51+54.  
Li Limin, Li Jiaqi, Tang Yufeng. Study on the technology of preparing rod-like nano basic copper carbonate from acid etching waste liquid[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2022, 48(2): 49–51+54.
- [76] 王长龙, 彭瑜杰, 吴玉锋, 等. 再生铜高值化: 废杂铜电解除精炼制备高纯铜技术综述[J/OL]. *中国有色金属学报*, 2026: 1–39 (2026–03–11) [2026–04–15]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=ZYXZ20260309003&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.  
Wang Changlong, Peng Yujie, Wu Yufeng, et al. Toward the high-value utilization of recycled copper: A review on the preparation of high-purity copper via electrorefining of scrap copper[J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2026: 1–39 (2026–03–11) [2026–04–15]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=ZYXZ20260309003&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [77] 杨文魁, 刘胜宏, 曹雷斌, 等. 铁屑粉还原沉淀高含铜酸性浸出液工艺中铜的反应行为[J]. *绿色矿冶*, 2025, 41(4): 89–94.  
Yang Wenkui, Liu Shenghong, Cao Lebin, et al. Reaction behavior of copper in the process of iron filings powder reducing and precipitating high copper acidic leaching solution[J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2025, 41(4): 89–94.
- [78] 王博, 何明礼, 王成, 等. PCB酸蚀刻废液制备氧化铜的工艺优化[J]. *湖北理工学院学报*, 2024, 40(4): 15–18+62.  
Wang Bo, He Mingli, Wang Cheng, et al. Optimization of copper oxide preparation process from acid-etching waste liquid from PCB[J]. *Journal of Hubei Polytechnic University*, 2024, 40(4): 15–18+62.
- [79] 刘博帆, 孟令臣, 李浩东, 等. 改进的两步沉淀法制备高结晶度碱式碳酸铜[J]. *当代化工*, 2024, 53(5): 1063–1067.

Liu Bofan, Meng Lingchen, Li Haodong, et al. Preparation of basic copper carbonate with high crystallinity by improved two-step precipitation method[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(5): 1063-1067.

[80] 曾文斌, 邓戈, 沐亚玲, 等. 高纯铜应用及其制备方法研

究进展 [J]. 中国冶金, 2025, 35(9): 28-37.

Zeng Wenbin, Deng Ge, Mu Yaling, et al. Research progress on applications and preparation methods of high-purity copper[J]. China Metallurgy, 2025, 35(9): 28-37.