(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/078866 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2010/000007

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2010 (07.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 004 155.9
9. Januar 2009 (09.01.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EILENBURGER ELEKTROLYSE- UND UMWELTTECHNIK GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Engelhorn-Str. 7, 04838 Eilenburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **THIELE, Wolfgang** [DE/DE]; Hainbuchenweg 19, 04838 Eilenburg (DE). **FÖRSTER, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Brandenburger Strasse 3, 06749 Bitterfeld (DE). **HEINZE, Gerd** [DE/DE]; Hermann-Michaelis-Strasse 13, 04838 Eilenburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) **Title**: METHOD AND DEVICE FOR REGENERATING PEROXODISULFATE PICKLING SOLUTION

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM REGENERIEREN VON PEROXODISULFAT-BEIZLÖSUNGEN

(57) **Abstract**: The aim of the invention is to regenerate peroxodisulfate pickling solutions for copper materials exhausted in a circulatory method in a divided recycling electrolysis cell, in that the dissolved copper is first separated at the cathode and then the caustic peroxodisulfate is reoxidized at the anode. According to the invention, a pickling solution circulating past the pickling bath and the recycling electrolysis cell is used, said solution having excess sulfate and free sulfuric acid having a total sulfate content of 1 to 3 mol/l, in addition to 0.2 to 1.0 mol/l of peroxodisulfate, wherein the dissolved copper is reclaimed from the exhausted pickling solution in the recycling electrolysis cell at planar cathodes having cathode current densities of 4 to 7 A/dm^2, and the catholyte comprising residual peroxosulfate then runs through the anode spaces in which peroxodisulfate is reoxidized at the anodes made of a diamond-coated valve metal and divided into 5 to 10 mm wide vertical strips or bars, having current densities of 20 to 50 A/dm^2. The invention enables efficient performance of the recycling pickling process without additives for increasing potential, and without requiring that the residual peroxosulfate still present in the exhausted pickling bath be completely destroyed prior to anodic reoxidation. By said means, and by the use of a relatively simply constructed recycling electrolysis cell, good efficiency is achieved using said method, at a continuously high quality level of the treated surface.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung verfolgt das Ziel, in einem Kreislaufverfahren erschöpfte Peroxodisulfat-Beizlösungen für Kupferwerkstoffe in einer geteilten Recycling-Elektrolysezelle zu regenerieren, indem zunächst an der Kathode das eingelöste Kupfer abgeschieden und danach an der Anode das Beizmittel Peroxodisulfat reoxidiert wird. Erfindungsgemäß wird mit einer im Kreislauf über das Beizbad und die Recycling-Elektrolysezelle geleiteten Beizlösung gearbeitet, die neben 0,2 bis 1,0 mol/l Peroxodisulfat überschüssiges Sulfat und freie Schwefelsäure mit einen Gesamtsulfatgehalt von 1 bis 3 Mol/l enthält, wobei aus der erschöpften Beizlösung in der geteilten Recycling-Elektrolysezelle das eingelöste Kupfer an planaren Kathoden mit kathodischen Stromdichten von 4 bis 7 A/dm^2 rückgewonnen wird und der noch restliches Peroxosulfat enthaltende Katholyt danach die Anodenräume durchläuft, in denen Peroxodisulfat an den aus einem diamantbeschichteten

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/078866 A2

Ventilmetall bestehenden Anoden, die in 5 bis 10 mm breite senkrechten Streifen oder Stäbe aufgegliedert sind, mit Stromdichten von 20 bis 50 A/dm^2 reoxidiert wird. Die Erfindung ermöglicht eine effiziente Durchführung des Recycling-Beizverfahrens ohne potentialerhöhende Zusätze und ohne dass im erschöpften Beizbad noch vorhandenes restliches Peroxosulfat vor der anodischen Reoxidation vollständig zerstört werden muss. Dadurch und durch die Verwendung einer relativ einfach aufgebauten Recycling-Elektrolysezelle wird mit diesem Verfahren eine gute Wirtschaftlichkeit bei einer gleichbleibend hohen Qualität der behandelten Oberflächen erreicht.

Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren von Peroxodisulfat-Beizlösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Elektrolysezelle zum Regenerieren von Peroxosulfate enthaltenden Beizlösungen für Kupfer und Kupferwerkstoffe, wobei einerseits das eingelöste Kupfer rückgewonnen, andererseits das Beizmittel Peroxodisulfat und/oder Peroxomonosulfat regeneriert werden kann. Unter dem Begriff Beizen sollen nachfolgend auch alle anderen auf ähnlichen Prinzipien beruhenden chemisch abtragenden Verfahren der Oberflächenbehandlung verstanden werden, wie Brennen, Ätzen, Glänzen, Entmetallisieren, Entgraten u. a. Beim Entmetallisieren z. B. ist die Auflösung von aus Kupfer und Nickel bestehenden Schichten mittels Peroxosulfat-Entmetallisierungslösungen im Prinzip gleichzusetzen dem Beizen von Kupfer-Nickellegierungen. Das neue Regenerierverfahren soll es in einfacher Weise ermöglichen, Kupfer- und Kupferlegierungen in einem geschlossenen Kreislaufprozess zu beizen, die Ätzchemikalien vollständig oder teilweise zu regenerieren und das eingelöste Kupfer und eventuell andere Legierungsbestandteile zurückzugewinnen. Dadurch können die rückgewonnenen Metalle wiederverwendet, die Verbräuche an Beizchemikalien drastisch verringert und der Anfall erschöpfter Beizlösungen, die nur mit großem Aufwand entsorgt werden können, gänzlich vermieden werden.

Der Stand der Technik bei Persulfat-Recycling-Beizverfahren für Kupferwerkstoffe, besonders bei der Leiterplattenfertigung, wird bestimmt durch die Anwendung von Platinanoden mit glatten glänzenden Oberflächen zum Regenerieren des Beizmittels Peroxodisulfat. Nur damit ist es gelungen, durch speziell angepasste Elektrolytzusammensetzungen und Elektrolysebedingungen eine ausreichende Sauerstoffüberspannung zu erzielen, wodurch die Regenerierung des Peroxodisulfats überhaupt erst möglich wurde.

Erst in letzter Zeit ist es auch gelungen Peroxodischwefelsäure und deren Salze unter Verwendung von Anoden herzustellen, die mit Diamant beschichtet wurden (DE 199 48 184, DE 100.19 683). Dabei haben sich besonders Anoden aus dem Ventilmetall Niob bewährt, ausgestattet mit einer 3 bis 10 µm starken Diamantschicht, wobei der Diamant durch eine Dotierung, vorzugsweise mit Bor, ausreichend leitfähig gemacht wurde. Beide Erfindungen befassen sich ausschließlich mit der Herstellung von Peroxodischwefelsäure sowie von Peroxodisulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums. Es wurde auch bereits die Verwendung diamantbeschichteter Anoden auch für die Regenerierung

BESTÄTIGUNGSKOPIE

von Peroxodisulfatlösungen vorgeschlagen z. B. in der DE 199 62 672. Dabei wurden solche diamantbeschichteten Anoden jedoch lediglich als Alternative zu den Platinanoden vorgesehen, ohne jedoch das gesamte Persulfat-Recycling-Verfahren als Kombination von Metallrückgewinnung und Persulfatregenerierung den spezifischen Besonderheiten der Verwendung diamantbeschichteter Anoden anzupassen. Die sich durch den Ersatz von Anoden aus glattem Platin durch diamantbeschichteten Anoden beim Persulfat-Recycling-Verfahren ergebenden Möglichkeiten zur Verfahrensrationalisierung wurden bisher noch nicht gezielt angewandt und größtenteils noch gar nicht erkannt.

An glatten Platinanoden erfolgt die Peroxodisulfat-Regenerierung bei hohen anodischen Stromdichten von 40 bis 70 A/dm² und einem hohem Gesamtsulfatgehalt (Schwefelsäure/Sulfatkonzentrationen) von vorzugsweise ≥ 3 Mol/l sowie bei zusätzlicher Verwendung von potentialerhöhenden Zusätzen. Da zur Rückgewinnung des Kupfers aus den verbrauchten Beizlösungen in kompakter, fest haftender Form, bei Verwendung üblicher, einfach aufgebauter Platten-Elektrolysezellen nur maximale Stromdichten von 1,5 bis 2,5 A/dm² möglich sind, ergibt sich ein erforderliches Stromdichteverhältnis für die anodische Persulfatbildung zur kathodischen Kupferabscheidung von 20 bis 30. Diese extrem unterschiedlichen Anforderungen an beide Elektrodenreaktionen sind der Hauptgrund dafür, dass es bisher nicht möglich war, beide Elektrodenprozesse in einer einfach aufgebauten, durch Kationenaustauschermembranen geteilten Elektrolysezelle miteinander zu kombinieren.

Bisher vorgeschlagene und teilweise bereits in Pilotanlagen technisch realisierte Persulfat-Recycling-Technologien (DD 211 129, DE 41 37 022, DE 195 06 832) arbeiten deshalb mit getrennten Vorentkupferungszellen, in denen die Hauptmenge des Kupfers mit den erforderlichen niedrigen Stromdichten in kompakter Form abgeschieden wird, während die Regenerierung des Peroxodisulfats in einer nachgeschalteten geteilten Persulfat-Recycling-Zelle erfolgt. Dabei wird das restliche, in der weitgehend entkupferten Beizlösung noch enthaltene Kupfer in der Persulfat-Recycling-Zelle infolge der zu hohen kathodischen Stromdichten in Pulverform abgeschieden. Es wurden spezielle Vorrichtungen entwickelt, um unter Einhaltung spezieller Elektrolyse- und Strömungsbedingungen das sich in den Kathodenräumen der Regenerationszelle abscheidende Kupferpulver mit der Zweiphasenströmung Gas-Flüssigkeit (Wasserstoff-Katholyt) aus den Kathodenräumen auszutragen und diese periodisch mittels der noch Peroxosulfat ent-

haltenden erschöpften Beizlösung freizulösen (s. a. Metalloberfläche 52, 1999, H. 11). Das höchst aktive Kupferpulver reagiert außerdem mit dem restlichen Peroxosulfat, so dass der in den Anodenraum übertretende Elektrolyt praktisch frei von durch Hydrolyse gebildetem Peroxomonosulfat ist. Das ist auch erforderlich, da sich bei Platinanoden eine Restmenge an Peroxomonosulfat depolarisierend auf das Anodenpotential auswirkt, wodurch sich die Stromausbeute deutlich verringert.

Der erforderliche hohe apparative Aufwand für zwei getrennte Elektrolysezellen und der damit verbundene erhöhte Elektroenergieverbrauch wirkten sich jedoch negativ auf die Wirtschaftlichkeit dieses Recycling-Verfahrens aus.

Alternativ wurden spezielle Elektrolysezellen vorgeschlagen, bei denen der Stofftransport zur Kathode durch besondere, meist kostenaufwändige Maßnahmen so stark erhöht wird, dass Kupfer mit höherer Stromdichte in kompakter Form abgeschieden und dadurch die Diskrepanz zwischen der kathodischen und anodischen Stromdichte verringert werden kann.

In der DE 101 12 075 wurde eine solche spezielle geteilten Elektrolysezelle mit rotierender Kathode und der Verwendung pulsierender kathodischer Ströme zur Erhöhung des Stofftransportes zur Kathode vorgeschlagen. Damit war es erstmals möglich, die für eine kompakte Kupferabscheidung erforderliche kathodische Stromdichte so weit zu erhöhen, dass bei gleichzeitig minimierter Anodenfläche eine Kombination der kathodischen Kupferabscheidung mit der anodischen Persulfatregeneration in nur einer Zelle realisiert werden konnte. Dazu war es auch erforderlich, die Anoden in möglichst kleinvolumigen, getrennten Anodenkammern anzuordnen, um die für eine ausreichende Stromausbeute erforderlichen hohen Stromkonzentrationen zu realisieren. Nur dadurch konnte die Verweilzeit in den Anodenräumen bis zur Erreichung der Peroxodisulfat-Endkonzentration so gering gehalten werden, dass es nicht zur Bildung von Peroxomonosulfat durch Hydrolyse und damit zur Stromausbeuteminderung durch die Anoden-Depolarisation kommen konnte. Infolge des stark erhöhten Stofftransportes zur Kathode durch die rotierende Kathode und die pulsierenden kathodischen Strömen wurde auch erreicht, dass sämtliches restliches Peroxosulfat an der Kathode reduziert wird. Damit kommt es auch nicht zu einer Depolarisation der Platinanode durch das während des Beizprozesses durch Hydrolyse gebildete Peroxomonosulfat.

Eine nach diesem Verfahren arbeitende Pilotanlage wurde für die Leiterplattenfertigung erfolgreich erprobt (s. Galvanotechnik, (2002) S. 1983 – 1991). Nachteilig wirkte sich der relativ hohe apparative Aufwand für die rotierende Kathode und für die erforderliche Aufteilung des Anodenraumes in eine größere Anzahl kleinvolumiger Anodentaschen aus, der in Verbindung mit der relativ geringen Stromkapazität einer Einzelzelle mit einer rotierenden Kathode zu einem hohen apparativen Aufwand für eine komplette technische Recycling-Anlage führte.

Der gegenwärtig erreichte technische Stand der Persulfat-Recycling-Verfahren ist deshalb dadurch charakterisiert, dass sowohl die Variante einer Regeneration in getrennten Zellen, als auch die Variante zur Regeneration in einer speziellen Zelle mit rotierender Kathode und pulsierenden kathodischen Strömen einen relativ großen apparativen Auswand erfordern, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt wurde. Deshalb haben sich diese Recycling-Verfahrensvarianten bis heute auch nicht in der betrieblichen Praxis umfassend durchsetzen können.

Erschwerend kommt noch dazu, dass die Akzeptanz dieser auf der Anwendung von Platinanoden beruhenden Verfahren bei den Leiterplattenherstellern dadurch stark eingeschränkt ist, dass die Zusammensetzung der Beizlösungen teilweise beträchtlich verändert und an die Erfordernisse der Persulfatregeneration angepasst werden musste, um eine ausreichend hohe Stromausbeute zu erreichen. Insbesondere führte die Notwendigkeit der Anwendung solcher als Wasserschadstoffe geltender potentialerhöhender Zusätze, wie beispielsweise Thiocyanat und/oder Thioharnstoff, die außerdem im Beiz-Recyclingprozess teilweise giftige gasförmige Zersetzungsprodukte bilden (z. B. Cyanwasserstoff oder Dicyan), zu berechtigten Befürchtungen im Hinblick auf mögliche Risiken hinsichtlich der Umweltverträglichkeit und der Qualitätssicherung bei der Leiterplattenproduktion.

Das durch die Erfindung zu lösende Problem besteht deshalb darin, die Nachteile der bekannten Persulfat-Recycling-Verfahren zu vermeiden und durch die Kombination beider Elektrolyseprozesse in einer vergleichsweise einfach aufgebauten Recycling-Elektrolysezelle mit planaren Kathoden unter Verzicht auf die Verwendung rotierender

Kathoden den erforderlichen apparative Aufwand deutlich zu verringern und dadurch die Wirtschaftlichkeit des Recycling-Verfahrens entscheidend zu verbessern.

Dieses Problem wurde erfindungsgemäß durch das in den Ansprüchen 1 bis 15 dargestellte Recycling-Beizverfahren unter Verwendung der in den Ansprüchen 16 bis 23 beschriebenen Persulfat-Recycling-Elektrolysezelle in überraschend einfacher Weise gelöst. Das gelang durch die Anwendung der diamantbeschichteten Anoden bei zielgerichteter Nutzung ihrer besonderen spezifischen Eigenschaften für die Weiterentwicklung des Persulfat-Recycling-Beizverfahrens.

Wichtigste Grundlage dafür war die überraschende Erkenntnis, dass es bei diesen diamantbeschichteten Anoden im Gegensatz zu den Platinanoden nicht zu einer Depolarisation der Anode bei Vorhandensein von durch Hydrolyse gebildetem Peroxomonosulfat kommt, wodurch eine Verringerung der Stromausbeute der Peroxodisulfat-Neubildung durch Restmengen an Peroxomonosulfat vermieden werden kann. Damit entfiel auch die beim bisherigen Stand der Technik als notwendig angesehene vollständige Zerstörung der in der erschöpften Beizlösung noch vorhandenen Peroxosulfate, bevor die anodischen Reoxidation von Peroxodisulfat in der an Kupfer abgereicherten Beizlösung vorgenommen werden konnte. Es kann deshalb bei der kathodischen Kupferabreicherung bei solchen Elektrolysebedingungen gearbeitet werden, bei denen es nicht zu einer vollständigen kathodischen Reduktion der restlichen Peroxosulfate kommt. Dadurch kann ein Teil der in der erschöpften Beizlösung noch vorhandenen Peroxosulfate erhalten und für den Beizprozess weiter genutzt werden. Damit ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit, kathodisch die Kupferrückgewinnung unter solchen Bedingungen durchzuführen, wie sie an planaren Kathoden in Metallrückgewinnungszellen normalerweise vorliegen, also ohne dass besondere Maßnahmen zur Erhöhung des Stofftransportes notwendig sind.

Bei der anodischen Reoxidation des Peroxodisulfats an diamantbeschichteten Anoden kommt noch ein weiterer Vorteil hinzu. Infolge der geringen Empfindlichkeit gegenüber dem sich durch Hydrolyse bildenden Peroxomonosulfat erwies es sich nicht mehr als notwendig, die mit Platinanoden erforderlichen hohen anodischen Stromkonzentrationen durch eine extreme Verringerung des Anolytvolumens einzuhalten. Vielmehr konnten die erfindungsgemäß in Streifen oder Stäbe aufgegliederten Anoden in einer ge-

meinsamen Anodentasche angeordnet werden. Damit entfielen auch die zusätzlichen apparativen Aufwendungen für die bisher erforderliche Aufteilung des Anodenraumes auf eine größere Anzahl kleinvolumiger Anodentaschen, von denen jede mit einer eigenen Zu- und Abführung der Anolytlösung ausgestattet werden musste.

Bekannt war bereits, dass bei Anwendung von diamantbeschichteten Elektroden bei der Persulfatelektrolyse zur Erzielung hoher Stromausbeuten auf die Verwendung potentialerhöhender Zusätze gänzlich verzichtet werden kann und dass man mit der anodischen Stromdichte und dem Sulfat/Schwefelsäuregehalt der Elektrolytlösung unterhalb des für Platinanoden geltenden Bereiches bleiben kann, um noch ausreichende Stromausbeuten der Peroxodisulfat-Neubildung zu erreichen. Es wurde gefunden, dass eine Verringerung der anodischen Stromdichte an diamantbeschichteten Anoden sogar zu einer Erhöhung der Stromausbeute führt, ganz im Gegensatz zu den Platinanoden, bei denen bekanntlich mit der Verringerung der Stromdichte eine deutliche Stromausbeuteminderung einhergeht.

Die gezielte Nutzung auch der damit verbundenen Möglichkeiten im Rahmen dieses erfindungsgemäßen Persulfat-Recycling-Beizverfahrens führte schließlich zu der überraschenden Erkenntnis, dass es bei Stromdichten an den planaren Kathoden von 4 bis 7 A/dm² und an den diamantbeschichteten Anoden von 25 bis 50 A/dm² möglich ist, das Kupfer in kompakter Form zurückzugewinnen, Peroxodisulfat mit guter Ausbeute zu reoxidieren und einen Teil des in der erschöpften Beizlösung noch vorhandenen Peroxosulfates zu erhalten und weiter im Beizprozess zu nutzen. Überraschend war das besonders deshalb, weil es durch die Summe der dargestellten Maßnahmen gelungen ist, den bei Verwendung von Platinanoden erforderlichen Quotienten der anodischen und kathodischen Stromdichte von bisher 20 bis 30 auf neu 6 bis 10 ganz beträchtlich zu verringern. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, durch die Aufgliederung der Anode in solche 5 bis 12 mm breite Streifen oder Stäbe mit gegenüber der planaren Kathode verringerter Gesamtfläche der diamantbeschichteten Anoden die für das Persulfat-Recycling-Verfahren verringerte Stromdichtedifferenz durch das Flächenverhältnis Kathode-Anode in einer einfach aufgebauten Recycling-Zelle mit planaren Kathoden auszugleichen.

Die gefundene Unempfindlichkeit der diamantbeschichteten Anoden hinsichtlich vorhandener Peroxomonosulfate kann erfindungsgemäß auch dazu genutzt werden, dass ein Teilstrom der erschöpften Beizlösung unter Umgehung des Katholytkreislaufes direkt in die Anodenräume einspeist werden kann, ohne die anodische Stromausbeute der Peroxodisulfat-Neubildung zu verringern. Von Vorteil ist diese Verfahrensweise insofern, als durch die Überführung von Kupferionen durch die Kationenaustauschermembranen zusätzlich Kupfer in den Kathodenraum gelangt und dort abgeschieden werden kann. Eine entsprechende Menge erschöpfter Beizlösung braucht dann zum Ausgleich der Kupferbilanz weniger in den Katholytkreislauf eingespeist zu werden. Damit wird aber noch weniger an restlichem Peroxodisulfat in den Katholyten eingespeist, wodurch ein noch größerer Anteil des restlichen Peroxodisulfats im Regenerat verbleibt und für den Beizprozess weiter genutzt werden kann.

Als Sulfate/Peroxosulfate werden insbesondere die der Alkalimetalle und des Ammoniums eingesetzt, vorzugsweise das Natriumsulfat/Peroxosulfat. Es ist aber auch möglich, Sulfate/Peroxosulfate anderer Metalle allein oder im Gemisch mit Sulfaten/Peroxosulfaten der Alkalimetalle einzusetzen. Es wurde überraschend gefunden, dass die sich beim Beizen von Legierungen im Beizbad anreichernden Metallsulfate von Legierungsbestandteilen wie Nickel, Zink oder auch Eisen selbst zur Bildung von Peroxodisulfaten befähigt sind, die das Natriumperoxosulfat im Regenerat ganz oder teilweise zu ersetzen in der Lage sind. Weniger als Legierungsbestandteil, wohl aber als Ersatz von Natriumsulfat/Peroxosulfat kann es auch vorteilhaft sein, Magnesiumsulfat/Peroxosulfat als Beizmedium einzusetzen. Das hat insbesondere Vorteile im Hinblick auf eine bei Raumtemperatur mehr als doppelt so hohe molare Löslichkeit des Magnesiumsulfats im Vergleich zum Natriumsulfat.

Als erfindungsgemäß zu verwendende planare Kathoden können sowohl Bleche aus Kupfer, Edelstahl oder Titan, als auch Kupferstreckmetalle, ein- oder mehrlagig oder in Kombination mit Kathodenblechen eingesetzt werden. Damit kann die elektrochemisch wirksame Oberfläche erhöht und auch die pro Kathodenfläche abzuscheidende Kupfermenge bis zum Kathodenwechsel erhöht werden.

Eine erfindungsgemäße Recycling-Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 23 sowie deren Einbindung in den gesamten Persulfat-Recycling-Prozess ist beispielhaft und

schematisch in der Figur 1 dargestellt. Figur 2 zeigt einen Querschnitt, der die Anordnung der in Stäbe aufgeteilten Anode innerhalb der Anodentasche zur planaren Kathode verdeutlicht (mit stilisiertem Stromlinienverlauf).

Die Recycling-Elektrolysezelle besteht aus dem Zellenbehälter 3, in dem eine beidseitig wirkende planare Kathode 4 sowie zwei Anodenkasetten 5 angeordnet sind. Die zur Kathode gewandten Seiten der Anodenkasetten bestehen aus mit senkrechten Schlitzen versehenen Platten, in welche die Kationenaustauschermembranen 6 eingespannt sind. Die in senkrechte Streifen oder Stäbe aufgegliederten Niob-Anoden 7 von 5 bis 12 mm Breite sind mit einer Beschichtung aus dotiertem Diamant 8 versehen. Sie sind im Abstand von 50 bis 70 mm gegenüber den Schlitzen in den Randplatten der Anodenkasetten angeordnet, wie dies in Fig. 2 am Beispiel einer in Stäbe untergliederten Anode und einer nur einseitig wirkenden planaren Kathode verdeutlicht wird.

Die erschöpfte Beizlösung wird aus der Beizwanne 1 mittels der Dosierpumpe 2 in den Katholytkreislauf eingespeist, der mittels der Katholyt-Umlaufpumpe 10 aus dem Katholyt-Umlaufgefäß 9 über den Kathodenraum umgepumpt wird. Ein der zudosierten Menge an Beizlösung entsprechender Anteil des stationären Katholyten tritt bei 11 in die Anodenkassetten 5 ein, durchströmt diese und gelangt über einen Gasabscheider als Regenerat zurück in die Beizwanne 1. Mittels der Dosierpumpe 14 kann eine zusätzliche Menge einer Peroxodisulfat-Lösung aus dem Behälter 13 zudosiert werden, auch zum Ausgleich von Ausschleppverlusten an Beizlösung.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einer durch eine Kationenaustauschermembran geteilten Laborversuchszelle wurde der Anodenprozess der Persulfatregeneration unter Verwendung einer vorentkupferten, noch restliches Peroxosulfat enthaltenden Beizlösung untersucht, wobei die erfindungsgemäß einzusetzenden diamantbeschichteten Anoden im Vergleich zu den Anoden aus glattem Platin angewandt wurden. Die Laborversuchszelle verfügte über eine wirksame Anodenfläche von 30 cm^2. Die Kathode bestand aus mehreren Edelstahl-Streckgittern, der Trennung von Anolyt und Katholyt diente eine NAFION N450 Kationenaustauschermembran. Als Katholyt diente verd. Schwefelsäure, die Anolytlösung hatte folgende Grundzusammensetzung:

250 g/l Natriumsulfat
50 g/l Natriumperoxodisulfat
100 g/l Schwefelsäure
5 g/l Kupfer

Ein Teil der Lösung wurde nach dem Zusatz des Natriumperoxodisulfats sofort elektrolysiert. Ein anderer Teil wurde erst nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 50 °C eingesetzt, nachdem sich durch Hydrolyse ca. 8 g/l Peroxomonoschwefelsäure gebildet hatten (entspricht einem hydrolysierten Anteil des eingesetzten Peroxodisulfats von etwa 33 %). Elektrolysiert wurden jeweils 600 ml einer im Kreislauf über den Anodenraum und einen Kühler geförderten Anolytlösung über 150 min bei einer Temperatur von ca. 30 °C und einer Stromstärke von 12 A (i = 40 A/dm²). Aller 30 min wurde die NaPS-Gesamtkonzentration und nach 150 min die Neubildung an Peroxodisulfat bestimmt und daraus die Stromausbeute berechnet. Folgende Versuche wurden durchgeführt:

Versuch 1: Mit bordotiertem Diamant (ca. 5 µm) beschichtete Niob-Anode, Anolyt ohne vorherige Hydrolyse.
Versuch 2: Diamantelektrode wie Vers. 1, jedoch nach vorheriger Hydrolyse.
Versuch 3: Vergleichsversuch mit glatter Platinanode, ohne vorherige Hydrolyse und ohne potentialerhöhende Zusätze.
Versuch 4: Vergleichsversuch wie Vers. 3, jedoch nach vorheriger Hydrolyse.
Versuch 5: Vergleichsversuch mit glatter Platinanode, ohne vorherige Hydrolyse, jedoch mit potentialerhöhendem Zusatz (0,2 g/l NaCNS, 0,1 g/l HCl).
Versuch 6: Vergleichsversuch wie Vers. 5, jedoch nach vorheriger Hydrolyse).
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:
Tabelle 1:

	diamantbeschichtete Niobanode		Vergleichsversuche mit glatter Platinanode			
	Vers. 1	Vers. 2	Vers.3	Vers. 4	Vers. 5	Vers. 6
Endkonzentration an Natrium-Peroxodisulfat in g/l	196	190	103	53	190	104
Stromausbeute der NaPS-Neubildung in %	65,8	63,1	23,9	1,4	63,1	24,3

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass es unter den erfindungsgemäßen anodischen Elektrolysebedingungen (Stromdichte, Beizbadzusammensetzung) und dem angestrebten Verzicht auf einen potentialerhöhenden Zusatz nicht möglich ist, die erfindungsgemäß zu verwendenden diamantbeschichteten Anoden durch glatte Platinanoden zu ersetzen. Das gilt unabhängig davon, ob ein Teil des anfänglich noch vorhandenen restlichen Peroxosulfats bereits zu Peroxomonosulfat hydrolysiert ist oder nicht. Nur wenn das restliche Peroxosulfat ausschließlich als Peroxodisulfat vorliegt, erhält man an Platinanoden bei Verwendung des für die Leiterplattenfertigung unerwünschen potentialerhöhenden Zusatzes eine vergleichbare Stromausbeute der Peroxodisulfat-Neubildung. Bei der in den meisten Fällen unvermeidlichen Anwesenheit von Peroxomonosulfat kommt es selbst bei Anwesenheit des potentialerhöhenden Zusatzes an Platinanoden zu einem starken Rückgang der Stromausbeute.

Beispiel 2:

In der gleichen geteilten Laborversuchszelle des Beispiels 1 wurden mit der diamantbeschichteten Anode unter den gleichen Bedingungen (Stromdichte 40 A/dm², Elektrolysedauer 90 min) die folgenden Ausgangslösungen mit unterschiedlichen Kationen und Gesamtsulfatgehalten elektrolysiert (im Unterscheid zu Beispiel 1 ohne Persulfat-Ausgangsgehalte).

Versuch 1: 250 g/l Na_2SO_4 + 100 g/l H_2SO_4

Versuch 2: 400 g/l $MgSO_4 \times 7\ H_2O$ + 100 g/l H_2SO_4

Versuch 3: 300 g/l $ZnSO_4 \times 7\ H_2O$ + 150 g/l Na_2SO_4 + 100 g/l H_2SO_4

Versuch 4: 200 g/l $NiSO_4 \times 6\ H_2O$ + 150 g/l Na_2SO_4 + 100 g/l H_2SO_4

Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt:

	Gesamtsulfat-Ausgangsgehalte	Peroxodisulfat-Endgehalte	Stromausbeuten
Natriumperoxodisulfat	2,07 mol/l	63,8 g/l = 0,357 mol/l	63,8 %
Magnesiumperoxodisulfat	2,64 mol/l	85,5 g/l = 0,405 mol/l	72,3 %
Zinkperoxodisulfat	2,68 mol/l	92,8 g/l = 0,361 mol/l	64,5 %
Nickelperoxodisulfat	2,40 mol/l	92,8 g/l = 0,370 mol/l	66,0 %

Daraus ist ersichtlich, dass es auch mit den im Beizprozess angereicherten Metallsulfaten, z. B. von Zinksulfat beim Beizen von Messing oder Nickelsulfat beim Beizen von Kupfer-Nickellegierungen möglich ist, bei der Regenerierung mindestens die gleichen Stromausbeuten zu erreichen wie mit reinen Natriumsulfat/Schwefelsäurelösungen. Interessant ist die deutlich höhere Stromausbeute, die mit Magnesiumsulfat/Schwefelsäurelösungen erhalten werden. Das ist offensichtlich nicht nur durch einen möglichen höheren Sulfat-Ausgangsgehalt infolge der besseren Löslichkeit von Magnesiumsulfat im Vergleich zum Natriumsulfat zurückzuführen, sondern wohl auch durch den Ersatz der Na^+-Ionen durch die Mg^{2+}-Ionen.

Beispiel 3

In einer analog dem Verfahrensschema Fig. 1 aufgebauten Recycling-Pilotanlage wurde eine Recycling-Elektrolysezelle eingesetzt, die mit zwei beidseitig wirkenden Kathodenplatten aus Edelstahl mit einer elektrochemisch wirksamen Gesamtfläche von 200 dm^2 ausgestattet war. Die drei Anodenkasetten enthielten je 10 senkrechte, 8 mm breite diamantbeschichtete Niob-Anodenstreifen Die mittlere Anodentasche wirkte beidseitig und enthielt zwei NAFION-Kationenaustauschermembranen, eingespannt in je zwei mit senkrechten Schlitzen gegenüber den Anodenstreifen ausgestatteten Kunststoffplatten. Die beiden Rand-Anodenkasetten waren analog aufgebaut, sie enthielten aber nur je eine Kationenaustauschermembran und wirkten einseitig. Die gesamte elektrochemisch wirksame Anodenfläche ergab sich zu 24 dm^2. Daraus ergibt sich ein Flächenverhältnis Kathode/Anode von 8,33.

Der stationäre Katholyt wurde mittels Umlaufpumpe im Kreislauf gefördert. Mittels Dosierpumpe wurden stündlich 55 l der Beizlösung aus der Beizwanne in den Katholytkreislauf eingespeist. Diese Beizlösung hatte folgende Zusammensetzung:

49 g/l Natriumperoxodisulfat
150 g/l Natriumsulfat
100 g/l Schwefelsäure
15 g/l Kupfer

Im Katholytkreislauf stellten sich stationäre Konzentrationen von 4,8 g/l Kupfer und 13 g/l Peroxosulfat ein, berechnet als Natriumperoxodisulfat. Das Kupfer schied sich in einer kompakten leicht ablösbaren Form auf den Edelstahlkathodenplatten ab.

Elektrolysiert wurde mit einer Stromstärke von 950 A, einer kathodischen Stromdichte von ca. 4,8 A/dm² und einer anodischen Stromdichte von 39,6 A/dm² entsprechend. Stündlich wurden kathodisch 561 g Kupfer abgeschieden und 1.980 g Natriumperoxodisulfat reduziert. Die mit 13 g/l NaPS in die Anodenkasetten eingespeisten 55 l/h Katholytlösung wurde anodisch auf 65,5 g/l NaPS aufkonzentriert. Das entspricht einer in das Beizbad eingespeisten Menge an Natriumperoxodisulfat-Regenerat von 3.603 g/h. Davon wurden anodisch 2.888 g/h neu gebildet, einer realen Stromausbeute von 65,0 % entsprechend. Wenn man die im eingespeisten Katholyten enthaltene NaPS-Restmenge, die bei den bisherigen Recycling-Verfahren hätte vollständig reduziert werden müssen, in die Berechnung einbezieht, erhält man eine scheinbare anodische Stromausbeute von 81,1 %.

Der NaPS-Verbrauch ohne Recycling lag bei durchschnittlich etwa 4.400 g/h, eingerechnet die mit und ohne Recycling etwa konstant bleibenden Ausschlepp- und Zersetzungsverluste. Damit konnten etwa 81,9 % der ohne Recycling eingesetzten NaPS-Menge durch das Recycling-Verfahren rückgewonnen werden, zusätzlich zur Rückgewinnung von 561 g/h Kupfer. Die sich beim NaPS-Verbrauch ergebende Differenzmenge zum Gesamtverbrauch ohne Recycling (bei etwa gleichbleibender NaPS-Verlustmenge) beträgt: 4.400 – 3.603 = 797 g/h NaPS, diese Menge muss dem Beizprozess in Form einer NaPS-Lösung zusätzlich zum Regenerat zudosiert werden.

Patentanspruch

1. Recycling-Beizverfahren für Kupfer und Kupferlegierungen unter Verwendung einer wässrigen Kreislauflösung, die 0,2 bis 1,0 mol/l eines Peroxosulfates neben überschüssigem Sulfat und freier Schwefelsäure enthält, wobei die erschöpfte, mit 0,15 bis 0,5 mol/l Kupfer angereicherte und an Peroxosulfaten verarmte erschöpfte Beizlösung elektrochemisch in einer durch Kationenaustauschermembranen geteilten Recycling-Elektrolysezelle regeneriert wird, **gekennzeichnet dadurch,** dass ein Teilstrom der erschöpften Beizlösung in einen über die Kathodenräume der Zelle umlaufenden Katholytkreislauf eingespeist wird, wobei das Kupfer an einer oder mehreren planaren Kathodenplatten bei kathodischen Stromdichten von 4 bis 7 A/dm² bis auf 0,05 bis 0,15 Mol/l abgereichert wird und der noch restliches Peroxosulfat enthaltende Katholyt danach den Anodenräumen zugeführt wird, in denen das Peroxosulfat in Form von Peroxodisulfat an den in 5 bis 12 mm breite senkrechte Streifen oder Stäbe aufgegliederten Anoden aus einem diamantbeschichteten Ventilmetall mit Stromdichten von 20 bis 50 A/dm² reoxidiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Kreislauflösung einen Gesamtsulfatgehalt von 1 bis 3 mol/l enthält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Anoden eine Beschichtung aus einem durch Dotierung leitfähig gemachten Diamant mit einer Stärke von 3 bis 10 µm aufweisen und dass als Ventilmetall Niob, Titan, Tantal oder Zirkonium eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, dass der den Anodenräumen zugeführte, weitgehend an Kupfer abgereicherte Katholyt noch Peroxosulfate enthält.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, dass ein Teilstrom der Peroxosulfate enthaltenden erschöpften Beizlösung zusätzlich zum weitgehend entkupferten Katholyten direkt in die Anodenräume eingespeist wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, dass die planaren Kathoden aus Titan-, Edelstahl-, oder Kupferblechen bestehen.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, dass die planaren Kathoden aus einer oder mehreren miteinander kontaktierten Kupfer-Streckmetall-Lagen bestehen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **gekennzeichnet dadurch**, dass die aus mehreren Streckmetall-Lagen gebildeten Kathoden ein Mittelblech mit Stromzuführung enthalten, mit dem die beidseitig aufgebrachten Kupfer-Streckmetall-Lagen elektrisch leitend verbunden sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **gekennzeichnet dadurch,** dass das Mittelblech aus Kupfer, Titan oder Edelstahl besteht.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch,** dass die Sulfate/Peroxosulfate der Alkalimetalle und/oder des Ammoniums allein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch,** dass Sulfate/Peroxosulfate des Magnesiums, Zinks, Nickels, Eisens allein oder im Gemisch mit Alkalimetallsulfaten/Peroxosulfaten eingesetzt werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch,** dass das anodisch reoxidierte Peroxodisulfat vor der Einspeisung in das Beizbad ganz oder teilweise zum Peroxomonosulfat hydrolysiert wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch,** dass der Kreislauflösung bekannte Zusätze zur Erhöhung der Beizgeschwindigkeit zugegeben werden.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, **gekennzeichnet dadurch**, dass beim Beizen von Kupferlegierungen ein Teil der entkupferten Katholytlösung zur

Rückgewinnung sich anreichernder Legierungsbestandteile ausgekreist und nach bekannten Verfahren aufgearbeitet wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, **gekennzeichnet dadurch,** dass zur Regenerierung mehrere Einzelzellen bzw. mehrere Kathoden- und/oder Anodenräume einer Zelle nacheinander von der zu regenerierenden Beizlösung durchströmt werden.

16. Elektrolysezelle zur Regenerierung erschöpfter Peroxosulfat-Beizlösungen für Kupfer- und Kupferlegierungen nach dem in den Ansprüchen 1 bis 15 dargestellten Recycling-Beizverfahren für Kupfer und Kupferlegierungen, bestehend aus:
    - einem Elektrolysebehälter
    - mindestens einer im Elektrolysebehälter angeordneten Kathode
    - mindestens einer im Elektrolysebehälter angeordneten Anodentasche mit einseitg oder beidseitig eingespannten Kationenaustauschermembranen und einer einseitig oder beidseitig wirkenden Anode mit Zu- und Abführungen für den Anolyten, **gekennzeichnet dadurch**, dass
    - planare Kathoden in Form von Blechen oder Streckmetallen eingesetzt werden,
    - die Anodentaschen an den zur Kathode gewandten Seite mit senkrechten Schlitzen versehenen Platten ausgestattet sind, in die die Kationenaustauschermembranen eingespannt sind,
    - die Anoden aus einem diamantbeschichtetem Ventilmetall bestehen,
    - die Anoden in senkrechte, gegenüber den Schlitzen in den Randplatten der Anodentaschen angeordnete Anodenstreifen oder Anodenstäbe mit Stromzuführungen aufgegliedert sind,
    - die Anodenstreifen 5 bis 12 mm breit sind und im Abstand von 40 bis 70 mm zueinander und von 50 bis 70 mm zur planaren Kathode angeordnet sind,
    - die elektrochemisch wirksame Gesamtfläche der Anodenstreifen 10 bis 25 % der Fläche der planaren Kathoden beträgt.

17. Elektrolysezelle nach Anspruch 16, **gekennzeichnet durch** die Verwendung mittels Bor dotierter Diamantschichten von 3 bis 10 µm Stärke.

18. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 und 17, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Niob als Ventilmetall.

19. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 18, **gekennzeichnet durch** planare Kathoden in Form von Blechen aus Kupfer, Edelstahl oder Titan.

20. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 19, **gekennzeichnet durch** planare Kathoden, die aus einer oder mehreren miteinander kontaktierten Kupfer-Streckmetall-Lagen bestehen.

21. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 20, **gekennzeichnet durch** die Anordnung von Kühlflächen im Elektrolysebehälter.

22. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 21, **gekennzeichnet durch** einen Katholytkreislauf über einen externen Kühler.

23. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 16 bis 22, **gekennzeichnet durch** die hydrodynamische Kopplung mehrerer Anodentaschen.

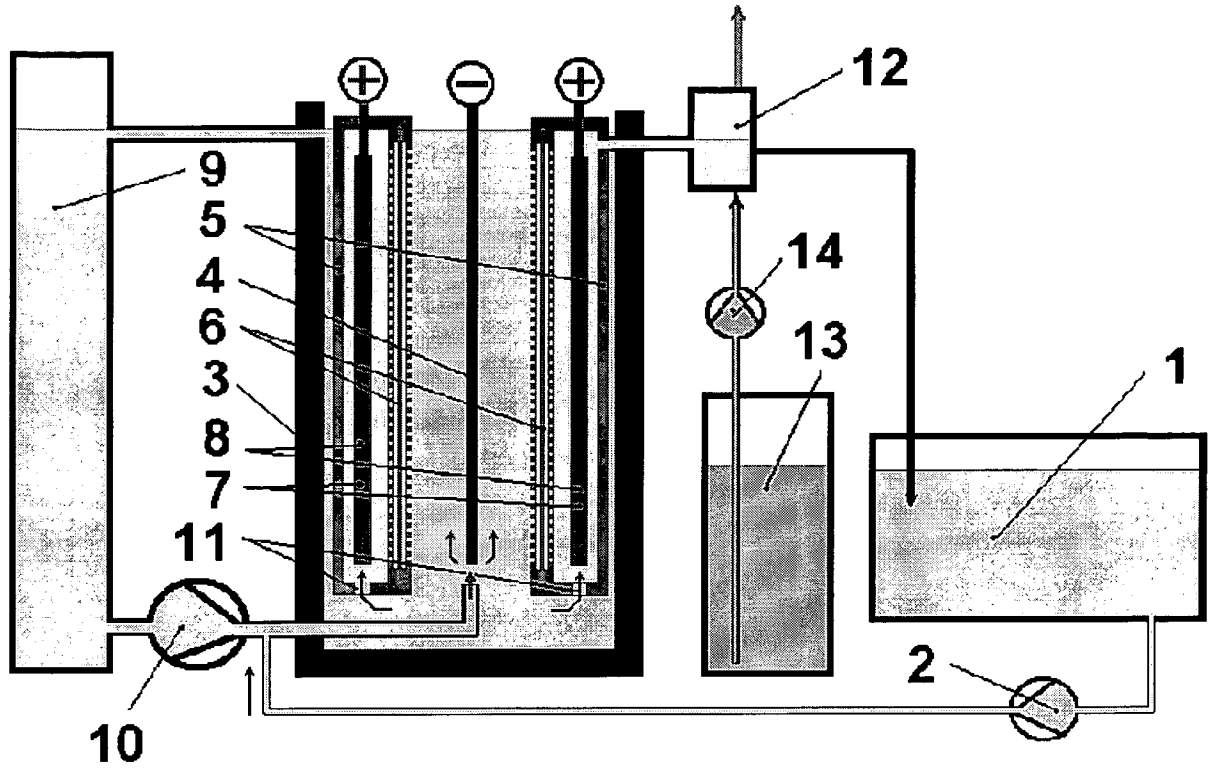


Fig. 1

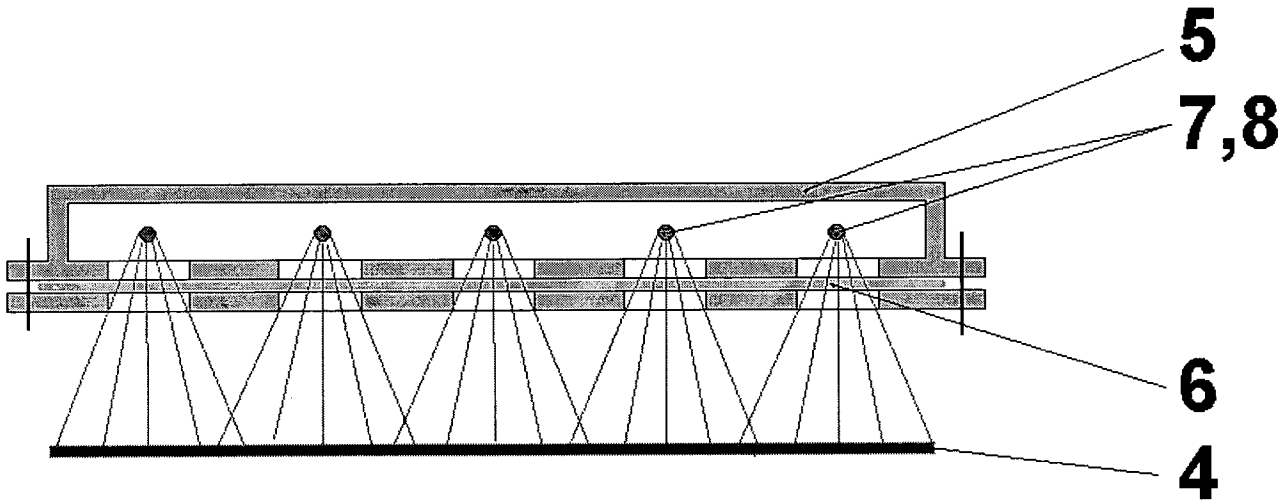


Fig. 2