



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **211 129 B1**

4(51) ~~C 23 G 1/36~~
C 25 C 1/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 G / 244 583 2

(22) 05.11.82

(45) 17.12.86

(44) 04.07.84

(71) siehe (72)

(72) Matschiner, Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem., 4020 Halle, Schleiermacherstraße 8; Thiele, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Wildner, Knut, Dipl.-Ing.; Steffen, Franziska, Dr. Dipl.-Chem.; Goldberg, Ernst, Dipl.-Chem., DD

(54) **Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen**

Erfindungsanspruch:

1. Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen mit Peroxodisulfat und Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Lösungen und gleichzeitiger Rückgewinnung des Kupfers durch kathodische Abscheidung sowie des Peroxodisulfates durch anodische Bildung, **gekennzeichnet dadurch**, daß 0,15 bis 1,0 mol/l Natrium- und/oder Ammoniumperoxodisulfat sowie 2 bis 4 mol/l Schwefelsäure enthaltende Lösungen bei Temperaturen von 20 bis 50°C mit den zu behandelnden Werkstücken in Kontakt gebracht werden und die erschöpften Beizlösungen, die 0,1 bis 0,5 mol/l Kupfersulfat und einen Restgehalt von 0,1 bis 0,65 mol/l Persulfate enthalten, kathodisch bis zur Abscheidung von mindestens 60% des Kupfers behandelt werden und anschließend anodisch Peroxodisulfat bis zur Ausgangskonzentration erzeugt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die regenerierten Beizlösungen Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat im Molverhältnis von 1:0,5 bis 1:2 enthalten.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß vorzugsweise Beizlösungen mit einem Ausgangsgehalt an Peroxodisulfat von etwa 0,6 mol/l eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beizlösungen zusätzlich Natrium- und/oder Ammoniumsulfat enthalten.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Beizprozeß bei Raumtemperatur begonnen und mit zunehmendem Erschöpfungsgrad die Beizdauer verlängert und/oder die Temperatur der Beizlösung erhöht wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die kathodische Behandlung in ungeteilten Kupfer-Rückgewinnungszellen und/oder in den Kathodenräumen geteilter Zellen zur Peroxodisulfatelektrolyse erfolgt.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hauptmenge des kathodisch zu regenerierenden Kupfers in einer Kupfer-Rückgewinnungszelle bei kathodischen Stromdichten von 50 bis 200 A/m², der Rest in der Zelle zur Peroxodisulfatelektrolyse bei kathodischen Stromdichten von 500 bis 2000 A/m² abgeschieden wird.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß das an den Kathoden der Zellen zur Peroxodisulfatelektrolyse abgeschiedene Kupfer periodisch durch Spülen mit erschöpften Beizlösungen abgelöst und der Kupfer-Rückgewinnungszelle zugeführt wird.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die anodische Behandlung in den Anodenräumen geteilter Zellen zur Peroxodisulfatelektrolyse bei Stromdichten von 4000 bis 7000 A/m² und Temperaturen von 15 bis 35°C erfolgt.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß der zu regenerierenden Beizlösung vor der anodischen Behandlung 0,05 bis 0,5 g/l geeigneter Polarisatoren, z. B. Thiocyanat, Chlorid, Harnstoff, Thioharnstoff, Cyanamid u. a. einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden.
11. Verfahren nach den Punkten 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stromkapazität der Kupferrückgewinnungszelle auf 50 bis 90% der Stromkapazität der Zelle zur Peroxodisulfatelektrolyse reduziert wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen bei gleichzeitiger Rückgewinnung des Kupfers und Regenerierung der Beizlösung. Damit sind oxidfreie, metallisch blanke Oberflächen zu erzeugen, die Voraussetzung für den Einsatz dieser Werkstoffe in vielen Industriezweigen, z. B. in der Kältetechnik, im Anlagen- und Maschinenbau ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kupfer und Kupferlegierungen finden wegen ihrer besonderen Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, chemische Resistenz) vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Industrie. Zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit und der Beständigkeit sind besondere Oberflächenbehandlungen erforderlich.

Gebräuchliche Verfahren zur Oberflächenbehandlung sind:

- mechanische Verfahren, wie Polieren mit Al₂O₃-Suspensionen oder -Pasten, Strahlen mit Mikroglaskugeln oder Anwendung von Ultraschall in Schwefelsäurebädern.
- Anwendung von Reinigungs- und Entfettungslösungen wie organische Lösungsmittel oder alkalische Reiniger, wie z. B. Natronlauge, Karbonate, Phosphate, Silikate oder Tenside.
- nichtoxidierende Beizmittel wie Schwefelsäure, Kaliumcyanid, Salze der Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren, z. B. Gluconate, Tartrate, Zitate, EDTA.
- oxidierende Beizen wie Schwefelsäure/Salpetersäure (Gelbbrenne), Chromsäure, Peroxoverbindungen (Wasserstoffperoxid, Carosche Säure, Peroxodisulfate) im Gemisch mit Schwefelsäure, Eisen-III-chlorid/Salzsäure, Eisensulfat/Schwefelsäure oder Kupfer-II-chlorid/Salzsäure.

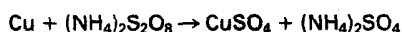
— anodisches Beizen bei Anwesenheit von Natronlauge, Phosphorsäure (auch mit Butylalkohol-Zusatz), Salpetersäure/ Methanol (oder Glycerin) bzw. Amidosulfonsäure (Benninghoff, H.: Galvanotechnik 61 [1970], S. 1009–1018 und Benninghoff, H.: Finish Digest 3 [1974], S. 291–303).

Alle diese Verfahren besitzen Nachteile. So bilden sich beim Beizen mit Salpetersäure/Schwefelsäure nitrose Gase sowie Nitriten, die eine zusätzliche Abwasserbehandlung erfordern.

Mit Chromsäure gebeizte Oberflächen sind zwar sauber und metallisch blank, die Abtrennung des Chromats aus dem Abwasser ist bekanntlich sehr aufwendig.

Ähnliche Probleme treten beim Einsatz von Peroxodisulfat — Schwefelsäuregemischen auf. Die chemische Aufbereitung der Abwässer ist insbesondere bei Verwendung von Ammoniumperoxodisulfat infolge Bildung der stabilen Kupfertetraminkomplexe mit Schwierigkeiten verbunden.

Chemische und elektrochemische Verfahren zur vollständigen und teilweisen Regenerierung von Peroxodisulfatbeizlösungen sind bisher ausschließlich für Ätzbäder zur Herstellung gedruckter Schaltungen vorgeschlagen worden. Da hierbei metallisch blanke Oberflächen behandelt werden, kommen dafür im Unterschied zum hier behandelten Beizprozeß Ätzlösungen zum Einsatz, die keine oder nur geringe Mengen Schwefelsäure enthalten. Es wird stets von einer Peroxodisulfatlösung ausgegangen, die im Falle des Ammoniumperoxodisulfats beim Ätzvorgang entsprechend der Gleichung



an Ammoniumperoxodisulfat verarmt und sich mit Kupfersulfat und Ammoniumsulfat anreichert.

Eine unvollständige Regenerierung solcher erschöpfter Ätzlösungen ist durch Auskristallisation und Abtrennung von $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und nachfolgender Anreicherung der Mutterlauge mit festem Ammoniumperoxodisulfat möglich (GB-P. 1 104 497). = US 1521745

Zur vollständigen elektrochemischen Regenerierung wurde vorgeschlagen, (GB-P. 1 141 407) das durch Kühlung zur Auskristallisation gebrachte und abgetrennte Doppelsalz $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Wasser gelöst, dem Kathodenraum einer geteilten Rückgewinnungszelle zuzuführen, während die verbliebene Mutterlauge, mit NH_4HSO_4 angereichert, zur Peroxodisulfatbildung in den Anodenraum eingespeist wird. Der austretende Anolyt ist die regenerierte Beizlösung, während der Katholyt nach erfolgter Abscheidung des Kupfers eingedampft wird und das gewonnene NH_4HSO_4 beim nächsten Zyklus dem Anolyten wieder zugeführt wird. Durch die verschiedenen, miteinander gekoppelten Kreisläufe ist dieser Prozeß apparativ und energetisch sehr aufwendig. Die Stromausbeuten werden auch nur mit 30–40% angegeben. Zur Beseitigung dieser Nachteile wurde bereits vorgeschlagen, die anodische Regenerierung der verbrauchten Ätzlösung in geteilten Elektrolysezellen mit Kationenaustauschermembranen als Trennsysteme durchzuführen und dabei mit einem im Kreislauf geführten, stationären Katholyten aus Ammoniumbisulfatlösung zu arbeiten (GB-P. 1 191 034). Die dabei direkt dem Anodenraum zugeführte erschöpfte Ätzlösung wird unter Verbrauch von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure mit Peroxodisulfat angereichert, während Cu^{2+} -Ionen durch die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum wandern und an der Kathode abgeschieden werden. Dieser apparativ sehr einfache Prozeß besitzt jedoch den entscheidenden Nachteil, daß neben den Cu^{2+} -Ionen und H^+ und NH_4^+ -Ionen durch die Membran in den Kathodenraum wandern, wodurch nur eine unzureichende Verringerung des Kupfersulfatgehaltes im Anolyten erreicht wird. Durch die Verarmung des Katholyten an H^+ -Ionen infolge von Wasserstoffabscheidung an der Kathode und Anreicherung mit Ammoniumionen sinkt außerdem der Säuregehalt, während der Ammoniumsulfatgehalt zunimmt. Es ist deshalb erforderlich, dem Prozeß ständig Schwefelsäure zuzuführen und dem verbrauchten Katholyten Ammoniumsulfat zu entziehen, was zusätzliche Aufwendungen erfordert. Es wurde auch bereits vorgeschlagen, (US-P 3843 504), die Regenerierung in einer speziell konstruierten, ungeteilten Zelle vorzunehmen, unter Verwendung einer Ätzlösung, die neben Natrium- auch Kaliumperoxodisulfat enthält.

Durch besondere Strömungs- und Temperaturführung in der Zelle soll erreicht werden, daß das schwerlösliche Kaliumperoxodisulfat ausfällt und in Richtung auf die Anode hin sedimentiert. Dadurch wird der Peroxodisulfatgehalt im Kathodenbereich niedrig gehalten und als Folge davon der Reduktionsverlust vermindert. In Anbetracht der sehr komplizierten Zellenkonstruktion, u. a. mit drehbarer Kathode und dem erforderlichen ziemlich großen Abstand Anode — Kathode weist dieser Prozeß sowohl vom apparativen Aufwand, als auch von dem Elektroenergieverbrauch her gesehen keine Vorteile gegenüber den anderen vorgeschlagenen Verfahren auf.

Insgesamt muß eingeschätzt werden, daß den für schwefelsäurearmen Ätzlösungen bekannten Regenerationsverfahren folgende grundlegende Nachteile anhaften:

- hoher Elektroenergieverbrauch von ca. 3–4 kWh/kg gebildetes Peroxodisulfat, bedingt durch die niedrigen Stromausbeuten und die hohen Zellspannungen,
- hoher Aufwand durch die erforderlichen speziellen Zellenkonstruktionen und/oder durch die notwendige Kombination mehrerer Kreisläufe, teilweise mit Abtrennung und Rückführung von Feststoffen.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn stark schwefelsaure Lösungen, wie sie beim Beizvorgang unerlässlich sind, regeneriert werden sollen, denn einerseits wird aufgrund der hohen Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen keine ausreichende Abreicherung der Kupferionen erreicht und andererseits wird Kupfer nicht in kompakter Form abgeschieden. Im Falle geteilter Elektrolysezellen kommt erschwerend hinzu die Entnahme des abgeschiedenen Kupfers.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein umweltfreundliches Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferverbindungen mittels Peroxodisulfat-Schwefelsäure-Lösungen zur Erzeugung oxidfreier, metallisch blanker Oberflächen bei hoher Stromausbeute.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine für den Beiz- und Regenerationsprozeß gleichermaßen günstige Zusammensetzung der Beizlösungen zu finden, wobei die erschöpften Lösungen unmittelbar am Einsatzort regeneriert werden

und das beim Beizen abgetragene Kupfer zurückgewonnen wird, sowie durch die Verfahrensführung hohe Stromausbeuten zu erzielen sind.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß zum Beizen 0,15 bis 1,0 mol/l Natrium- und/oder Ammoniumperoxodisulfat und 2 bis 4 mol/l Schwefelsäure enthaltende Lösungen bei Temperaturen von 20 bis 50°C mit den zu behandelnden Werkstücken in Kontakt gebracht werden und die erschöpften Beizlösungen, die 0,1 bis 0,5 mol/l Kupfersulfat und einen Restgehalt von 0,1 bis 0,65 mol/l Persulfate enthalten, zunächst einer kathodischen Behandlung zur Abscheidung von mindestens 60% des Kupfers sowie zur Reduktion der Persulfate unterzogen werden, um sie anschließend durch anodische Behandlung in an sich bekannter Weise mit Peroxodisulfat bis zur Ausgangskonzentration anzureichern.

Überraschend wurde gefunden, daß die Stromausbeuten der anodischen Bildung von Peroxodisulfat in der erschöpften Beizlösung nach vorheriger Zerstörung der restlichen Persulfatmengen, d. h. noch vorhandener Peroxodisulfate sowie aufgrund saurer Hydrolyse gebildeten Peroxomonosulfates, durch kathodische Behandlung wesentlich größer ist als bei unmittelbarer anodischer Behandlung, daß also die Persulfate für die sehr niedrigen Stromausbeuten verantwortlich sind. Alle bisher vorgeschlagenen elektrochemischen Rückgewinnungsverfahren liefen dagegen darauf hinaus, die Regenerierung der Ätzlösungen unter Erhalt des Restgehaltes am Persulfat aus der vorangegangenen Ätzung durchzuführen. Aus diesem Grunde wurde die erschöpfte Ätzlösung direkt bzw. nach vorheriger Auskristallisation von $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dem Anodenraum der Rückgewinnungszelle zugeführt. Um eine kathodische Reduktion zu verhindern, wurden sogar zusätzliche Verfahrensschritte bzw. aufwendige Apparatekonstruktionen in Kauf genommen. Zur Durchführung der Beize wird die regenerierte Lösung in einer geeigneten Beizwanne mit den zu behandelnden Werkstücken in Kontakt gebracht. Die Expositionszeit und die Beiztemperatur innerhalb der angegebenen Spanne werden dabei in bekannter Weise bestimmt durch den Werkstoff selbst, die Art und den Grad der Verschmutzung, die Art und Geometrie der Bauteile, die gewünschte Ätzwirkung und die Oberflächengüte.

Es können sowohl Peroxodisulfate des Natriums und Ammoniums, als auch Gemische beider verwendet werden. Besonders Gemische mit einem Molverhältnis von 1:0,5 bis 1:2 sind vorteilhaft einsetzbar. Gegenüber den reinen Peroxodisulfaten lassen sich mit diesen Gemischen höhere Löslichkeiten für die Reaktionsprodukte CuSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bzw. Na_2SO_4 erhalten. Dadurch ist es möglich, höhere Ausnutzungsgrade des gebildeten Peroxodisulfates zu erreichen, ohne daß es zu einer störenden Kristallbildung während des Beizvorgangs kommt, was sich sehr günstig auf die Ökonomie des Gesamtprozesses auswirkt. Die erfindungsgemäß einzuhaltende untere Grenze des Peroxodisulfatgehaltes von 0,15 mol/l in der regenerierten Beizlösung wird in erster Linie dadurch bestimmt, daß noch eine ausreichende Beizgeschwindigkeit erzielt wird.

Eine weitere Absenkung des Persulfatgehaltes der regenerierten Beizlösung führt sowohl hinsichtlich der Qualität der gebeizten Oberflächen, als auch der geringen möglichen Raum-Zeit-Ausbeute zu ungenügenden Beizergebnissen.

Dagegen führt die Überschreitung der oberen Grenze von 1,0 mol/l Peroxodisulfat bei insgesamt guten Raum-Zeit-Ausbeuten aufgrund des Löslichkeitsverhaltens der gebildeten Sulfate ebenfalls zu unvermeidbar geringen Ausnutzungsgraden. Besonders günstige Beizergebnisse erhält man bei Verwendung äquimolar zusammengesetzter Natrium- und Ammoniumpersulfatlösungen mit einem Ausgangsgehalt von etwa 0,6 mol/l. Um trotz der mit fortschreitendem Persulfatverbrauch sinkenden Beizgeschwindigkeit annähernd gleiche Abtragungsraten bei den zu bearbeitenden Werkstücken zu ermöglichen, können entweder die Expositionszeiten verlängert werden oder die Beizgeschwindigkeit wird durch gleichzeitige Temperaturerhöhung auf dem erforderlichen Niveau gehalten. Die letztere Verfahrensweise ermöglicht höhere Raum-Zeit-Ausbeuten und der nachfolgende Kupfer-Rückgewinnungsprozeß kann unmittelbar im günstigen Temperaturbereich ablaufen.

Für den elektrochemischen Regenerationsprozeß hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Beizlösungen zusätzliche Mengen an Natrium- und/oder Ammoniumsulfat enthalten. Am Ende der anodischen Anreicherung mit Peroxodisulfat sollten immer noch ausreichende Sulfationenkonzentrationen vorliegen, um hohe Stromausbeuten zu erhalten. Zweckmäßig sollte bei der Peroxodisulfatbildung ein Konversionsgrad von 80%, bezogen auf das insgesamt anwesende Sulfatgemisch, nicht überschritten werden.

Die zur Regeneration der verbrauchten Beizlösung erfindungsgemäß durchzuführende kathodische und anschließende anodische Behandlung kann sowohl in den Kathoden- und Anodenräumen einer geteilten Elektrolysezelle, als auch in zwei nacheinander zu durchlaufenden Elektrolysezellen durchgeführt werden.

Die Kopplung einer ungeteilten Kupfer-Rückgewinnungszelle mit einer geteilten Zelle zur Peroxodisulfatelektrolyse nach einem weiteren Merkmal vorliegender Erfindung hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen. Dazu ist es zweckmäßig, in der Rückgewinnungszelle die aus der Kupferelektrolyse bekannten Bedingungen für eine möglichst glatte, feinkörnige kathodische Abscheidung des Kupfers einzuhalten. Insbesondere ist bei Stromdichten von 50 bis 200 A/m² und Temperaturen von 50°C zu arbeiten und dabei die Hauptmenge des Kupfers zur Abscheidung zu bringen. Auch die glatte Kupferabscheidung begünstigende Zusätze bekannter Inhibitoren, wie z. B. Gelantine, Leim, Thioharnstoff, Harnstoff u. a. können der zu regenerierenden Beizlösung zugesetzt werden. Anschließend wird die von der Hauptmenge des Kupfers und einem großen Teil der Persulfate befreite Beizlösung zunächst den Kathodenräumen der Persulfatzelle zugeführt, in denen die Abscheidung weiterer geringer Kupfermengen erfolgt und die Reduktion von Persulfaten weitergeführt wird. Im Gegensatz zur Kupfer-Rückgewinnungszelle wird hier kathodisch im Diffusionsstromgebiet bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung gearbeitet, wobei erfindungsgemäß Stromdichten von 500 bis 2000 A/m² einzuhalten sind.

Erfindungsgemäß wird dieses Kupfer durch periodisches Rückspülen mit erschöpften, noch restliches Persulfat enthaltenden Beizlösungen von der Kathode abgelöst. Auf diese Weise wird die Zelle regeneriert, ohne sie dabei öffnen und mechanisch vom Kupfer befreien zu müssen. Die zum Rückspülen verwendete, verarmte Beizlösung wird der Kupfer-Rückgewinnungszelle beim folgenden Zyklus wieder zugeführt. Damit gelingt es in einfacher Weise, auch diesen Kupferanteil in einer reinen und zur direkten Weiterverarbeitung geeigneten Form zurückzugewinnen.

Der nach Durchlaufen der Kupfer-Rückgewinnungszelle und der Kathodenräume der Zelle für die Peroxodisulfatelektrolyse von mindestens 60% des Kupfers befreite Elektrolyt wird anschließend zur anodischen Behandlung von Anodenräumen dieser Zellen zugeführt, es erfolgt Elektrolyse bei Stromdichten von 4000 bis 7000 A/m² und Temperaturen von 15–35°C. Dazu ist es erforderlich, die Zellen zu kühlen.

Dem Elektrolyten können vor Eintritt in den Anodenraum bekannte, bei der Peroxodisulfatelektrolyse übliche Polarisatoren, im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,5 g/l zugesetzt werden, wodurch die Stromausbeuten günstig beeinflusst werden.

Vorteilhaft können Thiocyanat, Chlorid, Harnstoff, Thioharnstoff, Cyanamid u. a. einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind solche Polarisatoren zu verwenden, die gleichzeitig als Inhibitoren für die Kupfer-Abscheidung

wirken, z. B. Thioharnstoff und Harnstoff. Um einerseits die für die Kupferabscheidung in der Rückgewinnungszelle genannten günstigsten Bedingungen einhalten zu können, andererseits den Elektroenergieverbrauch zu minimieren, kann erfindungsgemäß die Stromkapazität der Kupfer-Rückgewinnungszelle auf 50 bis 90% der Stromkapazität für die Persulfatelektrolyse reduziert werden. Das ist deshalb von Vorteil, weil die Stromausbeute der Kupferabscheidung größer als die der Persulfatbildung ist und ein Teil der Kupferabscheidung in die Persulfatzelle verlegt ist. Damit ist es möglich, sowohl die Anoden- als auch die Kathodenprozesse den jeweils erreichbaren unterschiedlichen Stromausbeuten optimal anzupassen. Besonders vorteilhaft können für das erfindungsgemäße Verfahren Zellen zur Peroxodisulfatelektrolyse nach DD-P 99548 verwendet werden, mit denen Stromausbeuten von 70–80% bei 4,2V Zellspannung erreicht werden können. Bei Kopplung mit einer technisch üblichen Kupfergewinnungszelle mit unlöslichen Anoden aus Blei mit ca. 70% der Stromkapazität der Persulfate (Zellspannung ca. 2,2V) ergibt sich ein spezifischer Elektroenergieverbrauch (Elektrolysegleichstrom) von 410 kWh bezogen auf 1 l zu regenerierende Beizlösung mit 1 mol/l Peroxodisulfat. Dagegen werden bei den bekannten Verfahren zur Regeneration von Ätzlösungen bei einer angegebenen mittleren Stromausbeute von ca. 30% und einer Zellspannung von 6,5V sowie einem Restgehalt von 0,3 mol/l Persulfat aus der vorangegangenen Ätzlösung 813 kWh/l benötigt. Es wird deutlich, daß bei der Verfahrensweise nach vorliegender Erfindung nur annähernd die Hälfte der Elektroenergie benötigt wird wie bei herkömmlichen Verfahren, obwohl erfindungsgemäß zunächst das restliche Persulfat zerstört werden muß.

Anhand des Fließbildes Fig. 1 soll der Gesamtablauf des Beiz- und Regenerierungsverfahrens in der Ausführungsform zweier getrennter Zellen zusammenfassend dargestellt werden.

Die Werkstücke werden bei den gewählten Expositionszeiten und Temperaturen in der Beizwanne 1 mit dem regenerierten Elektrolyten in Kontakt gebracht. Die erschöpfte Beizlösung wird in das Zwischengefäß 2 abgelassen und die Beizwanne 1 aus dem Zwischengefäß 3 erneut gefüllt. Aus dem Zwischengefäß 2 wird die erschöpfte Beizlösung mittels Dosierpumpe 4 zur elektrochemischen Regeneration zunächst in die Kupferrückgewinnungszelle 5 gefördert. Von dort gelangt die teilweise entkupferte Lösung in den Kathodenraum K der Zelle für die Peroxodisulfatelektrolyse 6, um von dort in den Anodenraum überzutreten. Bei Eintritt in den Anodenraum werden potentialerhöhende Zusätze aus dem Vorratsgefäß 7 zudosiert. Nach erfolgter anodischer Regeneration gelangt die regenerierte Beizlösung in das Zwischengefäß 3 zurück. Nach mehreren Zyklen wird die erschöpfte Beizlösung aus dem Zwischengefäß 2 mittels der Dosierpumpe 4 über die Umgehungsleitung 8 direkt den Kathodenräumen der Peroxodisulfatelektrolysezelle zugeführt, um im stromlosen Zustand das dort abgeschiedene Kupfer aufzulösen. Die Lösung gelangt dann in das Zwischengefäß 3, wird von dort über die Verbindungsleitung 9 direkt dem Zwischengefäß 2 zugeführt und der nächste Regenerationszyklus ist startbereit. Eingetretene Lösungsverluste werden periodisch durch Zuführung von Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 und Wasser über 10 ausgeglichen.

Der Beiz- und Regenerationsprozeß entsprechend den Merkmalen vorliegender Erfindung ist keinesfalls nur auf Werkstücke von reinem Kupfer beschränkt. In analoger Weise lassen sich auch solche aus Kupferlegierungen, z. B. Messing, behandeln. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß unedlere Metalle z. B. Zink, sich unter den Bedingungen der Kupferelektrolyse kathodisch nicht abscheiden. Es erfolgt eine Anreicherung im Elektrolyten, die sich auf die Qualität der behandelten Werkstücke nicht negativ auswirkt. Es ist deshalb durchaus möglich, über mehrere Zyklen die gleiche Beizlösung zu verwenden. Danach muß die gesamte Menge oder ein nach Durchlaufen der Kupferrückgewinnungszelle auszukreisender Anteil der erschöpften, mit Zinksulfat angereicherten Beizlösung nach bekannten Verfahren vom Zink befreit werden. Dazu kann beispielsweise das restliche Kupfer durch Zementation mit Zink entfernt und der Elektrolyt einer Zinklektrolyse zugeführt werden. Die von der Hauptmenge des Zinks befreite Lösung kann über die Anodenräume der Zelle für die Peroxodisulfatelektrolyse dem Prozeß wieder zugeführt werden. Auch das durch Zementation ausgefällte Kupferpulver kann nach Auflösen in der erschöpften Beizlösung dem Regenerationsprozeß zugeführt und in Form von Elektrolytkupfer rückgewonnen werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine teilweise erschöpfte Beizlösung, wie sie ausgehend von einem Peroxodisulfatgehalt von 0,6 mol/l während des Beizprozesses nach 50%iger Ausnutzung anfällt, wurde in folgender Zusammensetzung hergestellt:

Schwefelsäure	3,0 mol/l
Natriumperoxodisulfat	0,15 mol/l
Ammoniumperoxodisulfat	0,15 mol/l
Natriumsulfat	0,35 mol/l
Ammoniumsulfat	0,35 mol/l
Kupfersulfat	0,30 mol/l

Die jeweils neu eingesetzte Lösung wurde bei 30, 40 und 50°C mehrere Stunden temperiert und stündlich die Gehalte an Peroxodi- und Peroxomonosulfat durch Titration nach bekannten Methoden bestimmt. Die Anteile an Peroxomonosulfat am Gesamtpersulfatgehalt (Umsetzungsgrad) sind in Tabelle 1 in Abhängigkeit von der Zeit zusammengestellt.

Tabelle 1

Temperatur °C	Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Zeit (h)					
	0,5	1	2	3	4	6
30	0,06	0,12	0,19	0,25	0,34	0,47
40	0,14	0,25	0,40	0,53	0,63	0,83
50	0,31	0,49	0,77	0,87	0,91	—

Es wird deutlich, daß bei 50°C bereits nach einer -Stunde etwa die Hälfte des Persulfats als Peroxomonosulfat vorliegt. Bei 40°C

ist das nach ca. 3 Stunden, bei 30°C nach ca. 7 Stunden der Fall. Daraus geht hervor, daß selbst bei niedrigen Beiztemperaturen nach 24stündiger Standzeit des Bades sich der größte Teil des Peroxodisulfates zu Peroxomonosulfat umgesetzt hat.

Beispiel 2

In einer gestellten Zeit zur Peroxodisulfatelektrolyse mit Platinanoden und Kupferkathoden wurden je 250 ml erschöpfter Beizlösungen anodisch behandelt (2 Stunden, 4,8 A, 6000 A/m², 25°C). Als Polarisatoren wurden zu Beginn der Elektrolyse jeweils 0,2 g/l Ammoniumthiocyanat und 0,1 g/l Salzsäure zugesetzt. Als Katholyt wurde 3 molare Schwefelsäure verwendet. Die Anolytlösungen hatten folgende Zusammensetzungen:

		A	B	C
Schwefelsäure	mol/l	3,0	3,0	3,0
Sulfate (Na ⁺ ; NH ₄ ⁺)	mol/l	1,0	0,8	1,0
Persulfate (Na ⁺ ; NH ₄ ⁺)	mol/l	-	0,2	-
Kupfersulfat	mol/l	0,2	0,2	0,2
Zinksulfat	mol/l	-	-	0,3

Lösung A entspricht einer durch kathodische Behandlung nach den Merkmalen der Erfindung von restlichen Persulfaten befreiten Beizlösung, die aber noch einen Restgehalt von 0,2 mol/l Kupfer besitzt. Im Vergleich dazu enthält Lösung B noch 0,2 mol/l unverbrauchtes Persulfat, davon 0,15 mol/l als Peroxomonosulfat vorliegend. Lösung C entspricht der Lösung A, enthält aber zusätzlich 0,3 mol/l Zinksulfat, wie das beim Beizen von Messing der Fall ist.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

		A	B	C
Persulfatgehalt nach Elektrolyse	mol/l	0,61	0,41	0,55
Zuwachs an Persulfat	mol/l	0,61	0,21	0,55
Stromausbeute	%	85,1	29,3	76,8

Daraus geht hervor, daß gegenüber der Vergleichslösung B bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise größere Persulfatgehalte und erheblich höhere Stromausbeuten erhalten werden.

Bei Lösung B wirkt die anwesende Peroxomonoschwefelsäure stark ausbeutemindernd. Es wird auch deutlich, daß nicht vollständig abgeschiedenes Kupfer (0,2 mol/l = ca. 40% der Ausgangsmenge) keinen negativen Einfluß auf die Stromausbeute hat. Auch bei zusätzlicher Anwesenheit von Zinksulfat werden noch ausreichend hohe Stromausbeuten erhalten.

Beispiel 3

Es wurden Beizlösungen unterschiedlichen Erschöpfungsgrades, wie sie unter Verwendung einer 0,1 mol/l Peroxodisulfat, 0,25 mol/l überschüssiges Sulfat und 3 mol/l Schwefelsäure enthaltenden Ausgangslösung entstehen, hergestellt. Dabei wurden sowohl Peroxodisulfate bzw. Sulfate des Natriums oder Ammoniums, als auch äquimolare Mischungen beider verwendet. Nach 48stündigem Stehen bei Raumtemperatur (23°C ± 1°C) wurde überprüft, ob sich Bodenkörper gebildet hatten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Ausnutzungsgrad	Elektrolytzusammensetzung in mol/l						Kristallisationsercheinungen
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	
0,40	0,60	-	0,65	-	0,40	3,0	mittel
0,40	0,30	0,30	0,325	0,325	0,40	3,0	wenig
0,40	-	0,60	-	0,65	0,40	3,0	wenig
0,35	0,65	-	0,6	-	0,35	3,0	wenig
0,35	0,325	0,325	0,3	0,3	0,35	3,0	keine
0,35	-	0,65	-	0,6	0,35	3,0	sehr wenig
0,30	0,70	-	0,55	-	0,30	3,0	sehr wenig
0,30	0,35	0,35	0,275	0,275	0,30	3,0	keine
0,30	-	0,70	-	0,55	0,30	3,0	sehr wenig

Es wird deutlich, daß mit äquimolar zusammengesetzten Mischungen höhere Ausnutzungsgrade der Peroxodisulfate erreicht werden, ohne das Überstättigung eintritt.

Beispiel 4

Es wurden Beizlösungen unterschiedlichen Erschöpfungsgrades, wie sie unter Verwendung verschiedener Peroxodisulfat-Ausgangskonzentrationen mit jeweils 25%igem Überschuß an Sulfaten sowie einem Gehalt von 3 mol/l Schwefelsäure anfallen, hergestellt.

In allen Fällen wurde ein äquimolares Gemisch von Ammonium- und Natriumperoxodisulfaten bzw. -sulfat verwendet. Es wurden die Ausnutzungsgrade des Persulfats ermittelt, bei deren Überschreitung nach 48 h bei 25°C gerade eine beginnende Kristallisation festgestellt wurde. Die so bestimmten Grenzkonzentrationen bzw. die Ausnutzungsgrade bei Raumtemperaturen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Ausgangskonz. an Peroxodisulfat mol/l	Grenzkonzentration für Kristallisation		Ausnutzungsgrad	
	S ₂ O ₈ ²⁻ mol/l	Cu ²⁺ mol/l	maximal	nutzbar
1,0	0,65	0,35	0,35	0,35
0,9	0,54	0,36	0,40	0,40
0,8	0,42	0,38	0,475	0,475
0,7	0,30	0,40	0,57	0,57
0,6	0,16	0,44	0,73	0,73
0,5	0	0,5	1,0	0,70
0,4	0	0,5	1,0	0,63
0,3	0	0,5	1,0	0,50

Es wird deutlich, daß der durch die Löslichkeit gegebene maximale Ausnutzungsgrad mit sinkender Persulfat-Ausgangskonzentration stark zunimmt. Bei einer Ausgangskonzentration $\leq 0,5$ mol/l tritt keine Kristallbildung mehr ein, jedoch wird dann der nutzbare Ausnutzungsgrad durch die erreichbare Ätzzgeschwindigkeit begrenzt. Der sich auf eine Mindest-Grenzkonzentration von 0,15 mol/l Peroxodisulfat beziehende nutzbare Ausnutzungsgrad durchläuft bei der erfindungsgemäß bevorzugten Peroxodisulfatkonzentrationen von 0,6 mol/l ein Maximum.

Beispiel 5

Je eine Rohrprobe aus Kupfer mit den Abmessungen $12 \times 1 \times 125$ (Oberfläche $8,63 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$) wurden nach erfolgter Entfettung, dem Warm- und Kaltspülen, jeweils 10 min bei 25°C sowohl mit 250 ml frisch regenerierter, als auch mit 250 ml unterschiedlich verbrauchten Beizlösungen in Kontakt gebracht. Alle Elektrolytkonzentrationen beziehen sich auf eine Ausgangslösung, die 0,6 mol/l Peroxodisulfat, 0,15 mol/l überschüssiges Sulfat (beides in äquimolarem Gemisch von NH₄- und Na-Salzen) und 3 mol/l Schwefelsäure enthält. Nach erfolgtem Beizen wurde die Zunahme des Kupfergehaltes der Lösung und daraus die Abtragungsraten in mol/l Cu als Maß für die Beizgeschwindigkeit ermittelt. Es wurden die in Tabelle 4 zusammengefaßten Werte erhalten.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Beizlösung mol/l				Ausnutzungsgrad des Persulfates	Cu mol/l	Abtra- gungsrate an Cu mol/ m ²
Persulfat	Sulfat	CuSO ₄	H ₂ SO ₄			
0,6	0,15	0,0	0,3	0,000	0,0167	0,484
0,5	0,25	0,1	3,0	0,167	0,0129	0,374
0,4	0,35	0,2	3,0	0,333	0,0116	0,336
0,3	0,45	0,3	3,0	0,500	0,0099	0,287
0,2	0,55	0,4	3,0	0,667	0,0065	0,189
0,15	0,65	0,45	3,0	0,750	0,0038	0,110

Bei Verwendung der Beizlösung mit 0,15 mol/l Persulfat war erwartungsgemäß beginnende Kristallbildung zu beobachten. Alle anderen Lösungen blieben klar.

Beispiel 6

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Beizgeschwindigkeit wurde unter den gleichen Bedingungen des Beispiels 5 mit einer noch 0,3 mol/l Peroxodisulfat enthaltenden, zu 50% ausgenutzten Beizlösung bei verschiedenen Temperaturen gebeizt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

mittlere Beiztemperatur °C	Cu mol/l	Abtrags- rate an Cu mol/m ²
21,0	0,0078	0,226
27,8	0,0097	0,281
32,5	0,0121	0,351
38,8	0,0153	0,444
45,0	0,0191	0,554

Die Auswertung ergab, daß durch Temperaturerhöhung von 20 auf 50°C eine auf etwa das 3fache erhöhte Beizgeschwindigkeit erreicht wird. Da andererseits nach den Ergebnissen des Beispiels 5 die Beizgeschwindigkeit bei einem auf 80% ansteigenden Ausnutzungsgrad auf etwa ein Drittel zurückgeht, läßt sich dieser Geschwindigkeitsabfall durch entsprechende Temperaturerhöhung annähernd ausgleichen.

Beispiel 7

Die Beize und die elektrochemische Regeneration der Beizlösung wurden in einer technischen Anlage, analog dem in Fig. I dargestellten Fließbild, durchgeführt. Als Kupferrückgewinnungszelle diente eine technisch gebräuchliche Konstruktion mit Kupferkathoden und Bleianoden in monopolarer Schaltung. Es wurden 4 nacheinander vom Elektrolyten durchflossene Einzelzellen mit 7 Elektrodenpaare und einer Elektrodenfläche von $5,6\text{m}^2$ je Zelle verwendet. Als Zelle für die Peroxodisulfatelektrolyse diente ein Filterpressenelektrolyseur vom Typ EZ II nach DD-P 99548 mit 6 bipolaren Zellen mit Pt-Ta-Streifenelektroden und Kathoden aus imprägniertem Graphit.

Es wurden zunächst die Kathodenräume, dann die Anodenräume nacheinander vom Elektrolyten durchlaufen. Die Stromkapazität der Kupferrückgewinnungszelle lag mit $4 \times 600\text{ A}$ bei 2400 A , die der Persulfatzelle mit $6 \times 600\text{ A}$ bei 3600 A . Die kathodische Stromdichte an der Rückgewinnungszelle betrug 107 A/m^2 und die der Peroxodisulfatzelle 1200 A/m^2 . Die anodische Stromdichte an den Platinelektroden lag bei 5400 A/m^2 .

Es wurde eine Beizlösung mit einer Ausgangskonzentration von $0,6\text{ mol/l}$ und einem Restgehalt an Kupfer von $0,03\text{ mol/l}$ eingesetzt und bis zu einem Restgehalt von $0,2\text{ mol/l}$ Persulfat und $0,43\text{ mol/l}$ CuSO_4 bei 45°C zur Beize verwendet. Die erschöpfte Beizlösung wurde mit einer Dosiergeschwindigkeit von 89 l/h durch die Zellen gefördert. Damit wurde beim aus der Peroxodisulfatzelle austretenden Anolyten gerade die Ausgangskonzentration von ca. $0,6\text{ mol/l}$ Peroxodisulfat und ca. $0,43\text{ mol/l}$ CuSO_4 erreicht. Daraus ergibt sich eine mittlere Stromausbeute der Peroxodisulfatbildung von $79,5\%$. Gleichzeitig wurden 76% des Kupfers in Form von Elektrolytkupfer in der Rückgewinnungszelle und 17% in der Persulfatzelle abgeschieden, also insgesamt 93% des vorhandenen Kupfers.

Da die Zellspannung der Kupferrückgewinnungszelle bei $2,1\text{ V}$, die der Persulfatzelle bei $4,2\text{ V}$ lag, ergibt sich ein Elektroenergieverbrauch von stündlich $20,14\text{ kWh}$. Bezogen auf das anodisch neu gebildete Peroxodisulfat von $0,4\text{ mol/l}$ resultiert daraus ein spezifischer Elektroenergieverbrauch von $2,48\text{ kWh/kg}$.

Die Regenerierung der Kathoden der Persulfatzelle erfolgte nach mehreren Zyklen durch Rückspülen mit erschöpfter Elektrolytlösung.

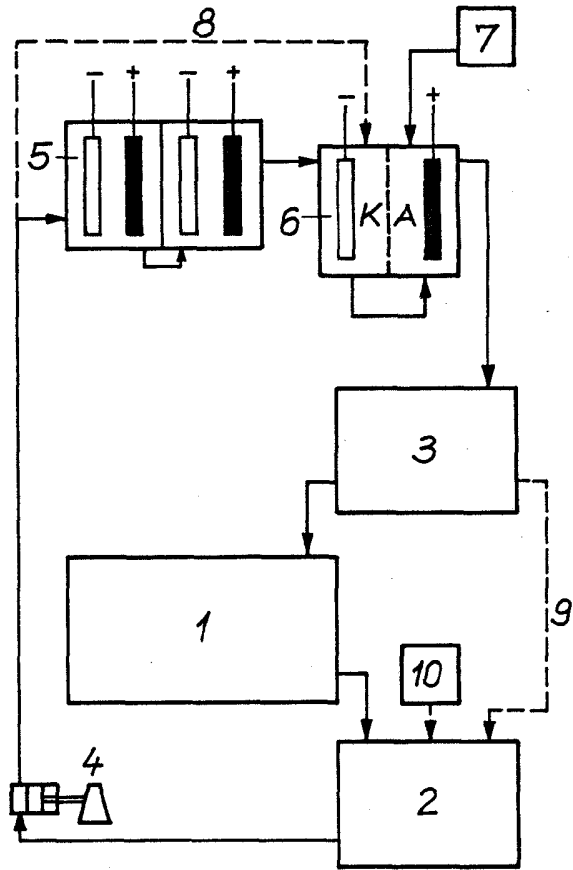


Fig. I