

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83111152.1

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 1/00**

(22) Anmeldetag: 08.11.83

(30) Priorität: 13.04.83 DE 3313293

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.84 Patentblatt 84/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Postfach 1913
D-5170 Jülich(DE)

(72) Erfinder: Faul, Wolfgang
Meyburginsel 15
D-5170 Jülich(DE)

(72) Erfinder: Fürst, Leander
Heinsberger Strasse 10
D-5170 Jülich(DE)

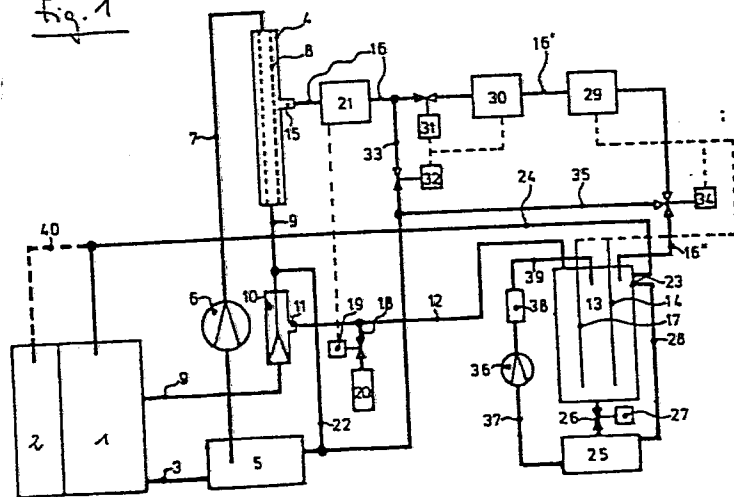
(72) Erfinder: Holzer, Walter
Drosteweg 21
D-7758 Meersburg(DE)

(72) Erfinder: Kastening, Bertel, Prof. Dr.
Lofotenstrasse 21
D-2000 Hamburg 73(DE)

(54) Verfahren und Anlage zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung.

(57) Zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung wird einerseits der Ätzlösung Sauerstoff zur Rückoxidation des in der Ätzlösung enthaltenen Ätzmittels zugeführt und andererseits zumindest ein Teil der Ätzlösung in eine Elektrolysezelle geführt, in der das in der Ätzlösung enthaltene abgeätzte Metall kathodisch abgeschieden wird. An der Anode entsteht Sauerstoff. Um eine intensive Vermengung der Ätzlösung mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas zu erreichen, wird der an der Anode gebildete Sauerstoff unmittelbar in die Ätzlösung eingeführt. Hierzu dient eine Flüssigkeitsstrahlpumpe (Figure 1, Bezugszeichen 10), deren Saugstutzen (11) mit einer Sauerstoffleitung (12) verbunden ist, die mit an der Anode (17) der Elektrolysezelle (13) entstehendem Sauerstoff gespeist wird. Als Arbeitsmittel dient der Flüssigkeitsstrahlpumpe (10) die Ätzlösung.

Fig. 1



Kernforschungsanlage Jülich
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Verfahren und Anlage zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung, der zur Rückoxidation des in der Ätzlösung enthaltenen Ätzmittels Sauerstoff in Gegenwart eines in der Ätzlösung enthaltenen Katalysators zugeführt wird und die zumindest teilweise zur Rückgewinnung abgeätzten Metalls eine Elektrolysezelle durchströmt, wobei kathodisch Metall abgeschieden wird und an der Anode der Elektrolysezelle Sauerstoff entsteht. Die Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Alkalische Ätzmittel werden zum Ätzen metallischer Gegenstände, insbesondere zur Herstellung von Leiterplatten, die auch unter der Bezeichnung "gedruckte Schaltungen" bekannt sind, vor allem dann verwendet, wenn die zu ätzenden Leiterplatten gegen saure Ätzmedien nichtbeständige Metallteile, beispielsweise aus Blei, Zinn oder Nickel, aufweisen. Eine Rückoxidation der alkalischen Ätzlösung nach Abätzen des Metalls wird unter Zugabe von Ammoniakgas und/oder Ammoniumchlorid in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft durchgeführt.

Aus DE-OS 30 31 567 ist es bekannt, in der Ätzlösung Katalysatorteilchen zu suspendieren, die das Ätzen selbst, aber auch die Rückoxidation der Ätzlösung beschleunigen und so den Zusatz chemischer

- Oxidationsmittel ersparen, die zu toxischen Restlösungen führen. Bei dem bekannten Verfahren werden die abgeätzten Metalle in einer Elektrolysezelle abgeschieden. Hierzu durchströmt
5 ein Teil der Ätzlösung, die Ammoniumsulfat aufweist, die Elektrolysezelle. Dabei werden die abgeätzten Metalle an der Kathode der Elektrolysezelle abgeschieden, an der Anode entsteht Sauerstoff.
- 10 Bei dem bekannten Verfahren wird die die Katalysator-
teilchen enthaltende Ätzlösung zur Rückoxidation in Luft versprüht. Dies erfolgt unmittelbar in der Ätzkammer durch Aufsprühen der Ätzlösung auf die zu bearbeitenden Werkstücke. Die Rück-
15 oxidation mit Luft ist nicht in allen Fällen von Vorteil. Dies insbesondere deshalb nicht, weil der Ätzlösung Ammoniak zur Einstellung
des pH-Wertes zugegeben wird und Geruchsbelästigungen)⁺ durch verdunstendes Ammoniak so gering
20 wie möglich gehalten werden sollen.
- Aufgabe der Erfindung ist es, bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Ätzlösung in einfacher Weise intensiv mit einem Gas zu ver-
25 mengen, das einen hohen Sauerstoffanteil aufweist.
- Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch die in Patentanspruch 1 angegebenen Maßnahmen gelöst. Der Ätzlösung wird der an der Anode
30 der Elektrolysezelle entstehende Sauerstoff zugeführt. Die in die Ätzlösung eingeleiteten Gasanteile, die zur Rückoxidation nichts beitragen, wie beispielsweise die Stickstoffanteile bei Luft, sind gering. In vorteilhafter Weise wird
35 zugleich Sauerstoff genutzt, der in der Elektrolysezelle bei Rückgewinnung des abgeätzten Metalls
)⁺ sowie Umweltprobleme

entsteht. Zweckmäßig ist es, der Ätzlösung zugleich mit dem Sauerstoff Ammoniak zuzugeben (Patentanspruch 2), um den pH-Wert der Ätzlösung einzustellen. In die Ätzlösung muß so viel
5 Ammoniak zugegeben werden, wie im wesentlichen durch Verdunsten beim Ätzen in der Ätzkammer und beim Regenerieren der Ätzlösung verlorengeht.

Das beim Regenerieren in der Elektrolysezelle
10 in den Gasraum oberhalb des Elektrolyten entweichende Ammoniak läßt sich mit dem abgesaugten Sauerstoff in die Ätzlösung zurückführen.

Das Ammoniak wird mit dem Sauerstoff in die Ätzlösung eingetragen und wie der Sauerstoff
15 intensiv mit der Ätzlösung vermengt. Diese intensive Vermengung und feine Verteilung der Sauerstoff enthaltenden Gase beschleunigt die Rückoxidation.

Zur Durchführung des Verfahrens wird gemäß
20 Patentanspruch 3 von einer Regenerieranlage ausgegangen, die einen an einer Ätzkammer anschließbaren Zulauf für aus einer Ätzkammer entnommene Ätzlösung aufweist. Die Ätzlösung
25 wird zu einem Filter geführt, der für Katalysator-
teilchen, die in der Ätzlösung suspendiert sind, nicht durchlässig ist. Die Katalysator-
teilchen werden aus dem Filter mit Hilfe von Ätzlösung ausgetragen, die über einen Rücklauf
30 erneut in die Ätzkammer einführbar ist. Zur Regenerieranlage gehört eine Elektrolysezelle, in die eine am Filter angeschlossene Verbindungs-
leitung für als Filtrat gewinnbare, katalysator-

teilchenfreie Ätzlösung führt. Die Elektrolyse-
zelle weist einen an der Ätzkammer anschließbaren
Ausgang für an Metallionen abgereicherte Ätz-
lösung auf, die als frische Ätzlösung in die
5 Ätzkammer einleitbar ist. Zur Zufuhr von Sauer-
stoff in die die Katalysatorteilchen enthaltende
Ätzlösung mündet in den Rücklauf zur Ätzkammer
eine Sauerstoffleitung, die mit an der Anode
der Elektrolysezelle entstehendem Sauerstoff
10 gespeist wird. Eine intensive Vermengung
des Sauerstoffs mit der Ätzlösung beschleunigt
die Rückoxidation.

Weitere Ausbildungen der Regenerieranlage
sind in Patentansprüchen 4 bis 10 angegeben.
15 Danach ist an die Sauerstoffleitung eine absper-
rbare Zuführung für Ammoniak angeschlossen,
so daß zugleich mit der Zugabe des Sauerstoffs
der pH-Wert der Ätzlösung reguliert werden
kann. Zum Einführen des Sauerstoffs und des
20 Ammoniaks dient eine Flüssigkeitsstrahlpumpe,
die im Zulauf zur Ätzkammer eingesetzt ist.
Mit der Flüssigkeitsstrahlpumpe wird eine
raschere Rückoxidation durch feine Verteilung
des Sauerstoffs in der Ätzlösung erreicht.
25 Die Sauerstoffleitung mündet am Saugstutzen
der Flüssigkeitsstrahlpumpe, die als Arbeitsmittel
von der die Katalysatorteilchen enthaltenden
Ätzlösung durchströmt wird. In Strömungsrichtung
der Ätzlösung gesehen vor der Flüssigkeits-
30 strahlpumpe ist vom Rücklauf eine Druckent-
lastungsleitung abgezweigt, die in einem Auffang-
behälter für Ätzlösung mündet, der zur Aufnahme

der aus der Ätzkammer entnommenen Ätzlösung mit der Ätzkammer verbunden ist. Der Auffangbehälter ist an der Ätzkammer derart angeschlossen, daß die Ätzlösung in den Auffangbehälter
5 in natürlichem Gefälle abfließt.

Zur Erzeugung des erforderlichen Arbeitsmitteldruckes in der Flüssigkeitsstrahlpumpe ist der Filter, dessen Filtrat zur Elektrolysezelle
10 fließt, derart oberhalb der Flüssigkeitsstrahlpumpe angeordnet, daß die die Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung als Arbeitsmittel in natürlichem Gefälle in die Flüssigkeitsstrahlpumpe eintritt. Der Filter weist hierzu zweckmäßig
15 einen rohrförmigen Filtereinsatz auf, der senkrecht über der Flüssigkeitsstrahlpumpe angeordnet ist.

Die intensive Vermengung des Sauerstoffs mit der Ätzlösung und dessen feine Verteilung
20 darin, die insbesondere durch Einleiten des Sauerstoffs aus dem Gasraum der Elektrolysezelle mittels der Flüssigkeitsstrahlpumpe erreicht werden, beschleunig^{en} die Rückoxidation der
25 Ätzlösung in einer solchen Weise, daß die in die Ätzlösung zusätzlich eingebrachten Katalysatorteilchen für diejenigen Fälle, in denen es nicht auch auf eine geringe Unterätzung des beim Ätzen entstehenden Metallprofils
30 ankommt, entbehrlich sind. Dies vereinfacht das Ätzverfahren. Eine dementsprechende Vorrichtung ist in Patentanspruch 11 angegeben. Sind in der Ätzlösung keine Katalysatorteilchen
35 enthalten, entfällt der die Elektrolysezelle vor dem Eindringen von Katalysatorteilchen

schützende Filter.

Um beim Absaugen des Sauerstoffs und Ammoniaks aus dem Gasraum der Elektrolysezelle mitgeschleppten Wasserdampf, noch bevor das Gasgemisch in die Ätzlösung eingebracht wird, wieder abzuscheiden, ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung nach Patentanspruch 12 die am Gasraum oberhalb des Elektrolyten der Elektrolysezelle angeschlossene Sauerstoffleitung über einen Kondensator geführt, in dem das Gasgemisch gekühlt und Wasserdampf ausgeschieden wird. Das kondensierte Wasser wird als Spülwasser für die geätzten Werkstücke verwendet und verringert so die insgesamt benötigte Spülmittelmenge. Die das Kondensat vom Kondensator abführenden Kondensatleitung mündet in der letzten Spülkammer der Anlage. Vorteilhaft ist, daß das im Kondensator abgeschiedene Wasser Ammoniak enthält. Bei Eintritt des Kondensats in die Spülkammer kann so keine Hydrolyse des beispielsweise beim Ätzen von Kupfer in der Ätzlösung enthaltenen Kupfertetra^maminkomplexes unter Abscheidung von Kupferhydroxid oder basischem Kupfersalz auf der bearbeiteten Werkstückoberfläche eintreten.

Die in der Elektrolysezelle entstehende Wasserdampfmenge ist von der Temperatur in der Elektrolysezelle abhängig. Mit steigender Elektrolytemperatur steigt der Wasserdampfgehalt im Gasraum oberhalb des Elektrolyten, und im Kondensator läßt sich dann mehr Kondensat

gewinnen. Durch Einstellen der Temperatur in der Elektrolysezelle ist also die zu erzeugende Kondensatmenge regulierbar, Patentanspruch 13.

5 Die maximale Temperatur in der Elektrolysezelle ist durch den erforderlichen pH-Wert im Elektrolyten begrenzt. Der pH-Wert sinkt mit steigender Temperatur, da der Ammoniakgehalt im Elektrolyten sinkt. Der Elektrolyt muß vor allem zum Schutze der Elektroden alkalisch bleiben.

10

Die Erfindung und weitere Ausgestaltungen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, die in der Zeichnung schematisch wiedergegeben sind. Es zeigen im einzelnen:

15

Figur 1 Ätzanlage für eine Ätzlösung mit Katalysatorteilchen

20

Figur 2 Ätzanlage für eine katalysatorteilchenfreie Ätzlösung mit Kondensator zur Erzeugung von Spülwasser

25

Figur 3 Rückoxidationszeit für eine Ätzlösung, in die Sauerstoff mittels einer Flüssigkeitsstrahlpumpe eingetragen wird, im Vergleich mit einer durch Versprühen in der Ätzkammer oxidierten Ätzlösung

30

In Figur 1 ist eine an eine Ätzkammer 1 mit Spülkammer 2 angeschlossene Regenerieranlage

schematisch dargestellt. Die zu regenerierende ammoniakalische Ätzlösung, die Ammoniumsulfat)⁺ als Ätzmittel und in der Ätzlösung suspendierte Katalysatorteilchen enthält, fließt aus der Ätzkammer 1 über einen Zulauf 3 zu einem Filter 4. Die in der Ätzlösung enthaltenen Katalysatorteilchen dienen zur Erhöhung der Ätzgeschwindigkeit und/oder zur Beschleunigung der Rückoxidation der Ätzlösung. Zur Katalyse geeignet sind beispielsweise Aktivkohleteilchen, wie sie in DE-OS 3 031 567 angegeben sind.

Im Ausführungsbeispiel ist der Zulauf 3 an der Ätzkammer 1 derart angeschlossen, daß die Ätzlösung in natürlichem Gefälle aus der Ätzkammer zunächst in einen Auffangbehälter 5 abfließen kann. Vom Auffangbehälter wird sie mittels einer Pumpe 6 über eine Druckleitung 7 zum Filter 4 geführt. Zum Zulauf der Ätzlösung zum Filter gehören somit im Ausführungsbeispiel der Zulauf 3 selbst, der Auffangbehälter 5, die Suspensionspumpe 6 sowie die Druckleitung 7.

Der Filter 4 ist mit einem Filtereinsatz 8 versehen, der für die in der Ätzlösung suspendierten Katalysatorteilchen undurchlässig ist. Der Filtereinsatz 8, der im Ausführungsbeispiel zylinderförmig ausgebildet ist, ist in der Zeichnung strichliniert dargestellt. Der Filter 4 ist senkrecht angeordnet und wird von der Ätzlösung mit Katalysatorteilchen von oben nach unten durchströmt. Vom Filter 4 führt ein Rücklauf 9 zur Ätzkammer 1 zurück. Im Rücklauf 9 wird Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung geführt.

)⁺ in Verbindung mit Kupfertetramminkomplex

Zur Rückoxidation der zur Ätzkammer zurückströmenden Ätzlösung wird in die Ätzlösung Sauerstoff eingeführt. Hierzu ist in den Rücklauf 9 eine Flüssigkeitsstrahlpumpe 10 eingesetzt, deren Saugstutzen 11 an eine Sauerstoffleitung 12 angeschlossen ist. Als Arbeitsmittel dient der Flüssigkeitsstrahlpumpe die aus dem Filter 4 abströmende, Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung.

Die Sauerstoffleitung 12 geht von einer Elektrolysezelle 13 aus. Die Elektrolysezelle wird von einem Teil der Ätzlösung zum Abscheiden von in der Ätzkammer abgeätztem Metall an Kathode 14 durchflossen. Der Elektrolysezelle ist katalysatorteilchenfreie Ätzlösung zuzuführen. Hierzu dient eine zwischen Filtratausgang 15 am Filter 4 und Elektrolysezelle 13 angeschlossene Verbindungsleitung 16, 16', 16''. An der Anode 17 der Elektrolysezelle entsteht Sauerstoff. Die Sauerstoffleitung 12 mündet im Gasraum oberhalb des Elektrolyten der Elektrolysezelle und wird so bei Betrieb der Flüssigkeitsstrahlpumpe 10 mit Sauerstoff gespeist. Neben Sauerstoff befinden sich im Gasraum noch Ammoniak und Wasserdampf, die aus dem Elektrolyten ihrem Dampfdruck entsprechend verdunsten.

In die Sauerstoffleitung 12 führt zur Zufuhr von Ammoniak eine Ammoniakleitung 18, die an einem mittels einer Absperrvorrichtung 19 verschließbaren Vorratsbehälter 20 für Ammoniak angeschlossen ist. Von der Flüssigkeitsstrahlpumpe 10 ist somit mit dem aus der Elektrolysezelle abgesaugten Sauerstoff zugleich frisches Ammoniak in die die Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung einleitbar, um den pH-Wert der Ätzlösung zu regulieren. Die Absperrvorrichtung 19 steht zu diesem Zweck mit einem in der Verbindungsleitung 16 eingesetzten

- pH-Wert-Meßgerät 21 mit einer Meßelektrode in Wirkverbindung. Fällt der pH-Wert unter einen vorgegebenen zulässigen Grenzwert ab, so wird die Absperrvorrichtung 19 geöffnet und in die Ätzlösung Ammoniak eingeleitet. Das pH-Wert-Meßgerät schaltet die Absperrvorrichtung 19 mit Hilfe elektrischer Steuereinheiten.
- Zwischen Filter 4 und Flüssigkeitsstrahlpumpe 10 mündet in den Rücklauf 9 eine Druckentlastungsleitung 22, die zum Ablauf von Ätzlösung in den Auffangbehälter 5 geführt ist.
- Vom Ausgang 23 der Elektrolysezelle führt ein Überlauf 24 an Metallionen abgereicherte Ätzlösung zur Ätzkammer. Die abgereicherte Ätzlösung wird in der Ätzkammer als frische Ätzlösung mit der Katalysatorteilchen enthaltenden Ätzlösung vermischt.
- Unterhalb der Elektrolysezelle 13 befindet sich ein Ablaufbehälter 25. Er dient der Entleerung der Elektrolysezelle und ist über einen Auslauf 26, der mittels eines Magnetventils 27 absperrrbar ist, am Boden der Elektrolysezelle 13 angeschlossen. Ätzlösung kann aus der Elektrolysezelle 13 in den Ablaufbehälter 25 auch über einen zweiten Überlauf 28 einfließen.
- In der Verbindungsleitung 16 befinden sich neben dem pH-Wert-Meßgerät 21 noch ein Gerät 29 zur Messung der Metallionenkonzentration und ein Durchflußmesser 30.
- Vom Durchflußmesser 30 wird die zur Elektrolysezelle 13 zu leitende Ätzlösungsmenge gemessen. Der Durchflußmesser 30 steht im Ausführungsbeispiel

in Wirkverbindung mit zwei regelbaren Absperrorganen 31 und 32. Der Durchflußmesser 30 kann das Verstellen der Absperrorgane beispielsweise mechanisch, hydraulisch, aber auch elektrisch bewirken.

5 Falls letzteres erwünscht ist, werden als Absperrorgane 31, 32 Magnetventile eingesetzt. Von den beiden Absperrorganen ist das Absperrorgan 31 in der Verbindungsleitung 16 eingesetzt, das Absperrorgan 32 in einer vor dem Absperrorgan 31

10 von der Verbindungsleitung 16 abzweigenden Bypaß 33. Die beiden Absperrorgane werden derart eingestellt, daß sich in dem zur Elektrolysezelle geführten Verbindungsleitungsteil 16' ein konstanter Ätzlösungsstrom einstellt. Das in die Elektrolysezelle einzuführende Ätzlösungsvolumen pro Zeiteinheit

15 ist abhängig von in der Elektrolysezelle in der gleichen Zeiteinheit abscheidbaren Metallmenge.

Die vom Gerät 29 gemessene Metallionenkonzentration in der Ätzlösung bestimmt die Arbeitsweise der Elektrolysezelle. Das Gerät 29 steht in

20 Wirkverbindung mit einem am Ende des Verbindungsleitungsteils 16' eingesetzten Dreiwegeventil 34, an das einerseits das zur Elektrolysezelle 13 geführte Endstück 16'' der Verbindungsleitung 16 angeschlossen ist und andererseits eine Umgehungsleitung 35, die im Bypaß 33 mündet. Das Dreiwegeventil 34 ist

25 zur Elektrolysezelle 13 hin geöffnet. Fällt die Metallionenkonzentration der Ätzlösung unter einen vorbestimmten Wert,

30 so wird das Dreiwegeventil 34 umgeschaltet. Die Ätzlösung fließt dann über die Umgehungsleitung 35 ab. Die Elektrolysezelle wird abgeschaltet.

35 Für einen Umlauf von Ätzlösung in der Elektrolysezelle

le 13 sorgt eine Lösungspumpe 36. Die Lösungspumpe taucht mit ihrer Saugleitung 37 in den Ablaufbehälter 25 ein, in den die Ätzlösung über den Überlauf 28 einfließt, und fördert die Ätzlösung über einen Filter 38 in ihrer Druckleitung 39 zurück zur Elektrolysezelle. Die Ätzlösung tritt im Ausführungsbeispiel zwischen Kathode 14 und Anode 17 in die Elektrolysezelle ein. Nach Abschalten der Elektrolysezelle wird die Ätzlösung durch Öffnen des Magnetventils 27 in den Ablaufbehälter 25 entleert. Vor erneutem Betrieb der Elektrolysezelle wird die Ätzlösung aus dem Ablaufbehälter mittels der Lösungspumpe 36 in die Elektrolysezelle zurückbefördert.

Im Ausführungsbeispiel wird zum Ätzen von Kupfer eine Ammoniumsulfat und Kupfertetramminkomplex enthaltende Ätzlösung verwendet. Nach Abscheiden des abgeätzten Metalls an der Kathode und Bildung von Sauerstoff an der Anode kann die von Metallionen abgereicherte Ätzlösung als Spüllösung zum Spülen der in der Ätzkammer 1 geätzten Werkstücke nach Beendigung der Ätzbehandlung dienen. Die geätzten Werkstücke sind insbesondere von noch anhaftenden Katalysator-
teilchen zu reinigen. Die hierfür benötigte Ätzlösungsmenge kann dem Überlauf 24 entnommen werden. Eine am Überlauf 24 anschließbare Spülleitung 40, die zur Spülkammer 2 geführt ist, ist in Figur 1 strichliniert dargestellt. Spülkammer 2 und Ätzkammer 1 sind miteinander derart verbunden, daß die Ätzlösung nach dem Spülvorgang in die Ätzkammer überfließen kann.

In Figur 1 ist eine Regenerieranlage für eine Ätzlösung gezeigt, in der Katalysatorteilchen suspendiert sind. Reicht der Sauerstoffeintrag über die Flüssigkeitsstrahlpumpe und die damit
5 erreichte intensive Vermengung des Sauerstoffs mit der Ätzlösung und dessen feine Verteilung für eine rasche Rückoxidation aus, so sind die Katalysatorteilchen entbehrlich und die Anlage vereinfacht sich. Der in der Druckleitung 7
10 eingesetzte Filter 4 entfällt. Statt dessen verbleibt, wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 2 gezeigt ist, ein einfacher Rohranschluß 41 zwischen Druckleitung 7 und Verbindungsleitung 16. Soweit die Regenerieranlage Einzelteile aufweist,
15 die unverändert der in Figur 1 angegebenen Ausbildung entsprechen, sind in Figur 2 die gleichen Bezugszeichen wie in Figur 1 eingetragen. Ergänzend zu der in Figur 1 dargestellten Anlage enthält die in Figur 2 wiedergegebene
20 Anlage jedoch in der Sauerstoffleitung 12 einen Kondensator 42 und in der Elektrolysezelle 13 eine Einrichtung 43 zur Regelung der Elektrolyttemperatur. Im Kondensator 42 wird Wasserdampf niedergeschlagen, der mit dem noch Sauerstoff
25 und Ammoniak enthaltenden Gasgemisch aus dem Gasraum oberhalb des Elektrolyten der Elektrolysezelle abgesaugt wird. Vom Kondensator 42 führt eine Kondensatleitung 44 zur Spülkammer 2 der Ätzanlage. Das im Kondensator abgeschiedene
30 Wasser wird zum Spülen der geätzten Werkstücke verwendet.

Damit im Kondensator 42 eine ausreichende Kondensatmenge durch Abkühlen des abgesaugten

Gasgemisches erzeugbar ist, wird in der Elektrolysezelle mit der Einrichtung 43 die Temperatur im Elektrolyten geregelt. Die im Gasgemisch enthaltene Wasserdampfmenge steigt mit der Elektrolyttemperatur. Die Einrichtung 43 dient
5 im wesentlichen zur Kühlung der Elektrolysezelle, die sich während ihres Betriebes infolge des Stromdurchgangs erwärmt. Eine hohe Temperaturkonstanz wird durch Ausbildung der Elektrolysezelle mit einem von Kühlwasser durchströmten
10 Kühlmantel erreicht, Patentanspruch 14. Die Kühlwassermenge wird in Abhängigkeit von der Temperatur des Elektrolyten geregelt.

Im Ausführungsbeispiel wird auch in der Anlage
15 nach Figur 2 zum Ätzen von Kupfer eine Ammoniumsulfat und Kupfertetramminkomplex enthaltende Ätzlösung verwendet. In der Elektrolysezelle wird durch Abkühlen des Elektrolyten beim Abscheiden des abgeätzten Kupfers eine Temperatur
20 von 75 °C eingestellt. Aus dem Gasraum oberhalb des Elektrolyten werden von der Flüssigkeitsstrahlpumpe aus der Elektrolysezelle etwa
5 m³/h Gasgemisch abgesaugt. Bei geschlossener Elektrolysezelle lassen sich unter diesen
25 Bedingungen aus dem Gasgemisch im Kondensator etwa 1,25 l/h Kondensat als Spülmittel erzeugen. An Sauerstoff entstehen an der Anode der Elektrolysezelle bei einem Strom von 2400 A ca. 500 l/h. Die in die Elektrolysezelle eingeführte, Kupfer-
30 ionen enthaltende Ätzlösung war auf einen pH-Wert von 9 eingestellt.

In Figur 3 sind Rückoxidationszeiten angegeben, wobei Kurve A die Rückoxidation der Ätzlösung beim bloßen Versprühen in der Ätzkammer angibt und mit Kurve B die Rückoxidation durch zusätzliches Einbringen von Sauerstoff in die Ätzlösung mittels der Flüssigkeitsstrahlpumpe wiedergegeben ist. Die Rückoxidation in der Ätzlösung wird über das Potential des $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{+}$ -Redoxsystems gegen eine Kalomel-Bezugselektrode (Hg/Hg₂Cl₂/gesättigt KCl) gemessen.

Mit einer Kupfertetramminkomplex und Ammoniumsulfat enthaltenden Ätzlösung mit einem Kupferanteil von 50 g/l sowie 150 g/l (NH₄)₂SO₄ und mit einem mit Ammoniak eingestellten $\Gamma_{\text{pH-Wert}}$ von 9 wurden bei einer Temperatur von 50 °C Kupferflächen geätzt. Während des Ätzens sank das Potential des $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{+}$ -Redoxsystems innerhalb von 3 1/2 Minuten Ätzzeit von einem Anfangswert von 125 mV auf etwa - 60 mV. Nach dieser Ätzzeit begann die Rückoxidation.

Aus Figur 3 ist ersichtlich, daß bei gleichem Kupferabtrag mit der Ätzlösung der intensive Eintrag von Sauerstoff in die Ätzlösung mittels der Flüssigkeitsstrahlpumpe zu einer deutlich rascheren Rückoxidation führt, als dies beim bloßen Versprühen der Ätzlösung im Ätzraum der Fall ist. So wird beim Eintragen von Sauerstoff mittels der Flüssigkeitsstrahlpumpe ein Potential von + 100 mV schon etwa nach 3 1/2 Min. Rückoxidationszeit (Figur 3: nach 7 Min. Gesamtzeit) erreicht, während sich der gleiche Potential-

- 16 -

wert beim Versprühen der Ätzlösung in der Ätzkammer erst nach 10 1/2 Min. einstellt. Saugt man mit der Flüssigkeitsstrahlpumpe statt Sauerstoff aus dem Gasraum der Elektrolyse-

5 zelle Luft an, so verringert sich die Rückoxidationsgeschwindigkeit bei gleichem Kupferabtrag, die Rückoxidation verläuft aber immer noch erheblich rascher, als bei Rückoxidation nach Kurve A. Die intensive Sauerstoffvermischung

10 mit der Ätzlösung verbessert daher die Regeneration der Ätzlösung durch Oxidation erheblich.

Kernforschungsanlage Jülich
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung, der zur Rückoxidation des in der Ätzlösung enthaltenden Ätzmittels Sauerstoff zugeführt wird und die zumindest teilweise zur Rückgewinnung des abgeätzten Metalls eine Elektrolysezelle durchströmt, wobei kathodisch Metall abgeschieden wird und an der Anode Sauerstoff entsteht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der an der Anode gebildete Sauerstoff in die Ätzlösung eingeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß mit dem Sauerstoff zugleich Ammoniak zugegeben wird.
3. Anlage zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung, die zur Rückoxidation unter Zufuhr von Sauerstoff Katalysatorteilchen enthält, mit einem Zulauf für aus einer Ätzkammer entnommene Ätzlösung zu einem Filter, der für Katalysatorteilchen in der Ätzlösung nicht durchlässig ist, und einem Rücklauf für Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung zur Ätzkammer, sowie mit einer Elektrolysezelle, in die eine am Filter angeschlossene Verbindungsleitung für als Filtrat gewinnbare katalysatorteilchenfreie Ätzlösung mündet und die einen an der Ätzkammer anschließbaren Ausgang für an Metallionen abgereicherte Ätzlösung aufweist, d a d u r c h g e k e n n -

1.672 a

mz/ha

z e i c h n e t , daß in den Rücklauf (9) eine Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch führende Sauerstoffleitung (12) mündet, die mit an der Anode (17) der Elektrolysezelle (13) entstehendem Sauerstoff gespeist wird.

4. Anlage nach Anspruch 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß an die Sauerstoffleitung (12) eine absperrbare Zuführung (18, 19, 20) für Ammoniak angeschlossen ist.
- 10 5. Anlage nach Anspruch 3 oder 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß in den Rücklauf (9) eine Flüssigkeitsstrahlpumpe (10) eingesetzt ist, deren Arbeitsmittel die Katalysatorteilchen enthaltende Ätzlösung ist und deren Saugstutzen (11) mit der Sauerstoffleitung (12) verbunden ist.
- 15 6. Anlage nach Anspruch 5, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß im Rücklauf (9) in Strömungsrichtung der Ätzlösung gesehen vor der Flüssigkeitsstrahlpumpe (10) eine Druckentlastungsleitung (22) mündet.
- 20 7. Anlage nach Anspruch 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Druckentlastungsleitung (22) in einem Auffangbehälter (5) mündet, der zur Aufnahme von aus der Ätzkammer (1) entnommenen Ätzlösung mit der Ätzkammer (1) verbunden ist.
- 25 8. Anlage nach Anspruch 7, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß der Auffangbehälter (5) derart an der Ätzkammer (1) angeschlossen

ist, daß die Ätzlösung in den Auffangbehälter
(5) in natürlichem Gefälle abfließt.

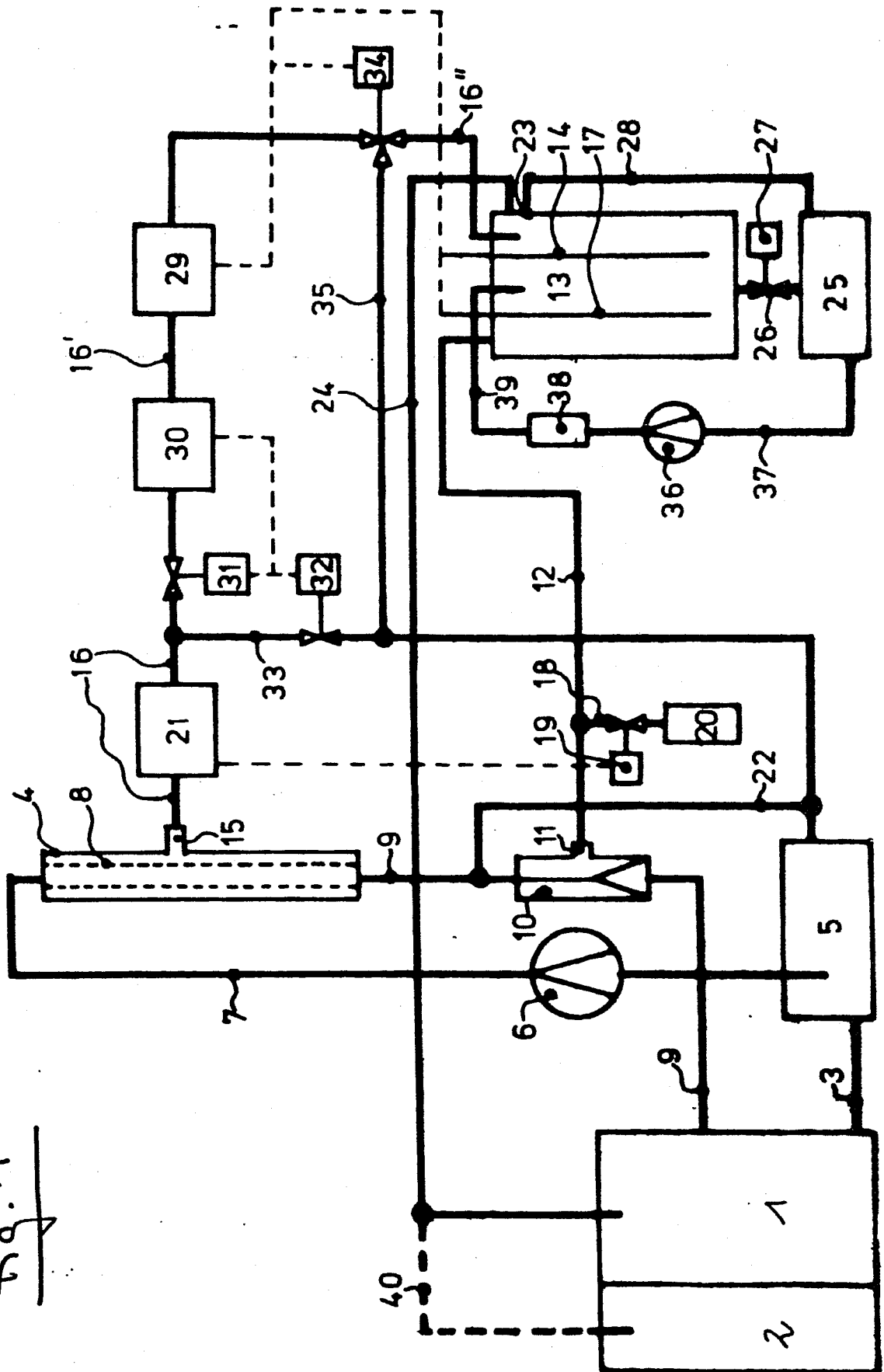
- 5 9. Anlage nach einem der Ansprüche 5 bis 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Filter
(4) derart oberhalb der Flüssigkeitsstrahlpumpe
(10) angeordnet ist, daß die Ätzlösung in die
Flüssigkeitsstrahlpumpe (10) in natürlichem
Gefälle eintritt.
- 10 10. Anlage nach Anspruch 9, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Filter (4)
einen zylinderförmigen Filtereinsatz (8) aufweist,
der senkrecht über der Flüssigkeitsstrahlpumpe
(10) angeordnet ist.
- 15 11. Anlage zum Regenerieren einer ammoniakalischen
Ätzlösung unter Zufuhr von Sauerstoff mit
einem Zulauf für aus einer Ätzkammer entnommene
Ätzlösung und einem Rücklauf für die Ätzlösung
zur Ätzkammer, sowie mit einer Elektrolysezelle,
in die eine am Zulauf angeschlossene Verbindungs-
20 leitung für zumindest einen Teil der Ätzlösung
mündet und die einen an der Ätzkammer anschließ-
baren Ausgang für an Metallionen abgereicherte
Ätzlösung aufweist, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß in den Rücklauf (9)
25 eine Flüssigkeitsstrahlpumpe (10) eingesetzt
ist, deren Arbeitsmittel die Ätzlösung ist
und deren Saugstutzen (11) mit einer Sauer-
stoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch
führenden Sauerstoffleitung (12) verbunden
30 ist, die mit an der Anode (17) der Elektro-
lysezelle (13) entstehendem Sauerstoff speisbar
ist.

- 4 -

12. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sauerstoffleitung (12) am Gasraum
oberhalb des Elektrolyten der Elektrolysezelle
5 (13) angeschlossen ist und über einen Kondensator
(42) zur Ausscheidung von Wasserdampf aus
dem in der Sauerstoffleitung (12) geführten
Gasgemisch zum Saugstutzen (11) geführt ist,
und daß eine am Kondensator (42) erzeugtes
10 Kondensat abführende Kondensatleitung (44)
in einer der Ätzkammer (1) nachgeschalteten
Spülkammer (2) mündet.
13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch
gekennzeichnet, daß zur Erzeugung
15 einer vorgegebenen Kondensatmenge die Elektro-
lysezelle (13) mit einer Einrichtung (43)
zur Regelung der Elektrolyttemperatur ausgerüstet
ist.
14. Anlage nach Anspruch 13, dadurch
20 gekennzeichnet, daß die Elektrolyse-
zelle (13) von einem von Kühlwasser durchströmten
Kühlmantel umgeben ist.

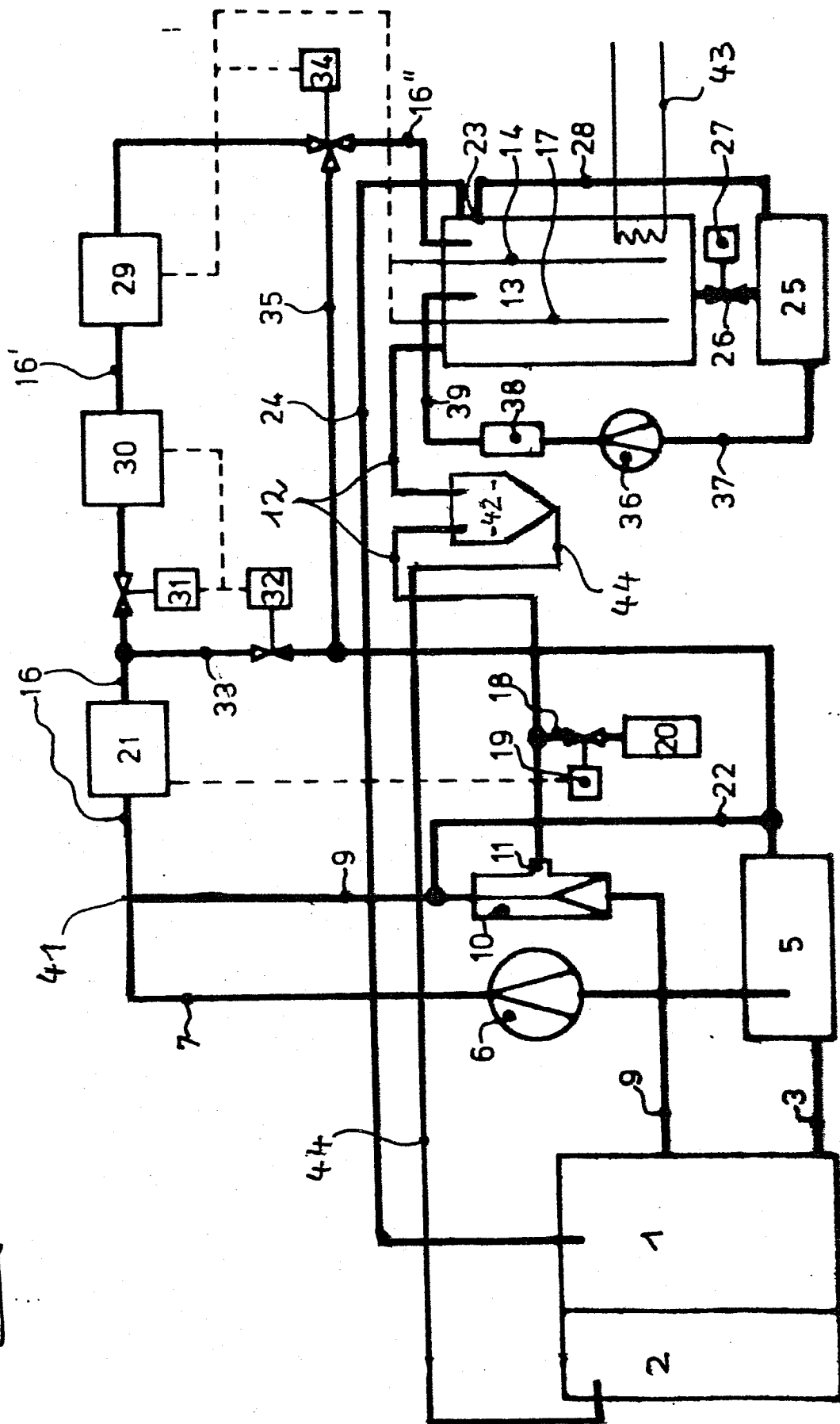
1/3

Fig. 1



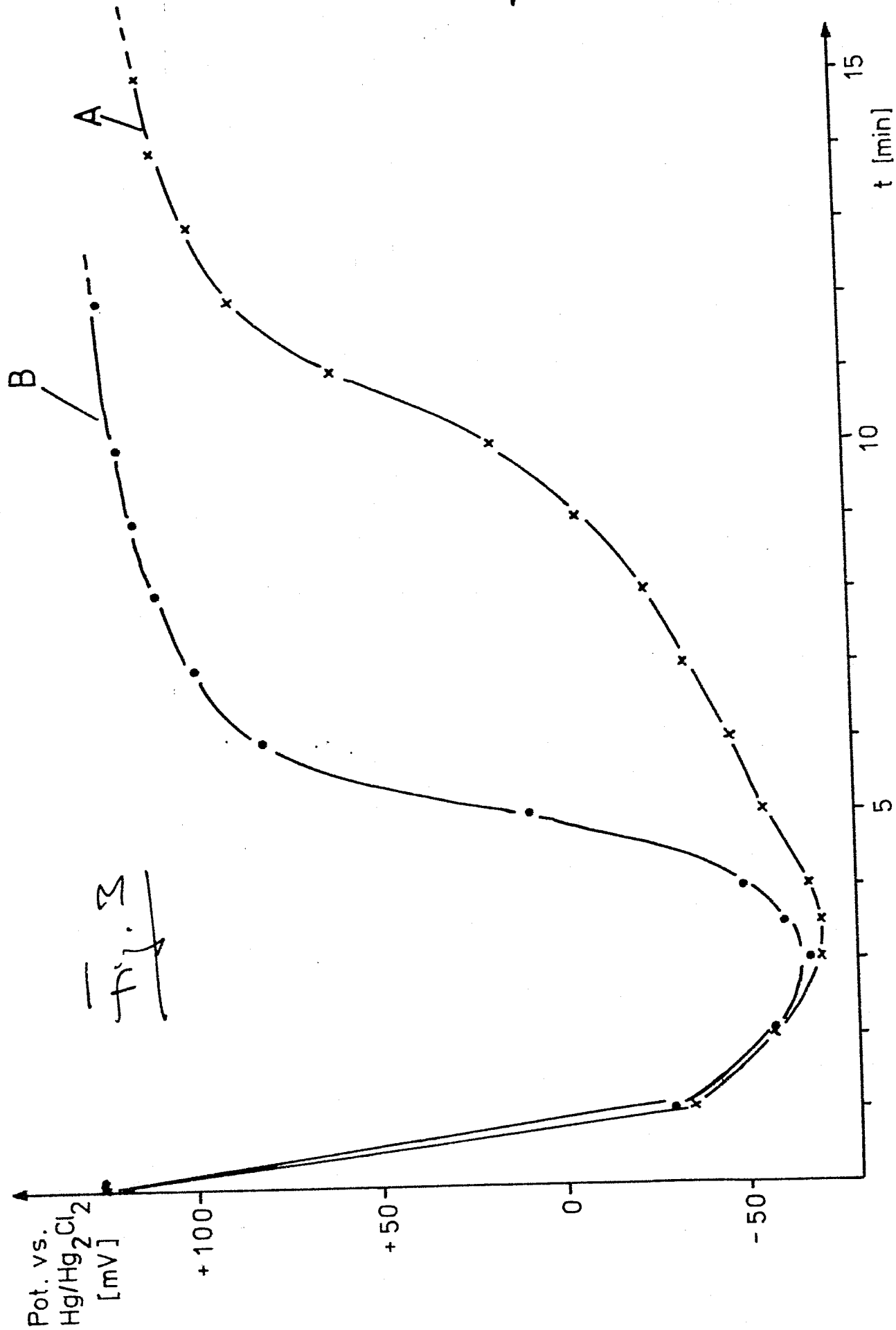
2/3

Fig. 2



3/3

0122963





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0122963
Nummer der Anmeldung

EP 83 11 1152

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)		
Y	EP-A-0 046 522 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH) * Ansprüche; Figur 4 * & DE - A - 3 031 567 (Kat. D)	1,3,11	C 23 F 1/00		
Y	DE-B-2 008 766 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GmbH) * Ansprüche; Spalte 4, Zeilen 12-40; Figur *	1,3,11			
A	US-A-3 785 950 (E.H. NEWTON et al.) * Ansprüche; Figur 2; Spalte 7, Zeile 18 - Spalte 8, Zeile 44 *	1,14			
A	US-A-3 705 061 (E.B. KING)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)		
A	FR-A-2 179 267 (FIRMA HANS HÖLLMÜLLER, MASCHINENBAU)		C 23 F 1/00		
A	DE-A-2 641 905 (V.I. KUTSCHERENKO et al.)				
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-07-1984	Prüfer TORFS F.M.G.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				