



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 486 A1**4(51) **C 25 C 1/00**
C 02 F 1/46**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 25 C / 312 532 7	(22)	29.01.88	(44)	31.05.89
(71)	Wasserwirtschaftsdirektion Berlin, Schnellerstraße 140, Berlin, 1190, DD				
(72)	Kermer, Klaus, Dr. rer. nat.; Fischwasser, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Sauer, Antje, Dipl.-Chem.; Grothkopp, Hartmut, Dr. sc. nat.; Leonard, Manfred, Dipl.-Chem.; Wunderlich, Dietmar, Dr. rer. nat.; Sawatzki, Paul, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur getrennten Rückgewinnung von Kupfer und Zinn aus Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen bei gleichzeitiger Regenerierung der Ätzlösung				

(55) Rückgewinnung, Kupfer, Zinn, Ätzlösung, Regenerierung, Elektrolyse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur getrennten Rückgewinnung von Kupfer und Zinn aus Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen bei gleichzeitiger Regenerierung der Ätzlösung. Mit dem Verfahren werden Ätzlösungen für Kupfer/Zinn-Legierungen regeneriert und gleichzeitig getrennt Kupfer und Zinn zurückgewonnen. Die Regenerierung der Ätzlösung erfolgt, indem ein Teilvolumen der Ätzlösung der Gewinnungselektrolyse unterworfen wird. Hierbei werden Kupfer und Zinn in hoher Reinheit gewonnen. Das anodisch gebildete Chlor wird zur Oxydation von Kupfer(I) in der Ätzlösung eingesetzt. Das entmetallisierte Teilvolumen der Ätzlösung wird nach Ergänzung der Salzsäureverluste in das Ätzbad zurückgeführt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur getrennten Rückgewinnung von Kupfer und Zinn aus Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen bei gleichzeitiger Regenerierung der Ätzlösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teilvolumen der Ätzlösung elektrolysiert wird, wobei die Kupferabscheidung bei niedrigen Stromdichten erfolgt und nach der Kupferabtrennung das Zinn elektrochemisch abgeschieden wird, sowie das anodisch gebildete Chlor in das Ätzbad eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrochemische Kupferabscheidung bei Katodenstromdichten von $0,5 \dots 2,5 \text{ A/dm}^2$ erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kupfer- bzw. Zinnabscheidung unter Elektrolytbewegung durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur getrennten Rückgewinnung von Kupfer und Zinn mit hoher Reinheit aus kupfer- und zinnhaltigen Ätzlösungen auf der Basis von Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure bei gleichzeitiger Regenerierung derselben und Minimierung der Ableitung von Prozeßabwasser sowie der Salzbelastung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Beim Ätzen von Kupfer/Zinn-Legierungen, z. B. von Trägerstreifen für mikroelektronische Bauelemente, mit Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Mischungen reichert sich die Prozeßlösung während des Ätzvorganges mit Kupfer und Zinn an, was sich ab einer bestimmten Kupfer- und/oder Zinnkonzentration störend auf die Geschwindigkeit und Qualität des Ätzvorganges auswirkt. Bevor die Störgrenzkonzentration eines Inhaltsstoffes erreicht ist, wird durch Zugabe von Chlor oder Wasserstoffperoxid Kupfer(I) zu Kupfer(II) autoxydiert und damit die Standzeit der Ätzlösung verlängert. Ist die Störgrenzkonzentration eines Inhaltsstoffes der Ätzlösung erreicht, muß diese jedoch verworfen und durch einen Neuansatz ersetzt werden. Gegenwärtig werden verbrauchte salzsaure metallhaltige Ätzlösungen, häufig nach Mischung mit anderen betrieblichen Abwässern, neutralisiert und die anfallenden stark wasserhaltigen Metalloxidhydratschlämme, ggf. nach vorheriger Teilentwässerung, entweder verhüttet oder deponiert.

Bei der Fällungsneutralisation verbrauchter Ätzlösungen enthält die wäßrige Phase hohe Neutralsalzkonzentrationen sowie Restkonzentrationen an Schwermetallen. Die Einleitung in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen bzw. in die Gewässer ist deshalb in der Regel nicht möglich. Eine weitere abwassertechnische Behandlung der stark salzhaltigen, wäßrigen Phase ist ökonomisch nicht vertretbar, so daß der Verbleib derartiger Salzsolen nach wie vor ungelöst ist. Der Einsatz derartiger Medien als Auftaumittel (Straßenwinterdienst) ist aus ökologischer Sicht bedenklich.

Die Rückgewinnung der Metalle Kupfer und Zinn aus der Schlammphase ist in Hüttenbetrieben nur möglich, wenn vom Anlieferer die Beschaffenheitsanforderungen des Verwerterbetriebes garantiert werden. Häufig wird jedoch nur auf die Hauptkomponente, d. h. auf Kupfer, aufgearbeitet.

Werden abgearbeitete Ätzlösungen vor der Fällungsneutralisation mit anderen Prozeßabwässern verdünnt, so entstehen häufig Mischschlämme, deren Verwertung nur teilweise möglich ist. In vielen Fällen werden derartige Schlämme deponiert. Damit gehen der Volkswirtschaft Wertmetalle verloren.

Die Fällungsneutralisation verbrauchter Ätzlösungen hat folgende Nachteile:

- hohe Metallverluste, da Mischschlämme in der Regel nur auf ein Wertmetall aufgearbeitet werden können oder deponiert werden müssen;
- Aufsalzung des Abwassers durch Neutralisations- bzw. Fällungsmittel;
- Chemikalienkosten;
- hoher technischer Aufwand für die Schlammbehandlung (Neutralisations- und Sedimentationsbecken, ggf. auch Teilentwässerung der Schlämme);
- keine Regenerierung der Ätzlösung;
- Deponie- und Transportkosten für Neutralisationsschlämme;
- Umweltbelastung einschließlich Gefahr der Grundwasserbeeinträchtigung durch deponierte metallhaltige Schlämme.

Es ist weiterhin bekannt, verbrauchte chloridhaltige Kupferätzlösungen unter Kupferrückgewinnung elektrochemisch aufzuarbeiten. Hierbei wird nach DE 3330349 die anodische Chlorfreisetzung durch Umwickeln der Anode mit einem Polypropylenfiltertuch unterdrückt, während nach DE 2850564 die Elektrodenräume durch ein Diaphragma getrennt werden und in den Anodenraum Aktivkohlepulver dosiert wird. Drbal (Powtoki Ochronne 1981, 10, S. 50–52) gibt für die Kupferabscheidung aus Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen Stromdichten von $4\text{--}6 \text{ A/dm}^2$ an, wobei die Elektrodenräume durch eine Kationenaustauschermembran voneinander getrennt werden. Bei der elektrochemischen Regenerierung von Kupfer(II)-chlorid und Alkalichlorid enthaltenden Ätzlösungen nach EP 115791 bzw. DE 3303594 bei Stromdichten von 40 bis 400 A/dm^2 werden neben Kupfer noch weitere Metalle gleichzeitig, z. B. Zink, abgeschieden. Eine selektive Metallerückgewinnung ist nicht möglich. Weiterhin ist die elektrochemische Zinnabscheidung bekannt, wobei jedoch nicht in salzsäurehaltigen Elektrolytlösungen gearbeitet wird (Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. Hirzel Verlag Leipzig). Zur elektrochemischen Regeneration salzsaurer kupfer- und zinnhaltiger Ätzlösungen bei gleichzeitiger selektiver Kupfer- und Zinnrückgewinnung wurden keine Hinweise gefunden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit Kupfer und Zinn angereicherte Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen zu regenerieren, die Metalle Kupfer und Zinn selektiv zurückzugewinnen, das Ätzmittel zu oxydieren, den Verbrauch an Salzsäure zu senken sowie die Aufsalzung der Prozeßabwässer durch Neutralisations- und Fällungsmittel zu minimieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

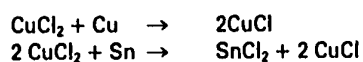
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die durch den Ätzprozeß in Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Ätzlösungen eingetragenen Metalle Kupfer und Zinn in einer reinen, leicht verwertbaren Form ohne Zusatz von Neutralisationschemikalien bei gleichzeitiger Regenerierung der Ätzlösung zurückgewonnen werden können. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem ein Teilvolumen der Ätzlösung einer Regeneriereinheit zugeführt wird. Diese kann sowohl aus einem elektrochemischen Zellenblock (bzw. Zelle) als auch aus zwei in Reihe geschalteten elektrochemischen Zellenblöcken (bzw. Zellen) bestehen. Die Gewinnungselektrolyse wird bei niedriger Stromdichte durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird das bei der Reduktion von Kupfer und Zinn an der Anode entstehende Chlor zum Nachschärfen der Ätzlösung in das Ätzbad eingeleitet und in der Regeneriereinheit während der Metallabscheidung Salzsäure dosiert, um die elektrochemische Zinnabscheidung zu gewährleisten. Nach beendeter Elektrolyse wird der Elektrolyt in das Ätzbad zurückgeführt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

Die aus einer Kupfer/Zinn-Legierung bestehenden Trägerstreifen für mikroelektronische Bauelemente werden in einer Kupfer(II)-chlorid/Salzsäure-Mischung geätzt. Die Wirksamkeit der Ätzlösung beruht auf dem Gehalt an Kupfer(II), das während des Ätzvorganges in Kupfer(I) umgewandelt wird. Gleichzeitig gehen Kupfer und Zinn in Lösung.



Durch den Ätzvorgang werden in der Prozeßlösung vor allem Cu^+ und Sn^{2+} angereichert.

Erfindungsgemäß wird aus der Ätzlösung bereits vor Erreichen der Störgrenzkonzentration für Kupfer bzw. Zinn ein Teilvolumen entnommen und elektrochemisch selektiv auf die Metalle Kupfer und Zinn aufgearbeitet.

Die Gewinnungselektrolyse für Kupfer erfolgt, in der Regel unter Verwendung von Kupferkatoden und Korobon-Anoden, in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung und von den Betriebsbedingungen der Ätzanlage bei Katodenstromdichten von 0,5 bis 2,5 A/dm², vorzugsweise bei 1,2 A/dm². Während der Elektrolyse wird Salzsäure der Elektrolytlösung zudosiert. Die entkupferte Lösung wird zur Zinnabscheidung in einen zweiten Zellenblock überführt. Es können die gleichen Elektrodenkombinationen wie bei der Kupferabscheidung eingesetzt werden. Die Stromdichte kann im Vergleich zur Kupferabscheidung größer gewählt werden. Während der Elektrolyse wird Salzsäure zudosiert. Das abgeschiedene Zinn wird mittels Filterpresse von der Elektrolytlösung abgetrennt. Das während der Kupfer- bzw. Zinnabscheidung anodisch gebildete Chlor kann zum Nachschärfen der Ätzlösung verwendet werden.

Die Gewinnungselektrolyse (Kupfer bzw. Zinn) erfolgt bei Elektrodenabständen von 2 bis 4 cm bei Raumtemperatur und unter Rühren. Nach der Elektrolyse wird das Teilvolumen der aufgearbeiteten Ätzlösung in das Ätzbad zurückgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es überraschender Weise gelungen, die Ätzlösung zu regenerieren und Kupfer und Zinn getrennt in hoher Reinheit (>90%) zu gewinnen.