



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 093 A1**

4(51) C 23 F 1/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 23 F / 321 987 1	(22)	21. 11. 88	(44)	21. 03. 90
(71)	VEB Mansfeld Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Lessingstraße 41, Freiberg, 9200, DD				
(72)	Richter, Siegfried, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Huth, Ute, DD				
(54)	Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersulfatätzlösungen				

(55) ammoniakalische Kupfersulfatätzlösung, Schwefelsäure, Ätzen, kupferbeschichtete Leiterplatte; Kupfergewinnungselektrolyse, Verfahren, Vorrichtung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufarbeitung von ammoniakalischen Kupfersulfatätzlösungen, die beim Ätzen oder Laugen von kupferhaltigem Material anfallen. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß die ammoniakalische Kupfersulfatätzlösung mit Schwefelsäure versetzt wird, und anschließend im sauren Bereich eine Kupfergewinnungselektrolyse unter kontinuierlichem oder periodischem Zusatz von weiterer Ätzlösung durchgeführt wird. Abbildung

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersulfatätzlösung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die ammoniakalische Kupfersulfatätzlösung mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 bis 6 eingestellt wird und anschließend im sauren Bereich eine Kupfergewinnungselektrolyse unter kontinuierlichem oder periodischem Zusatz von weiterer Ätzlösung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die beim Ätzprozeß entstehende kupfer-I-haltige verbrauchte Ätzlösung unter Vermeidung einer nachträglichen Oxydation direkt der Aufarbeitung zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß anstelle der aus Ätzlösung und Schwefelsäure hergestellten Ausgangslösung eine wäßrige Lösung des Salzes Kupferammoniumsulfat verwendet wird.
4. Vorrichtung zur Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersulfatätzlösungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus einem Behälter (1) mit in horizontaler Ebene rechteckigem Querschnitt besteht, der einen durch ein Ventil (2) verschließbaren Bodenauslauf besitzt, daß sich im Behälter ein Rührer (3), mit Steuerventilen verschließbare Zulaufrohre vom Ätzlösungsbehälter (7) und vom Schwefelsäurebehälter (6) sowie Meßfühler für Temperatur (9) und pH-Wert (10) sowie eine elektrische Heizung (8) befinden, und daß im Behälter (1) aushebbare Katoden- (5) und unlösliche Anodenbleche (4) angeordnet sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet Anwendung bei der Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersulfatlösungen, die beim Ätzen von kupferbeschichteten Leiterplatten oder beim Ätzen oder Laugen von anderem kupferhaltigen Material anfallen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für das Ätzen von Leiterplatten sind zahlreiche Ätzsysteme bekannt. Für durchkontaktierte Mehrlagenleiterplatten werden außer ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen häufig ammoniakalische Kupferchloridlösungen angewandt. In beiden Fällen dient der Kupfer-II-tetramminkomplex als Oxydationsmittel. Der entstehende Kupfer-I-diamminkomplex wird durch Luftsauerstoff wieder zur zweiwertigen Kupferverbindung oxydiert.

Ist der Kupfergehalt in der Ätzlösung bis auf einen bestimmten Wert angestiegen, so muß die Lösung regeneriert bzw. ein Teil aus dem Ätzprozeß ausgeschleust und die restliche Lösung durch Zusatz von Ammoniumsalz, Ammoniak und Wasser wieder auf die Kupferausgangskonzentration gebracht werden.

Zur elektrolytischen Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersulfatlösungen sind folgende Verfahren bekannt:

Der Mecer-Prozeß, der auch auf ammoniakalische Chloridlösungen anwendbar ist, beinhaltet als Hauptstufen die Kupferabtrennung aus der Ätzlösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und die anschließende schwefelsaure Kupfergewinnungselektrolyse. Von Nachteil ist der Aufwand für die Stufe der Flüssig-Flüssig-Extraktion, insbesondere der Bedarf und der Umgang mit in Kerosin gelöstem kupferspezifischen Extraktionsmittel.

Hoffmann, H., Galvanotechnik 73 (1982) 3, S. 311-315

Eine direkte Elektrolyse ammoniakalischer Kupfersulfatlösungen kann nach dem ELO-CHEM-Verfahren in speziellen Zellen mit bipolaren Elektroden durchgeführt werden. Nachteilig ist, daß die aus ammoniakalischen Lösungen abgeschiedenen katodischen Kupferniederschläge zur Dendritenbildung neigen und deshalb nach Erreichen von etwa 0,5mm Dicke und damit sehr häufig abgezogen werden müssen.

ELO-CHEM-RECYLING

Firmenschrift d. ELO-CHEM Ätztechnik GmbH

Drosteweg 21, D 7758 Meersburg;

Galvanotechnik 75 (1984) 4, S. 539

In einer kompliziert aufgebauten Elektrolysezelle, die eine Kationenaustauschermembran enthält, wird Kupfer nach dem britischen FSL-System in pulverförmiger Form abgeschieden.

EP 0018848;

Firmenschrift der Fa. Sigma Engineering AB, Schweden

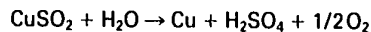
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, mit geringem technischen und ökonomischen Aufwand ammoniakalische Kupfersulfatlösung aufzuarbeiten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufarbeitung von ammoniakalischen Kupfersulfatätzlösungen bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß etwa 50% der aufzuarbeitenden Ätzlösung unter Rühren mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 bis 6 eingestellt und aus dieser Lösung mittels Gewinnungselektrolyse das Kupfer katodisch abgeschieden wird. Die während der Elektrolyse der $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung nach der Reaktion

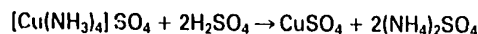


entstehende Schwefelsäure wird durch kontinuierlichen oder periodischen Zusatz verbrauchter Ätzlösung gebunden. Der Elektrolyseprozeß wird solange fortgesetzt, bis die Lösung nahezu kupfertreu ist.

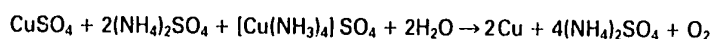
Am Ende liegt katodisch abgeschiedenes Kupfer und konzentrierte Ammoniumsulfatlösung vor, die zu etwa 50% zum Neuanfang frischer Ätzlösung Verwendung findet und zu etwa 50% anderweitig genutzt werden kann.

Die chemischen Reaktionen des Verfahrens sind folgende, wobei von Kupfer-II-tetrammin-sulfat als Hauptbestandteil der verbrauchten Ätzlösung ausgegangen wird.

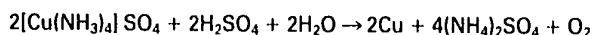
Umsetzung der Schwefelsäure:



Elektrolyse und Ätzlösungszugabe:

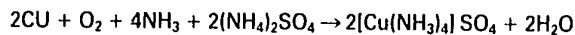


Summenreaktion der Aufarbeitung:

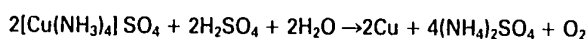


Kombiniert man die Summenreaktionen des Ätzens und der Ätzlösungsaufarbeitung, so erhält man:

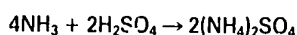
Ätzen:



Aufarbeitung:



Für 2 Mole Cu:



Stöchiometrisch ergibt sich, daß bei der Rückgewinnung von 1 t Katodenkupfer ein Überschuß von 2,08 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus 0,54 t NH_3 und 1,54 t H_2SO_4 entsteht. Da die verbrauchte Ätzlösung zusätzlich zum Kupfertetramminkomplex eine geringe Menge freien Ammoniak enthält, ist die tatsächlich anfallende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Menge etwas größer.

Enthält die verbrauchte Ätzlösung einen Teil des Kupfers in einwertiger Form, vorzugsweise als Diamminkomplex, so fällt während der ersten Neutralisation und danach während der portionsweisen bzw. kontinuierlichen Ätzlösungszugabe durch Disproportionierung Kupferpulver aus. Dadurch wird der entstehende Ammoniumsulfatüberschuß im Vergleich zu Lösungen mit ausschließlich zweiwertigem Kupfer vermindert. Daher ist es günstig, kupfer-I-haltige Ätzlösungen direkt, d. h. ohne vorherige Oxydation, der Ätzlösungsaufarbeitung zuzuführen. Die Elektrolyse kann auch mit einer wäßrigen Lösung des Doppelsalzes $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ begonnen werden. Während der Gewinnungselektrolyse einer Charge nimmt der Kupfergehalt der Lösung stetig ab. Zur Erzeugung kompakter Kupferkatodenniederschläge muß die Stromdichte in bekannter Weise mit abnehmender Kupferkonzentration vermindert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise in dem ebenfalls erfindungsgemäßen Elektrolysebehälter mit verschließbarem Bodenauslauf durchgeführt. In dem Behälter befinden sich ein Rührer, eine elektrische Heizung, eine Temperatur- und eine pH-Meßeinrichtung.

Der Behälter wird zu etwa 40% seines Fassungsvermögens mit verbrauchter ammoniakalischer Kupfersulfatätzlösung gefüllt. Unter Rühren wird soviel 70%ige Schwefelsäure zugesetzt, bis der pH-Bereich von 3 bis 6 erreicht ist. Nach dem Einsetzen der senkrecht angeordneten Plattenelektroden, abwechselnd Kupferkatoden und Bleianoden, wird bei etwa 50°C und unter mäßigem Rühren mit einer Stromdichte von 100 A/m², bezogen auf die anfangs wirksame Katodenfläche, elektrolysiert. Kontinuierlich oder periodisch wird soviel Ätzlösung nachgefüllt, daß die durch Kupferabscheidung freiwerdende Schwefelsäure gebunden wird.

Gegen Ende der Entkupferung ist infolge des Niveauanstieges und der dadurch bedingten Vergrößerung der wirksamen Katodenfläche bei konstanter Stromstärke die katodische Stromdichte auf etwa 50 A/m² gefallen. Ist eine weitgehende Kupferentfernung auf z. B. 0,2 g/l Cu erforderlich, so wird in der letzten Phase der Entkupferung eine katodische Stromdichte von 10 A/m² angewandt.

- Die vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäßen Lösung bestehen darin, daß
- das Kupfer aus saurer Lösung in metallischer Form abgeschieden wird
 - die verbleibende Ammoniumsulfatlösung anteilig zum Neuansatz von Ätzlösung eingesetzt werden kann
 - das restliche Ammoniumsulfat in bekannter Weise genutzt werden kann
 - das Verfahren in einer einfach gestalteten Vorrichtung durchgeführt werden kann.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Beispielen und einer Zeichnung näher erläutert.

Beispiel 1

Der Elektrolysebehälter, aus dem die Elektroden entfernt wurden, wird zu etwa 40% seines Fassungsvermögens mit verbrauchter ammoniakalischer Kupfersulfatätzlösung gefüllt. Unter Rühren wird soviel etwa 70%ige Schwefelsäure zugesetzt, bis der pH-Bereich von 3 bis 6 erreicht ist. Nach dem Einsetzen der Elektroden wird bei etwa 50°C und unter mäßigem Rühren mit einer Stromdichte von 100 A/m², bezogen auf die anfangs wirksame Katodenfläche, elektrolysiert. Kontinuierlich läßt man soviel Ätzlösung zufließen, daß die durch die Kupferabscheidung freiwerdende Schwefelsäure sofort neutralisiert und damit der genannte pH-Bereich eingehalten wird. Gegen Ende der Entkupferung ist infolge des Niveaustiegs und der Vergrößerung der wirksamen Katodenfläche die katodische Stromdichte auf etwa 50 A/m² gefallen. Zur weitgehenden Senkung des Endkupfergehaltes auf z. B. 0,2 g/l Cu wird in der letzten Phase der Entkupferung eine Stromdichte von 10 A/m² angewandt.

Beispiel 2

Der Elektrolysebehälter 1 hat einen in horizontaler Ebene rechteckigen Querschnitt. Am Boden ist ein Bodenauslaufventil 2 angebracht. Im Behälter 1 befinden sich der Rührer 3, die aushebbaaren Katodenbleche 5 und die unlöslichen Anodenbleche 4 sowie ein Temperaturmeßfühler 9 und ein pH-Wert-Meßfühler 10. Außerdem ist im Behälter 1 eine Heizeinrichtung 8 angeordnet. Über die Zuläufe 6 und 7 erfolgt die Dosierung der Schwefelsäure bzw. der verbrauchten ammoniakalischen Kupfersulfatätzlösung.

