



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 287 A1**4(51) C 25 D 21/20
B 01 D 13/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 290 440 8	(22)	21.05.86	(44)	02.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Funkwerk Köpenick, 1170 Berlin, Wendenschloßstraße 142-174, DD
(72)	Wellner, Peter, Dr. rer. nat.; Hänel, Volker, Dipl.-Chem.; Maier, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Waeschke, Holger, Dr. sc. nat.; Malsch, Günter, Dr. rer. nat.; Rödicker, Herbert, Prof. Dr. sc. nat., DD

(54)	Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer aus sauren Spülbädern
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer aus sauren Spülbädern der Kupfer-Galvanotechnik mittels Ultrafiltration. Aufgabe der Erfindung ist es, ein solches Ultrafiltrationshilfsmittel zu finden, dessen Kupfer-Komplex eine so hohe Sättigungslöslichkeit aufweist, so daß eine Konzentrierung bis zu 20 g Kupfer pro Liter möglich wird, ohne daß das übliche, die Ökonomie des Verfahrens beeinträchtigende Phänomen der Membranbelagsbildung und nachfolgendem Rückgang der Filtratsstromdichte auftritt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein solches Hilfsmittel in Form eines copolymeren Komplexbildners, bestehend aus 8 bis 13 Mol.-% Allylsulfonsäure und 87 bis 92 Mol.-% Acrylsäure oder deren beider Alkalisalze gefunden wurde.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer aus sauren Spülbädern galvanischer Kupferelektrolyte und zur Erzielung eines Abwassers mit Spurengehalt an Kupfer durch Ultrafiltration, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Ultrafiltrations-Hilfsmittel Copolymere mit 8 bis 13 Mol-% Allylsulfonsäure und 87 bis 92 Mol-% Acrylsäure als Monomerbausteine verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß statt der Acrylsäure deren beider Alkalisalze verwendet werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer aus sauren Spülbädern galvanischer Kupferelektrolyte und zur Erzielung eines Abwassers mit Spurengehalt an Kupfer durch Ultrafiltration, vorzugsweise zur Anwendung bei sauren Glanzkupferbädern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Fällung der Metalle als Hydroide.

Durch Klärung und Abtrennen in Filterpressen entsteht ein Hydroxidschlamm und ein Abwasser, das noch in geringer Konzentration die verschiedenen Metallionen enthält und basisch reagiert (pH = 9 bis 10).

Die dem galvanisch oberflächenveredelten Halbzeug anhaftende Aktivbadlösung wird durch Spüloperationen entfernt.

Das Spülregime gliedert sich im allgemeinen in eine Standspüle und eine Fließspüle.

Weiterhin sind bestimmte Membrantrenntechniken bekannt, zum Beispiel die Reversosmose sowie Elektrodialyse zwecks Rückgewinnung des jeweiligen Metalls aus dem Spülbad höchster Metallionenkonzentration. Der am häufigsten dafür genutzten Reversosmose (homogene, asymmetrische Membran mit trennaktiver Schicht, Löslichkeits-Diffusionsmodell) sind bei der Aufkonzentrierung durch äquivalente Abnahme des wirksamen Druckes (Anstieg des osmotischen Druckes) Grenzen gesetzt, so daß im allgemeinen eine nachfolgende thermische Konzentrierung notwendig wird.

Dem Einsatz der Reversosmose haftet weiterhin der Mangel an, daß die bei der Elektrolyse entstandenen Elektrolysegifte dadurch ebenfalls wieder in das Aktivbad gelangen.

Es ist weiterhin bekannt, daß ein Zusatz geeigneter Stoffe, die mit den Metallionen Adsorptiv-, Hauptvalenz- sowie Koordinationsbedingungen eingehen und im makromolekularen Größenbereich liegen, eine weitere Membrantrenntechnik, die Ultrafiltration applikationswürdig werden läßt (DE-OS 2508246).

Mit der Ultrafiltration werden im Vergleich zur Reversosmose bei wesentlich geringerem Betriebsdruck (0,3 bis 1 MPa erfordern geringere Anforderungen an die Sicherheitstechnik, geringeren Energiebedarf für Druckpumpen) größere Filtratstromdichten erzielt, was zu einer Verringerung des Bedarfs an Membranfläche führt.

Den bekannten makromolekularen (polyelektrolytischen) Komplexbildnern als Ultrafiltration-Hilfsmitteln haftet der Mangel an, schon im Bereich geringer Konzentration Niederschläge zu bilden. Diese auf der Membran abgeschiedenen Niederschläge führen zur drastischen Senkung der Filtrationsstromdichte, wogegen auch eine Erhöhung des Betriebsdruckes wirkungslos bleibt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, mit vertretbarem Aufwand bei der Spülwasseraufbereitung mittels Ultrafiltration eine Kupferkonzentration im Retentat von mehreren Gramm pro Liter zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ultrafiltrations-Hilfsmittel für seine Funktion als Komplexbildner zu finden, das unter den gegebenen Bedingungen des Spülbades eine gut lösliche Kupfer-Komplexverbindung bildet. Die Sättigungslöslichkeit soll so hoch sein, daß die Kupferkonzentration wenigstens 10 g/l beträgt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Ultrafiltrations-Hilfsmittel Copolymere mit 8 bis 13 Mol-% Allylsulfonsäure und 87 bis 92 Mol-% Acrylsäure oder deren beider Alkalisalze verwendet werden.

Die überraschend hohe Sättigungslöslichkeit dieser Kupfer-Copolymerisatkomplexverbindungen in der angegebenen Zusammensetzung steht im Gegensatz zu der sehr geringen Sättigungslöslichkeit desselben Komplexbildners mit Kupfer aus Modellösungen von reinem Kupfersulfat.

Die Copolymerisate in ihrer Alkalisalzform der angegebenen Zusammensetzung sind durch Langzeithydrolyse bei 100°C bis 120°C im stark alkalischen Medium ihrer entsprechenden Copolymerisate mit Alkallylsulfonat und Acrylnitril als Monomerbausteine zugänglich, die selbst aus ihren Monomeren in einer Autoklavenreaktion zu synthetisieren sind.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Die dazugehörige Zeichnung zeigt die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Der Inhalt der Spüle Sp wird über eine Dosiermaschine mit einer der Kupferkonzentration äquivalenten Menge an erfindungsgemäßem Hilfsmittel HM (copolymerer Komplexbildner) und der erforderlichen Menge Natriumhydroxid (zum Beispiel als 30%ige Lauge) zwecks Einstellung des pH-Optimums von 7,0 bis 7,5 gemischt. Das Gemisch wird über den Ultrafiltrationskreislaufbehälter KB zum Ultrafiltrationsmodul UF 1 geleitet, und bis zur Erzielung der gewünschten Konzentration wird das Retentat R1 im Kreislauf gefahren. So gelang es bis auf 20 g Cu^{2+} /l zu konzentrieren, ohne daß Niederschlagsbildung auftrat. Das entstehende Filtrat F1 kann für bestimmte Zwecke als Brauchwasser dienen.

Danach wird das Kupfer-Komplex-Konzentrat unter Zudosierung von 80%iger H_2SO_4 auf $\text{pH} = 4,0$ bis 4,5 (fast 100%ige Komplexdissoziation) gebracht und in einer zweiten Ultrafiltrationsstufe UF2 (bei diskontinuierlicher Fahrweise ggf. über demselben Modul) in Filtrat F2 und Retentat R2 zerlegt.

Das Retentat R2 enthält den in der Säureform vorliegenden Komplexbildner als konzentrierte Lösung; das Filtrat F2 stellt eine CuSO_4 -Lösung hoher Verwertungskonzentration dar.

