

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

85805

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.05.74 (P. 170983)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP C23g 1/06

Int. Cl². C23G 1/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Halewski, Steman Manfred

**Uprawniony z patentu: Zakłady Elektrod Węglowych 1 Maja,
Racibórz (Polska)**

Środek do usuwania powłoki miedzianej z wyrobów z tworzyw odpornych na działanie roztworów kwaśnych i utleniających

Przedmiotem wynalazku jest środek do usuwania powłoki miedzianej osadzonej galwanicznie lub w inny sposób na wyrobach z tworzyw odpornych na działanie roztworów kwaśnych i utleniających, a zwłaszcza na wyrobach węglowych, węglowo-grafitowych i grafitowych, takich jak elektrody klinowe i spawalnicze.

Znane sposoby usuwania powłoki miedzianej polegają na utlenianiu jej tlenem powietrza do tlenków miedzi, które z kolei rozpuszcza się w roztworach kwasów, lub też stosuje się roztwór kwasu azotowego w celu utlenienia miedzi. Inne środki do rozpuszczania warstwy miedzi — to roztwory kwaśne zawierające tlenek chromu i kwas siarkowy.

Opisane sposoby chemicznego rozpuszczania warstwy powłoki miedzianej są zazwyczaj skomplikowane w realizacji i nie zapewniają szybkiego usunięcia warstwy miedzi. Regeneracja zaś roztworów odmiedziowujących i odzyskanie miedzi w postaci związku przydatnego do bezpośredniego zastosowania są również dość kłopotliwe.

Znane są również sposoby usuwania warstwy miedzi polegające na mechanicznym zdzieraniu, które poza tym, że jest operacją pracochłonną, nie nadaje się do usuwania cienkich powłok osadzonych na drobnych wyrobach. Ponadto stosuje się usuwanie powłoki miedzianej przez termiczne wytopienie miedzi w temperaturach powyżej 1100°C. Jednakże w tak wysokich temperaturach część miedzi ulega utlenieniu i pozostaje w wyrobie, a ponadto odzyskana miedź zawiera zanieczyszczenia, które czynią ją nieprzydatną do bezpośredniego zastosowania przy powlekanii metodą galwaniczną.

Celem wynalazku jest opracowanie składu roztworu odmiedziowującego, który pozwala w szybki i prosty sposób usunąć powłokę miedzianą z elektrod kinowych i spawalniczych z równoczesnym otrzymaniem związku miedzi nadającego się do bezpośredniego zastosowania.

Cel ten zgodnie z wynalazkiem osiągnięto dzięki temu, że do sporządzenia środka do usuwania powłoki miedzianej zastosowano stężony kwas siarkowy w ilości od 1,5 do 20% wagowych, pięciowodny siarczan miedzi w ilości od 0 do 30% wagowych oraz 30% roztwór nadtlenu wodoru w ilości 1 do 28% wagowych. Ponadto jako inhibitory zapobiegające rozkładowi nadtlenu wodoru zastosowano pochodną chinoliny w ilości od 1 do

$3 \cdot 10^{-5}\%$ wagowych oraz produkt sulfonowania kompozycji kleju i żelatyny w ilości od 1 do $3 \cdot 10^{-5}\%$ wagowych.

Zastosowanie środka do usuwania powłoki miedzianej według wynalazku pozwala przede wszystkim na prowadzenie procesu odmiedziowania w cyklu zamkniętym. Ponadto umożliwia szybkie oraz skuteczne usuwanie powłoki miedzianej z maksymalną wydajnością, przy czym nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury i kosztownych odczynników, a ponadto powierzchnia odmiedziowana wyrobów poddanych działaniu środka według wynalazku nie podlega żadnym niekorzystnym zmianom. Proponowany środek do odmiedziowania może być również wykorzystany do usuwania powłoki miedzianej osadzonej na wyrobach z tworzyw sztucznych. Dodatkową zaletą stosowania środka odmiedziowującego według wynalazku jest możliwość utylizacji otrzymanych nienasyconych roztworów przez poddanie ich elektrolizie z zastosowaniem nierozpuszczalnych anod. Źródłem jonów Cu^{2+} potrzebnych w procesie miedziowania jest wówczas siarczan miedzi. Po osiągnięciu przez te roztwory dolnej dopuszczalnej granicy stężenia siarczanu miedzi zwraca się je do odmiedziowania, względnie wzbogaca w jony Cu^{2+} przez dodanie kryształów pięciowodnego siarczanu miedzi lub jego roztworów i poddaje procesowi galwanizacji.

W celu sporządzenia środka odmiedziowującego według wynalazku wprowadza się do wanny karitowej w pierwszej kolejności od 1,5 do 200 g/l stężonego kwasu siarkowego, następnie od 0 do 300 g/l pięciowodnego siarczanu miedzi oraz 30% roztwór nadtlenu wodoru w ilości od 4 do 320 g/l wraz z inhibitorami w ilości od 0,2 do 0,5 mg/l. Należy przestrzegać, aby temperatura roztworu, wzrastająca w wyniku zachodzącej reakcji, nie przekroczyła 80°C . Do tak przygotowanego roztworu zanurza się pokryte miedzią wyroby, umieszczone w pojemniku z materiału węglowego lub tworzywa sztucznego. Proces odmiedziowania trwa od 10 minut do 3 godzin, w zależności od grubości powłoki miedzianej, po czym pojemnik z odmiedziowanymi wyrobami wyjmuje się z wanny, spłukuje strumieniem wody i wyroby suszy w temperaturze około 100°C . Uzyskany roztwór przepompowuje się do zbiornika krystalizacyjnego, gdzie bez odparowywania następuje wykryształizowanie siarczanu miedzi w postaci pięciowodnego CuSO_4 , który oddziela się od roztworu przez dekantację, a nasycony siarczanem miedzi roztwór macierzysty zwraca się do wanny reakcyjnej, gdzie po uzupełnieniu obliczoną ilością kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru następuje nowy cykl odmiedziowania świeżej partii wyrobów. Objętość dodawanych każdorazowo roztworów kwasu siarkowego, nadtlenu wodoru i inhibitorów jest w przybliżeniu równa objętości wykryształizowanego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Poniżej podano przykłady optymalnych składów środka do usuwania powłoki miedzianej według wynalazku.

Przykład I,

– pięciowodny siarczan miedzi	30%	wagowych
– kwas siarkowy	15%	wagowych
– nadtlenek wodoru	10%	wagowych
– pochodna chinoliny	$3 \cdot 10^{-5}\%$	wagowych
– produkt sulfonowania kompozycji kleju i żelatyny	$3 \cdot 10^{-5}\%$	wagowych

Przykład II.

– kwas siarkowy	18%	wagowych
– nadtlenek wodoru	4%	wagowych
– pochodna chinoliny	$2 \cdot 10^{-5}\%$	wagowych
– produkt sulfonowania kompozycji kleju i żelatyny	$2 \cdot 10^{-5}\%$	wagowych

Do sporządzania roztworów według przykładów I i II zaleca się stosować kwas siarkowy stężony oraz 30% roztwór nadtlenu wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do usuwania powłoki miedzianej z wyrobów z tworzyw odpornych na działanie roztworów kwaśnych i utleniających, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kwas siarkowy w ilości od 1,5 do 20% wagowych, pięciowodny siarczan miedzi w ilości od 0 do 30% wagowych, nadtlenek wodoru w ilości od 1 do 10% wagowych oraz inhibitory rozkładu nadtlenu wodoru.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako inhibitory rozkładu nadtlenu wodoru stosuje się pochodną chinoliny w ilości od 1 do $3 \cdot 10^{-5}$ % wagowych oraz produkt sulfonowania kompozycji kleju i żelatyny w ilości od 1 do $3 \cdot 10^{-5}$ % wagowych