



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 91/02
B 01 J 39/04
B 01 J 45/00
C 23 C 3/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

630 057

⑳ Gesuchsnummer: 8207/77

㉔ Anmeldungsdatum: 04.07.1977

㉓ Priorität(en): 09.07.1976 US 703969

㉒ Patent erteilt: 28.05.1982

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 28.05.1982

㉑ Inhaber:
Kollmorgen Technologies Corporation,
Hartford/CT (US)

㉒ Erfinder:
Rudolph J. Zeblicky, Hauppauge/NY (US)

㉓ Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkanolaminkomplexbildnern und Alkanolaminschwermetallkomplexen aus Lösungen.

⑤⑦ Alkanolkomplexbildner und damit komplexierte Schwermetalle lassen sich aus Lösungen wiedergewinnen, indem man zunächst das pH der Lösung auf einen Wert einstellt, der das Abtrennen dieser Verbindungen durch Ionenaustauscher erlaubt. Diese Lösung wird sodann mit einem Ionenaustauscher in Kontakt gebracht und die von Komplexbildnern und komplexierten Schwermetallen befreite Lösung aus dem Ionenaustauscher entfernt. Schliesslich wird der Ionenaustauscher regeneriert, wobei der daraus entfernte Komplexbildner und das komplexierte Schwermetall wieder in die Lösung zurückgeführt werden können.

Das Verfahren eignet sich z.B. zur Aufbereitung von stromlos metallabscheidenden Bädern, Ätzlösungen, galvanischen Bädern und Metallreinigungsbädern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkanolamin-komplexbildnern und Alkanolaminschwermetallkomplexen aus Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass nach folgenden Verfahrensschritten vorgegangen wird:

(A) Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf einen Wert, der das Abtrennen von Alkanolaminkomplexbildnern und Alkanolaminschwermetallkomplexen durch Ionenaustauscher erlaubt;

(B) die auf den richtigen pH-Wert eingestellte Lösung nach (A) mit einem Ionenaustauscher in Kontakt bringen;

(C) Entfernen der von Komplexbildnern und komplexgebundenen Schwermetallen befreiten Lösung aus dem Ionenaustauscher; und

(D) Regenerieren des Ionenaustauschers.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert auf einen Wert unter 11, vorzugsweise auf einen Wert zwischen 3 und 7,5 eingestellt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Dichte der gemäss Verfahrensschritt (A) zu behandelnden Badlösung nicht grösser als 1,075 ist.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkanolaminkomplexbildner aus der Gruppe von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-äthylendiamin, Triäthanolamin, Äthylendinitril, Tetraäthanol, Nitrito-tri-2-propanol, Tetrahydroxyäthyläthylendiamin, Monohydroxyäthyltrihydroxypropyläthylendiamin oder Gemischen von diesen ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwermetalle aus der Gruppe bestehend aus Kupfer, Nickel, Kobalt und Legierungen davon ausgewählt sind.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionenaustauschmedium ein Kationenaustauschharz mit chelatbildender Eigenschaft verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die auf einen entsprechenden pH-Wert eingestellte Badlösung nacheinander mit einem Kationen- und einem Anionenaustauschharz mit chelatbildender Eigenschaft in Kontakt gebracht wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kationenaustauschharz ein Polystyrenharz mit $-SO_3^-$ -ionischen Gruppen ist.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die im Ionenaustauschmedium gebundenen Schwermetallkomplexe und Komplexbildner aus diesem wieder entfernt werden, z.B. durch Behandlung mit der Badlösung oder einer anderen alkalischen Lösung.

10. Verfahren nach Patentanspruch 1 zum Abtrennen von bei der stromlos Metall abscheidenden Badarbeit anfallenden Abfallprodukten aus einer Alkanolaminkomplexbildner und Alkanolaminschwermetallkomplexe enthaltenden Badlösung, dadurch gekennzeichnet, dass anschliessend an die Verfahrensschritte (A) bis (C) im Verfahrensschritt (D) der Komplexbildner und der Schwermetallkomplex aus dem Ionenaustauscher entfernt und in ein stromlos Metall abscheidendes Bad rückgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von verbrauchten Lösungen, die als Komplexbildner Alkanolamine sowie Schwermetall/Alkanolaminkomplexe enthalten, wie diese beispielsweise in der Produktion gedruckter Schaltungen anfallen.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Behandlung von verbrauchten, Alkanolamine und

Alkanolamin/Schwermetallkomplexe enthaltenden Lösungen mittels geeigneter Ionenaustauscher, indem diese Lösungen einer derartigen Vorbehandlung unterzogen werden, dass die Alkanolamine sowie deren Schwermetallkomplexe durch Ionenaustauscher extrahierbar gemacht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkanolaminkomplexbildnern und Alkanolaminschwermetallionkomplexen aus Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass nach folgenden Verfahrensschritten vorgegangen wird:

(A) Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf einen Wert, der das Abtrennen von Alkanolaminkomplexbildnern und Alkanolamin-Schwermetallkomplexen durch Ionenaustauscher erlaubt;

(B) die auf den richtigen pH-Wert eingestellte Lösung nach (A) mit einem Ionenaustauscher in Kontakt bringen;

(C) Entfernen der von Komplexbildnern und komplexgebundenen Schwermetallen befreiten Lösung aus dem Ionenaustauscher; und

(D) Regenerieren des Ionenaustauschers.

Dieses Verfahren ermöglicht es, alkanolaminhaltige Lösungen, wie sie nach Metallreinigungsvorgängen, nach dem Gebrauch von Galvanisierungsbädern und als Ätzlösungen und ähnlichem anfallen, von den Zusätzen an Alkanolaminen sowie Alkanolaminschwermetallkomplexen zu befreien und damit gleichzeitig diese Lösungen umweltfreundlich zu machen und die Wiederverwendung der Komplexbildner zu ermöglichen.

Ferner ermöglicht das vorliegende Verfahren bei Verwendung alkanolaminhaltiger Lösungen als Badlösungen für die stromlose Metallabscheidung, die beim Badgebrauch entstehenden Nebenprodukte, wie Alkalimetallsalze, beispielsweise Natriumformiat, Natriumsulfat und ähnliche, von den Alkanolaminkomplexbildnern und den Alkanolaminschwermetallkomplexen zu trennen und anschliessend die abgetrennten Alkanolaminkomplexbildner und Alkanolaminschwermetallkomplexe der Badflüssigkeit wieder zuzusetzen.

Die Erfindung ermöglicht weiterhin ein Verfahren vorzusehen, nach welchem bei fortlaufendem ungestörten Badbetrieb die Schwermetalle und Komplexbildner eines stromlos Metall abscheidenden Bades nicht dem Abwasser als umweltschädliche Stoffe zugeführt werden. Ausserdem wird ermöglicht, aus der Badflüssigkeit stromlos arbeitender Bäder die Schwermetalle und die Komplexbildner wiederzugewinnen und diese dem stromlos Metall abscheidenden Bad wieder zuzusetzen, oder ein Konzentrat herzustellen und dieses für künftige Badflüssigkeiten aufzubewahren.

Komplexbildner werden weitverbreitet in technischen Lösungen, beispielsweise in Reinigungsflüssigkeiten, Metallätzbädern und stromlos arbeitenden Metallisierungsbädern sowie in Galvanisierungsbädern verwendet, um mit den Metallen Komplexverbindungen oder Chelate zu bilden.

Zur besseren Verständlichmachung der Erfindung soll diese in erster Linie am Beispiel der stromlosen Metallisierung beschrieben werden. Ganz allgemein haben stromlos Metall abscheidende Bäder die folgende Zusammensetzung:

Neben dem wasserlöslichen Salz des abzuscheidenden Metalls enthalten sie ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und einen Zusatz zur Einstellung des pH-Wertes sowie im allgemeinen einen Benetzer; daneben enthalten sie noch spezielle Zusätze, um die Badarbeit sowie den Metalniederschlag in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Es ist allgemein bekannt, dass die Lebensdauer des Bades verlängert und die Badarbeit konstant gehalten werden können, wenn die während des Badbetriebes verbrauchten Substanzen dem Bad in entsprechender Menge wieder zugesetzt werden. Daneben sollte aber berücksichtigt werden, dass durch die Badarbeit Nebenprodukte, wie z.B. Alkalimetallsalze, ge-

bildet werden, die in grösseren Konzentrationen die Badarbeit stören. Beispielsweise können derartige Nebenprodukte die physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Metallniederschlags beeinflussen und weiterhin erschweren höhere Konzentrationen von Alkalimetallsalzen die Erhaltung der Badstabilität.

So können grössere Konzentrationen von Nebenprodukten bewirken, dass das Bad entweder vollständig erneuert werden muss, oder es müssen entscheidende Eingriffe vorgenommen werden, die eine Verbesserung der Badarbeit und der Badstabilität bewirken. Beispielsweise kann durch Wasserzugabe oder durch Zugabe verdünnter Lösungen der Badkomponenten eine Konzentrationsverringerung der Nebenprodukte erreicht werden. Andererseits wird durch derartige Zugaben eine Vergrösserung des Badvolumens dahingehend bewirkt, dass ein Teil des Bades vernichtet werden muss.

Durch die genannten Verfahren ist es also nicht möglich, die als Badbestandteile verwendeten Chemikalien vollständig auszunutzen. Ob das Bad vollständig ersetzt wird, oder ob nur das durch Verdünnen bewirkte zusätzliche Badvolumen verlorengeht, jedesmal werden mit dem Bad noch unausgenutzte Chemikalien dem Abwasser zugeführt. So werden beispielsweise bei einem stromlos arbeitenden Kupferbad zwischen 5 und 50% des als Kupfersalz vorhandenen Kupfers nicht als Metall abgeschieden. Weiterhin gehen die im Bad vorhandenen Komplexbildner mit der unbrauchbar gewordenen Badlösung 100%ig verloren, da diese Komplexbildner nicht verbraucht werden, sondern nur Zwischenprodukte darstellen.

Da sowohl die Metallsalze als auch die Komplexbildner teure Chemikalien sind, sollten diese möglichst nicht verlorengehen, sondern wiedergewonnen und in neuen Bädern weiter verwendet werden. Weiterhin reichen die üblichen Abwasseraufbereitungsmethoden nicht zur Behandlung von Schwermetallkomplexen im Abwasser aus, was darauf beruht, dass die allgemein bekannten Verfahren zur Abwasserbehandlung durch Einstellen des pH-Wertes die Schwermetalle zum Ausfallen bringen und die entstehenden Salze dann abfiltriert werden können. Schwermetallkomplexe aber bleiben beim vorliegenden Verfahren in Lösung.

Selbstverständlich treten die gleichen Schwierigkeiten bei der Abwasseraufbereitung aller Lösungen auf, die Komplexbildner und komplexgebundene Metalle enthalten. Solche sind beispielsweise, wie schon zuvor erwähnt, Ätzlösungen, galvanische Bäder und Metallreinigungsbäder. Für derartige Lösungen ist es deshalb ausserordentlich wünschenswert, die Schwermetallkomplexe sowie die Komplexbildner vor der allgemeinen Abwasseraufbereitung aus den Lösungen zu entfernen.

Durch die vorliegende Erfindung wurde ein Verfahren gefunden, das einerseits die in stromlos arbeitenden Bädern gebildeten Nebenprodukte zu beseitigen, und andererseits auch die Komplexbildner und die komplexierten Schwermetalle aus der Badlösung zu entfernen vermag. Genauer gesagt wurde überraschenderweise festgestellt, dass Alkanolaminkomplexbildner und alkanolaminkomplexierte Schwermetalle nach richtiger Einstellung des pH-Wertes durch Ionenaustauscher aus der Lösung entfernt werden können. Dies ist deshalb überraschend, weil andere Komplexbildner auf diesem Wege nicht abzutrennen sind, oder jedenfalls nicht in nennenswerten Mengen.

So konnte aufgrund der vorliegenden Erfindung ein Verfahren entwickelt werden, durch welches es gelingt, die Alkanolaminkomplexbildner sowie die mit diesen gebildeten Schwermetallkomplexe aus der Badlösung zu entfernen.

Nach einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wurde ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, im kontinuierlichen Badbetrieb die Alkanolaminkomplexbild-

ner sowie die Schwermetallalkanolaminkomplexe von den Nebenprodukten abzutrennen und sie in brauchbarer Form wieder dem Bad zuzusetzen.

In einer Ausführungsform der Erfindung, wie sie beispielsweise in stromlos arbeitenden Bädern Anwendung findet, wird die Badlösung von Alkanolaminkomplexbildnern und alkanolaminkomplexierten Schwermetallen befreit. Hierzu wird folgendermassen vorgegangen:

A - Einstellen des pH-Wertes so, dass die Alkanolaminkomplexbildner sowie die komplexierten Alkanolaminschwermetallsalze mittels eines Ionenaustauschers extrahierbar sind;

B - die so eingestellte Lösung wird mit einem Ionenaustauscher in Kontakt gebracht, der in der Lage ist, die Alkanolaminkomplexbildner sowie die Schwermetallalkanolaminkomplexe zu extrahieren;

C - Abtrennen der Badflüssigkeit, die die durch den Gebrauch entstandenen Nebenprodukte enthält und in der praktisch keine Schwermetallkomplexe oder Komplexbildner mehr vorhanden sind;

D - Entfernen des Komplexbildners und der Schwermetallkomplexe aus dem Ionenaustauscher;

E - Rückführen der Schwermetallkomplexe und der Komplexbildner in ein stromlos Metall abscheidendes Bad.

In Verfahrensschritt A wird der pH-Wert der Lösung mit Vorteil auf unter 11 eingestellt, vorzugsweise auf zwischen 3 und 7,5. Da Bäder mit Alkanolaminkomplexbildnern in der Regel bei einem pH zwischen 11 und 14 betrieben werden, ist zur Einstellung des pH-Wertes ein Säurezusatz erforderlich. Die optimale pH-Einstellung ist weitgehend von den Bad-eigenschaften abhängig; beispielsweise spielen hierfür die Metalle und die Komplexbildner sowie die übrigen Badbestandteile eine Rolle.

Durch die richtige Einstellung des pH-Wertes ist es möglich, mittels eines geeigneten Ionenaustauschers die Alkanolaminkomplexbildner sowie deren Schwermetallkomplexe aus der Badlösung zu extrahieren; bei dem pH des Metall abscheidenden Bades ist eine solche Extraktion nicht möglich. Dies ist umso überraschender, als mit anderen, für gleiche Zwecke verwendeten Komplexbildnern eine Extraktion auch bei entsprechender pH-Wert-Einstellung durch Ionenaustauscher nicht möglich ist. Beispielsweise ist eine solche Extraktion nicht möglich bei den häufig verwendeten Komplexbildnern wie Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diäthylentriaminpentaessigsäure (DPTA), N-Hydroxyäthylendiamintriessigsäure (HEDTA), und dergleichen. Stellt man Lösungen, die derartige Komplexbildner enthalten, beispielsweise auf einen pH von 5 ein und bringt sie mit einem Ionenaustauscher in Kontakt, so werden durch diesen keine nennenswerten Mengen des Komplexbildners oder seiner Schwermetallverbindungen ausgeschieden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist vorzugsweise für Badlösungen geeignet, deren Alkalimetallkonzentration nicht über 1,5 molar liegt, was einer spezifischen Dichte von unter 1,075 entspricht. Bei grösseren Dichten sind die Ergebnisse des Ionenaustauschprozesses in der Regel unbefriedigend und es ist ratsam, durch Verdünnen der Lösung eine Dichte von unter 1,075 zu erzielen und das erfindungsgemässe Verfahren unter diesen Bedingungen anzuwenden.

Als Ionenaustauscher gemäss Schritt B eignen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren Kationenaustauschharze, Ionenaustauschharze, die Chelate bilden, und flüssige Ionenaustauscher. Als besonders geeignet zur Durchführung des Verfahrens haben sich Polystyrolharze mit einer ionischen SO_3^- -Gruppe sowie Karboxyl austauschharze mit chelatbildenden Eigenschaften erwiesen. Nach der Behandlung mit dem Ionenaustauschmedium gemäss Verfahrensschritt B enthält die Lösung im allgemeinen noch eine Anzahl von Nebenpro-

dukten wie beispielsweise Formiate, Sulfate, Chloride und ähnliche, ist aber weitgehend frei von Alkanolaminkomplexbildnern und alkanolaminkomplexierten Schwermetallen, die im Ionenaustauscher zurückbleiben.

Die Entfernung der Schwermetallkomplexe und der Komplexbildner aus dem Ionenaustauscher kann vorteilhafterweise durchgeführt werden, indem man beispielsweise der Lösung Alkalihydroxyd zusetzt; dieses sollte keine salzbildenden Anionen wie Sulfate, Chloride oder Formiate enthalten da diese, wenn der Komplexbildner oder die Schwermetallkomplexe in die Badlösung zurückgeführt werden, die Konzentration der unerwünschten Nebenprodukte erhöhen würden. Der Komplexbildner und die Schwermetallkomplexe können auch getrennt zurückgewonnen werden. Hierfür eignen sich besonders die chelatbildenden Ionenaustauscher. Sollen beide gemeinsam aus dem Austauschmedium entfernt werden, so kann dieses entweder mit einer alkalischen Lösung mit einem pH-Wert von über 10 oder mit einer starken Säure oder mit einer Natriumsalzlösung behandelt werden. Aus der hierbei entstehenden Lösung können die Schwermetalle von den Schwermetallkomplexen durch starke Reduktionsmittel, wie z.B. Natriumborhydrid, getrennt werden, indem sie zu Metall reduziert werden, welches dann als Präzipitat ausfällt. Anschliessend kann der Komplexbildner wiedergewonnen werden, indem der pH-Wert auf zwischen 3 und 7,5 eingestellt wird und die Lösung durch ein Kationenaustauschharz gegeben wird, um nachträglich durch Waschen mit alkalischen Lösungen den Komplexbildner wieder vom Austauscher zu trennen und zurückzugewinnen.

Das stromlos Metall abscheidende Bad wird vorzugsweise einen oder mehrere Alkanolaminkomplexbildner enthalten, und zwar bevorzugt aus der Gruppe der N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)äthylendiamin, hierin nachfolgend als THPED bezeichnet, oder Triäthanolamin, Äthylendinitrilotetraäthanol, Nitrilo-tri-2-propanol, Tetrahydroxyäthyläthylendiamin, Monohydroxyäthyl-trihydroxypropyl-äthylendiamin, oder Gemische von diesen; vorzugsweise wird THPED verwendet.

Das stromlos Metall abscheidende Bad wird weiterhin im allgemeinen ein Schwermetall oder eine Metallegierung, beispielsweise Kupfer, Kobalt, Nickel, Chrom, Eisen, Cadmium oder Gold, oder Legierungen davon enthalten.

Der Komplexbildner wird vorzugsweise in grossem molaren Überschuss in bezug auf das im Bad vorhandene Metall verwendet, und zwar kann das Molverhältnis zwischen 1:1 bis 1:20 betragen.

Weitere Badbestandteile sind im allgemeinen ein Reduktionsmittel, vorzugsweise eine wässrige Lösung von Formaldehyd, oder auch von Borhydrid und Aminoboran; kleine Mengen stabilisierender Verbindungen; Natriumhydroxid oder ein anderes Alkalimetallhydroxyd zum Einstellen des pH-Wertes zwischen 11 und 13,5 oder 14; sowie ein Benetzer in einer geringen Menge zwischen 0,001 bis 1% der Badflüssigkeit, der auch bei hohem pH stabil ist. Zur Verbesserung des entstehenden Metallniederschlags und der Badstabilität können in kleinen Mengen noch andere Metalle wie Nickel, Zinn, Vanadium, Antimon, Arsen und Molybdän zugesetzt werden.

Das beschriebene Verfahren ist für eine grosse Zahl von Schwermetallalkanolaminkomplexen sowie für eine grosse Zahl von Lösungen wie Metallreinigungs-, Ätz- und Metallisierungslösungen anwendbar.

Die Erfindung soll weiterhin durch die nachfolgenden Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

60 Liter einer Lösung für ein stromlos Kupfer abscheiden des Bad werden folgendermassen hergestellt:

CuSO ₄ · 5H ₂ O	10 g/l
THPED®	17 ml/l
Formaldehyd (37% Lösung)	15 ml/l
NaCN	30 mg/l
Netzmittel®	1 mg/l

Wasser zum Auffüllen auf 60 Liter und NaOH zur Einstellung des pH Wertes auf 12,8

® «Quadrol» (Handelsname, erhältlich von der Firma BASF)

®® «Pluronic P-85» (Handelsname, erhältlich von der Firma BASF)

Das Bad hat eine Ausgangsdichte von 1,030. Die Betriebstemperatur wurde auf 28°C eingestellt; die Badumlaufigeschwindigkeit betrug 8 × 60 Liter pro Stunde, wobei das Bad gleichzeitig filtriert wurde. Die Abscheidungsfläche betrug 250 cm² pro Liter Badflüssigkeit; die Badflüssigkeit wurde laufend analysiert und die notwendigen Zusätze zur Aufrechterhaltung der Badkonzentration zugegeben. Während der Badarbeit stieg die Dichte auf 1,071 an, was auf die Bildung von Nebenprodukten wie Natriumsulfat zurückzuführen ist. Zu diesem Zeitpunkt wurde begonnen, aus dem Bad pro Stunde 1,7 Liter abzupumpen und der pH-Wert dieser abgepumpten Badflüssigkeit wurde durch Zugabe von Schwefelsäure auf 5-6 gebracht.

Die so eingestellte Lösung wurde durch zwei Ionenaustauschersäulen gegeben, von denen jede 127 cm lang war, einen Durchmesser von 11 cm hatte und 5,6 Liter eines Polystyrolkationenaustauschharzes mit funktionellen SO₃⁺-Gruppen (Handelsname «AMBERLITE IR-120 PLUS», Röhm & Haas) enthielt. Der bei weitem überwiegende Teil des Kupfer-THPED-Komplexes sowie des freien THPED, welches ursprünglich in der Badflüssigkeit war, wurde in der ersten Ionenaustauschersäule aufgefangen. Der Vorgang wurde so lange fortgesetzt, bis die erste Austauschersäule mit Kupfer gesättigt war, was nach 10 Stunden der Fall war; in dieser Zeit wurden 17 Liter Badflüssigkeit behandelt.

Nach Durchlaufen der Ionenaustauscher enthielt die Flüssigkeit im wesentlichen Natriumsulfat und -formiat sowie kleine Mengen anderer Abfallprodukte, aber nur noch Spuren von Kupfer und THPED. Diese restlichen Mengen an Kupfer und THPED wurden in einer Austauschersäule, die ein Carbonsäureaustauschharz («AMBERLITE XE-318», Röhm & Haas) enthielt, welches zusätzlich eine chelatbildende Funktion besitzt, zurückgehalten.

Gleichzeitig mit dem Abpumpvorgang wurden der Badflüssigkeit im Betrieb pro Stunde 0,9 Liter einer Kupfer, THPED und NaOH enthaltenden Lösung zugesetzt, und zwar in der Weise, dass durch eine mit Kupfer und THPED beladene Austauschersäule, die 5,6 Liter des schon erwähnten Austauschmediums «AMBERLITE IR-120» enthielt, eine 5%ige NaOH-Lösung gepumpt wurde, entsprechend einem Zusatz von 9 Litern in 10 Stunden. Die Differenz abgepumpter und zugesetzter Badflüssigkeit von 8 Litern wurde durch Zusätze wässriger Lösungen der übrigen Badkomponenten ausgeglichen.

Der Vorgang wurde wiederholt, indem nach einer Spülung mit Wasser die erste Säule durch die zweite Säule, die zweite durch die vierte und die vierte durch die erste Säule ersetzt wurden.

Die dritte Säule wurde regelmässig aufgearbeitet, indem sie mit einer Natriumhydroxidlösung und anschliessend mit der dem Kupferbad wieder zuzuführenden Lösung und zusätzlich noch mit einer 5%igen Schwefelsäurelösung behandelt wurde.

Auf diese Weise wurden die Abfallprodukte der Badarbeit kontinuierlich entfernt, die Badarbeitsbedingungen wurden konstant gehalten, wodurch gleichmässige Abscheidungsprodukte erzielt und die Umweltgefährdung durch den Metallisierungsprozess weitgehend eingeschränkt wurden.

Beispiel 2

Ein verbrauchtes stromlos arbeitendes Kupferbad, welches ursprünglich Kupfersulfat, Formaldehyd, Natriumhydroxyd und zusätzlich die durch die Badarbeit entstandenen Abfallprodukte Natriumformiat und Natriumsulfat enthielt, wurde wie folgt behandelt:

Der pH-Wert des Bades wurde durch Zugabe von Schwefelsäure auf 5,5 eingestellt. Etwa 40 Liter Badflüssigkeit wurden durch eine Ionenaustauschsäule von 127 cm Länge, die 9 Liter des schon erwähnten Kationenaustauschharzes «AMBERLITE IR-120 PLUS» enthielt, geschickt. Die Durchflusssgeschwindigkeit betrug 130 ml/Min., was einer Kontaktzeit mit dem Austauschharz von 30 Minuten entspricht. Die Abfallprodukte wie Natriumformiat und -sulfat gingen unverändert durch die Säule und wurden anschliessend vernichtet.

Das in dem Kationenaustauschharz zurückgehaltene Kupfer und der THPED-Komplexbildner wurden aus dem Harz entfernt, indem dieses im Umlaufverfahren mit 20 Litern einer 5%igen NaOH-Lösung gespült wurde. Die entstandene Flüssigkeit enthielt 16,8 g Kupfersulfat Pentahydrat und 31,1 g THPED pro Liter. Diese Lösung wurde als Badzusatz zur Rückführung von Kupfer und THPED benutzt, wie im Beispiel 1 beschrieben. Die mit diesem Bad erzielten Kupferniederschläge entsprachen dem allgemeinen Standard, was bedeutet, dass das Bad einwandfrei funktionierte.

Beispiel 3

Das Verfahren nach Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung eines wie folgt zusammengesetzten Kupferbades:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15 g/l
Triäthanolamin	50 ml/l
Formaldehyd (37%)	25 ml/l
NH_4OH	16 g/l

Das oben genannte Bad wird fortlaufend für einige Stunden betrieben, bis sich eine bemerkenswerte Menge an Nebenprodukten gebildet hat. Das Bad wird dann nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zur Wiedergewinnung des Triäthanolamin und des Kupfer-triäthanolaminkomplexes behandelt.

Beispiel 4

Wässrige Lösungen der folgenden Kupferkomplexe werden hergestellt:

Kupfer-triäthanolamin
Kupfer-monohydroxyäthyltrihydroxypropyläthylendiamin
Kupfer-tetrahydroxyäthylendiamin
Kupfer-äthylendinitrilotetraäthanol
Kupfer-nitrilo-tri-2-propanol.

Der pH-Wert dieser Lösungen wurde auf 5 eingestellt und anschliessend wurden die Lösungen durch eine Ionenaustauschsäule, die «AMBERLITE IR-120 PLUS» enthielt, ge-

geben. Praktisch wurde die gesamte Menge des Kupferkomplexes in der Säule aufgefangen.

Eine wässrige Lösung von 5% NaOH wurde durch die Austauschsäule gegeben und praktisch die gesamte Menge des Kupferkomplexes wurde mit dem Spülmittel, also in der Natronlauge, wieder aufgefangen.

Beispiel 5

Das Verfahren nach Beispiel 4 wird mit Kobalt- und Nickelkomplexen der gleichen Art wiederholt. Die erzielten Ergebnisse waren die gleichen wie bei den Kupferkomplexen.

Beispiel 6

Eine wässrige Lösung von Kupfer-THPED-Komplex wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt und anschliessend durch eine mit «AMBERLITE XE-318», einem chelatbildenden Austauschharz, beladene Säule gegeben. Anschliessend wurde 10%iges NaOH als Spülmittel verwendet. Auf diese Weise wurde praktisch die gesamte Menge an Kupfer und THPED wiedergewonnen.

Beispiel 7

Ein stromlos arbeitendes Nickelbad wurde wie folgt hergestellt:

NiCl_2	15 g/l
Natriumhypophosphit	10 g/l
Triäthanolamin	50 ml/l
Wasser zum Auffüllen auf 1 Liter und NaOH zum Einstellen des pH-Wertes auf 10	

Bei der Badarbeit fielen Phosphite als Nebenprodukte an. Der pH der Badflüssigkeit wurde mit Salzsäure auf 5-6 eingestellt; anschliessend wurde nach Beispiel 1 verfahren: Nickel und Triäthanolamin wurden aus der Badflüssigkeit extrahiert und anschliessend mit einer 5%igen NaOH-Lösung aus der Ionenaustauschsäule gespült.

Beispiel 8

Eine technische Metallreinigungslösung wird wie folgt hergestellt:

Waschbenzin	1.960 cm ³
Triäthanolamin	70 cm ³
Ölsäure	140 cm ³
Äthylenglykolmonobutylester (Butylcellosolve)	35 cm ³
Kienöl	546 cm ³

Die Bestandteile wurden sorgfältig gemischt und das zehn- oder mehrfache Volumen an Wasser zugesetzt.

Die so hergestellte Lösung wurde über eine Kupferoberfläche gesprüht und anschliessend aufgefangen. Die gebrauchte Lösung enthielt die ursprünglichen Bestandteile und kleine Mengen an Kupfer und Kupfertriäthanolaminkomplex.

Das komplexierte Kupfer sowie das Triäthanolamin wurden mit Hilfe eines Kationenaustauschharzes aus der Lösung entfernt.