



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 458 119 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **91107354.2**

Int. Cl.⁵: **C23F 1/46**

Anmeldetag: **07.05.91**

Priorität: **24.05.90 DE 4016732**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.91 Patentblatt 91/48

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

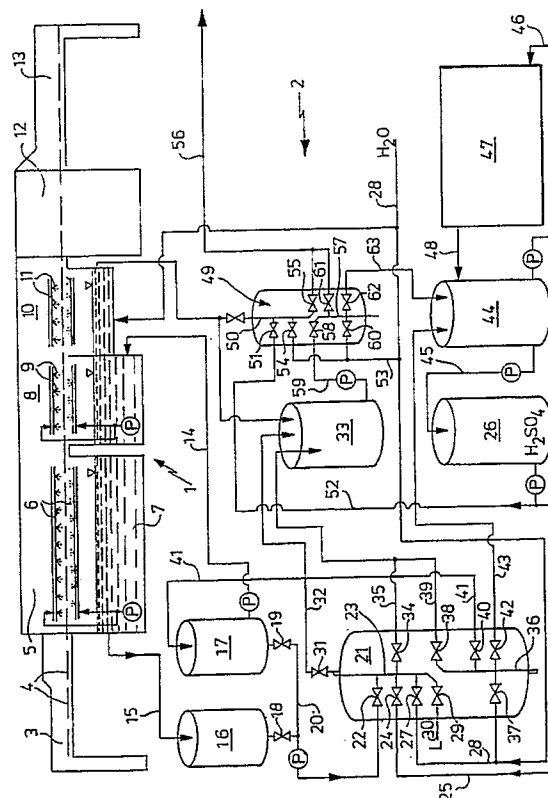
Anmelder: **GÜTLING GMBH**
Erich-Herion-Strasse 6, Postfach 14 45
W-7012 Fellbach(DE)

Erfinder: **Gütling, Walter**
Erich-Herion-Strasse 6
W-7012 Fellbach(DE)
Erfinder: **Heller, Martin**
Hungerbergstrasse 59
W-7057 Winnenden(DE)

Vertreter: **KOHLER SCHMID + PARTNER**
Patentanwälte
Ruppmannstrasse 27
W-7000 Stuttgart 80(DE)

Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Kupfer, insbesondere aus CuCl_2 -Ätzlösungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abtrennung von Kupfer, insbesondere aus CuCl_2 -Ätzlösungen. Vorteilhaft wird ein Großteil des Kupfers dadurch rückgewonnen, daß ein Kationenaustauscher mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung beladen wird und dabei die H^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült und anschließend zur Regeneration mit H_2SO_4 beladen wird, wobei die Cu^{2+} -Ionen wieder durch H^+ -Ionen ersetzt werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült wird und daß die bei der Regeneration anfallende CuSO_4 -Lösung in ein Elektrolysebad eingeleitet und daß das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird. Dieses Verfahren wird vorteilhaft mit einer Vorrichtung durchgeführt, die aufweist, einen dem CuCl_2 -Ätzmittelstrom der Ätzanlage nachgeschalteten Kationenaustauscher, dessen Eingang mit einem konzentrierte CuCl_2 -Ätzlösung enthaltenden Vorlagebehälter (16) und mit einem H_2SO_4 enthaltenden Behälter (26) verbunden ist, und dessen Ausgang (36) mit einem schwach konzentrierte CuCl_2 -Lösung enthaltenden Replenisher-Behälter (17) und einem CuSO_4 -Lösung enthaltenden Vorlagebehälter (44) verbunden ist, an dem ein Elektrolysebad (47) angeschlossen ist.



EP 0 458 119 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abtrennung von Kupfer, insbesondere aus CuCl_2 -Ätzlösungen, wie sie z.B. bei der Ätzung von Kupferplatinen verwendet wird.

Kupfer(II)-Chlorid-Ätzlösungen werden unter anderem in der Druckindustrie, insbesondere beim Kunstdruck, und überwiegend in der Halbleiterindustrie zum Ätzen von kupferbeschichteten Leiterplatten verwendet. Dabei durchläuft das zu ätzende Werkstück die Ätzanlage im Gegenstrom zur Ätzlösung, und es wird das nicht beschichtete bzw. belichtete Kupfer abgeätzt. Bei diesem Vorgang nimmt der Kupferanteil der Ätzlösung allmählich zu, und erreicht einen bestimmten Grenzwert, ab dem die Leistung der Ätzlösung abnimmt. Das Ätzmittel hat seine volle Leistung bei einem Kupferanteil von 110 bis 120 gCu/l. Um die Leistung des Ätzmittels zu erhalten, müsste entweder der Kupferanteil wieder verringert oder der Säureanteil allmählich erhöht werden. In der Regel wird jedoch der Kupferanteil in der Ätzlösung soweit erhöht, bis eine weitere Ätzung mit dieser Ätzlösung wirtschaftlich nicht mehr vertretbar ist. Diese mit Kupfer angereicherte Ätzlösung wird nun der Ätzanlage entnommen und an den Ätzmittelhersteller zurückgegeben. Es ist auch bekannt, daß die verbrauchte Ätzlösung neutralisiert und durch Sedimentation und Filtration das Kupfer im Schlamm gebunden wird und dieser Schlamm als Sondermüll deponiert wird. Eine andere Möglichkeit der Rückgewinnung des Kupfers besteht darin, das Kupfer über Membranen abzutrennen, wobei jedoch die Gefahr besteht, daß die Membran undicht wird und Chlorgas frei wird, was nicht ungefährlich ist. Eine Rückgewinnung des Kupfers durch Elektrolyse in einem Elektrolysebad ist nicht möglich, da Chlorgas entstehen würde, was einerseits hohe Investitionen für die Auswaschung des Chlors nach sich ziehen würde und außerdem derartige Anlagen nicht ungefährlich sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art bereitzustellen, mit dem die oben genannten Nachteile vermieden werden.

Diese Aufgabe wird mittels eines Verfahrens dadurch gelöst, daß ein Kationenaustauscher mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung beladen wird und dabei die H^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült und anschließend zur Regeneration mit H_2SO_4 beladen wird, wobei die Cu^{2+} -Ionen wieder durch H^+ -Ionen ersetzt werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült wird, und daß die bei der Regeneration anfallende CuSO_4 -Lösung in ein Elektrolysebad eingeleitet und das Cu elektrolytisch abgeschieden wird.

Mit einem derartigen Verfahren kann auf einfache

Weise eine Kupfer(II)-Sulfat-Lösung hergestellt werden, aus der das Kupfer mittels Elektrolyse abgeschieden werden kann. In CuCl_2 -Ätzanlagen wird etwa 60% des Kupfers der Kupferleiterplatten abgeätzt, was einem Kupferanfall von ca. 400 g/m²-Leiterplatte entspricht. Bei einer Leistung der Ätzanlage von etwa 20 bis 25 m²/h entspricht dies einem Kupferanfall von 8 bis 10 kg/h bzw. bei einem 14-Stunden-Tag einem Kupferanfall von 110 bis 140 kgCu/Tag. Mit einer derartigen Anlage können somit große Mengen an Kupfer rückgewonnen werden, was auch aus finanzieller Sicht nicht uninteressant ist.

Für die Rückgewinnung sind insbesondere von Bedeutung der Kationenaustauscher und das dem Kationenaustauscher nachgeschaltete Elektrolysebad. In den Kationenaustauscher wird das mit etwa 110 bis 120 gCu/l beladene Ätzmittel bzw. Ätzlösung eingegeben. Dabei lagern sich die Cu^{2+} -Ionen an der Matrix des Austauscherharzes an, welches dafür H^+ -Ionen abgibt. Diese H^+ -Ionen reagieren mit dem frei werdenden Chlor zu Salzsäure, welche am Ausgang des Kationenaustauschers anfällt. Diese Salzsäure wird der Ätzanlage als Replenisher-Lösung bzw. Nachfüll-Lösung wieder zugeführt. Sind im Kationenaustauscher alle H^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht, so wird dieser gespült, d.h. die restliche CuCl_2 -Ätzlösung herausgespült und mit H_2SO_4 -Lösung aufgefüllt. Diese Schwefelsäurelösung bewirkt nun einen Austausch der Cu^{2+} -Ionen durch H^+ -Ionen, die sich nun wieder an der Matrix des Harzes anlagern, wodurch der Kationenaustauscher regeneriert wird. Die freiwerdenden Cu^{2+} -Ionen verbinden sich nunmehr mit dem SO_4^{2-} -Rest zu Kupfer(II)-Sulfat, das am Ausgang des Kationenaustauschers anfällt. Dieses Kupfersulfat wird nun in ein Elektrolysebad eingeleitet, in dem das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird. Bevor der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch, d.h. nach dem Austausch aller Cu^{2+} -Ionen durch H^+ -Ionen, d. h. nach seiner Regeneration wieder mit der CuCl_2 -Ätzlösung befüllt wird, wird er wiederum gespült, um die restliche Schwefelsäure aus dem Kationenaustauscher zu entfernen.

Dieses Verfahren hat den wesentlichen Vorteil, daß keine umweltbelastenden bzw. gesundheitsschädlichen Stoffe, wie Chlorgas und dergleichen entstehen, und daß das Kupfer nahezu vollständig rückgewonnen wird. Eine direkte Behandlung der CuCl_2 -Ätzlösung mit Schwefelsäure ist nicht möglich, da der Säuregehalt der Ätzlösung mit 78 g/l zu hoch liegt.

Vorteilhaft wird die beim Austausch der Ionen entstehende Salzsäure in die Ätzanlage rückgeführt. Hierdurch weist das Abwasser einen geringeren Belastungsgrad auf, da die entstehende Salzsäure wiederverwendet wird.

Eine Weiterbildung der Erfindung sieht vor, daß der Kationenaustauscher nach dem Beladen mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung mit schwach konzentrierter CuCl_2 -Replenisher-Lösung gespült bzw. vorgespült wird. Dies hat den Vorteil, daß bei der darauffolgenden Hauptspülung nur noch eine schwach konzentrierte CuCl_2 -Lösung aus dem Kationenaustauscher herausgespült werden muß, wodurch das Spülmittel nur wenig belastet wird. Die schwach konzentrierte CuCl_2 -Replenisher-Lösung drückt die stark konzentrierte, sich noch im Kationenaustauscher befindende CuCl_2 -Ätzlösung heraus.

Bevorzugt wird der Kationenaustauscher vor dem Beladen mit Schwefelsäure mit vollentsalztem Wasser gespült. Durch diese Hauptspülung wird nun der Kationenaustauscher vollständig von der Ätzlösung bzw. Replenisher-Lösung befreit, und es wird das ganze frei gewordene Chlorid entfernt. Dies hat den Vorteil, daß die nachfolgend zugeführte Schwefelsäure nicht durch Chlorid verunreinigt wird, was bei der späteren Elektrolyse Probleme aufwerfen würde.

Vorteilhaft wird die durch die Abgabe der Cu^{2+} -Ionen entstehende CuSO_4 -Lösung in einem Vorlagebehälter für die Elektrolyse angesammelt. Dies hat den Vorteil, daß das Elektrolysebad kontinuierlich mit Kupfersulfat-Lösung beschickt werden kann.

Bevorzugt wird der Kationenaustauscher nach dem Austausch der Cu^{2+} -Ionen durch H^+ -Ionen mit vollentsalztem Wasser gespült. Hierdurch wird sichergestellt, daß bei dem nachfolgenden Befüllen mit CuCl_2 -Ätzlösung diese nicht durch Schwefelsäure verunreinigt wird. Außerdem wird durch den Spülvorgang das ganze Kupfersulfat aus dem Kationenaustauscher herausgespült.

Vorteilhaft wird das Spülwasser mit Luft aus dem Kationenaustauscher herausgedrückt, bevor dieser mit neuer CuCl_2 -Ätzlösung bzw. mit Schwefelsäure aufgefüllt wird. Dies hat den Vorteil, daß weder die Ätzlösung noch die Schwefelsäure durch das Spülwasser verwässert werden.

Da auch bei einem Durchblasen mit Luft der Kationenaustauscher nicht vollständig vom Spülwasser befreit wird, wird vorteilhaft der Kationenaustauscher vor dem Beladen mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung mit schwach konzentrierter CuCl_2 -Replenisher-Lösung vom vollentsalzten Wasser freigespült. Dies hat den Vorteil, daß zwar die Replenisher-Lösung durch das restliche Spülwasser verdünnt wird, jedoch nicht die CuCl_2 -Ätzlösung, die anschließend in den Kationenaustauscher eingefüllt wird.

Vorteilhaft wird der Kationenaustauscher nach etwa der halben Spülzeit im Gegenstrom intensiv gespült. Dies hat den Vorteil, daß das gesamte Chlorid durch die Intensivspülung entfernt wird.

Bevorzugt wird das Spülwasser in einem Spülwasserbehälter gesammelt und anschließend in einem weiteren, zweiten Kationenaustauscher das im Spülwasser sich befindende Kupfer ausgeschieden. Durch dieses Verfahren wird der Prozentsatz des rückgewonnenen Kupfers noch weiter erhöht, außerdem wird die Kupferbelastung des Spülwassers soweit verringert, daß dieses zum Rohwasserbcken einer vorhandenen Kreislaufanlage abgeführt werden kann. Es kann auch über eine Neutralisationsanlage mit NaOH als unschädliche Neutralisationslösung in die Kanalisation gegeben werden. Durch Nachschaltung eines Anionenaustauschers kann das Spülwasser auch für die Spülzone der Ätzanlage rückgewonnen werden.

Bevorzugt wird in dem weiteren, zweiten Kationenaustauscher ebenfalls Schwefelsäure zur Regeneration verwendet. Dies hat den Vorteil, daß dieser zweite Kationenaustauscher problemlos in die bereits vorhandene Anlage integriert werden kann.

Eine optimale Ätzung in der Ätzanlage und eine optimale Ausnutzung der Kupferrückgewinnungsanlage wird dadurch erreicht, daß der Ätzanlage CuCl_2 -Ätzlösung mit einer Kupfer-Konzentration von 50 bis 150, insbesondere von 110 bis 120 gCu/l entnommen und dem Ionenaustauscherprozeß zugeführt wird. Dies hat den Vorteil, daß die Ätzlösung in der Ätzanlage nach wie vor ihre volle Ätzleistung aufweist und nicht zur Ausschöpfung der Leistung der Ätzlösung abgewartet werden muß, bis die Ätzleistung der Ätzlösung nahezu vollständig erschöpft ist.

Die oben genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß auch mit einer Vorrichtung gelöst, die gekennzeichnet ist durch einen dem CuCl_2 -Ätzmittelstrom der Ätzanlage nachgeschalteten Kationenaustauscher, dessen Eingang mit einem konzentrierte CuCl_2 -Ätzlösung enthaltenden Vorlagebehälter und mit einem Schwefelsäure enthaltenden Behälter verbunden ist, und dessen Ausgang mit einem schwach konzentrierten CuCl_2 -Lösung enthaltenden Replenisher-Behälter und einem Kupfersulfat-Lösung enthaltenden Vorlagebehälter verbunden ist, an den ein Elektrolysebad angeschlossen ist.

Mit einer derartigen Vorrichtung werden die oben genannten Vorteile erzielt. Eine derartige Vorrichtung hat einen Flächenbedarf von etwa 20 m², was den Vorteil hat, daß sie mit nur geringem Aufwand an bereits bestehende Ätzanlagen nachrüstbar ist, ohne daß diese Ätzanlagen, unabhängig von deren Prinzip, Bauweise und Betriebsart, einfach am Replenisher-Zulauf und am CuCl_2 -Ätzlösungs-Auslauf anschließbar ist. Diese CuCl_2 -Ätzlösung wird in einen Vorlagebehälter geleitet, von dem sie dem Kationenaustauscher zugeführt wird. Die beim Austausch der Ionen entstehende Salzsäure wird dem Replenisher-Behälter zugeführt, aus dem wiederum die Ätzanlage versorgt

wird. Bei der Regeneration des Kationenaustauschers wird Schwefelsäure einem Schwefelsäurebehälter entnommen und das durch den Ionenaustausch entstehende Kupfersulfat einem Vorlagebehälter für das Elektrolysebad zugeführt. Schließlich wird in dem Elektrolysebad das Kupfer aus der Kupfersulfatlösung elektrolytisch abgeschieden.

Vorteilhaft ist der Ausgang des Kationenaustauschers mit dem Eingang des Replenisher-Behälters und/oder mit der Ätzanlage verbunden. Hierdurch wird die Rückführung der gebildeten Salzsäure ermöglicht.

Vorteilhaft ist der Eingang des Kationenaustauschers mit dem Ausgang einer schwach konzentrierte CuCl_2 -Replenisher-Lösung enthaltenden Replenisher-Behälter verbunden. Hierdurch wird die Möglichkeit geschaffen, daß der Kationenaustauscher vor der Beladung mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung mit Replenisher-Lösung vorgespült wird, so daß, wie oben bereits beschrieben, der Kationenaustauscher vollständig von Spülwasser befreit ist und eine Verwässerung der konzentrierten CuCl_2 -Ätzlösung verhindert wird.

Vorteilhaft sind der Eingang und/oder der Ausgang des Kationenaustauschers mit einem Spülwasser enthaltenden Behälter verbunden. Der Kationenaustauscher kann somit sowohl im Normaldurchlauf als auch im Gegenstrom mit Spülwasser gespült werden, wodurch z.B. beim Ionenaustausch anfallendes Chlorid vollständig entfernt als auch nach dem Durchbruch noch vorhandene CuCl_2 -Lösung und Schwefelsäure-Lösung sowie durch Ionenaustausch entstandene Kupfersulfatlösung aus dem Kationenaustauscher jeweils zu gegebener Zeit herausgespült werden kann. Dies hat den Vorteil, daß die einzelnen Lösungen nicht miteinander vermischt und dadurch verunreinigt werden.

Die Rückgewinnung des in das Spülwasser verschleppten Kupfers wird dadurch erreicht, daß an den Spülwasserbehälter ein weiterer Kationenaustauscher angeschlossen ist, der mit dem CuSO_4 -Vorlagebehälter und zur Regeneration mit dem Schwefelsäure enthaltenden Behälter verbunden ist. Dieser zweite Kationenaustauscher dient zur Behandlung des Spülwassers, das nach dem Durchlauf durch den Kationenaustauscher problemlos als Rohwasser entsorgt werden kann.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der unter Bezugnahme auf die Zeichnung ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung im einzelnen beschrieben ist. Dabei zeigt die Zeichnung eine schematische Wiedergabe der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

In der Zeichnung ist insgesamt mit 1 eine Ätzanlage und mit 2 eine Ionenaustauschanlage bezeichnet. Die Ätzanlage 1 weist eine Beladesta-

tion 3 auf, über die zu ätzende Kupferplatinen 4 den Ätzbädern der Ätzanlage 1 zugeführt werden. Unmittelbar an die Beladestation 3 schließt sich eine erste Ätzstation 5 an, in der die Platinen 4 sowohl von unten als auch von oben mit einer in der ersten Ätzstation 5 sich befindenden Ätzlösung 6 besprüht. Die Ätzlösung 6 wird hierfür mittels einer Pumpe einem Ätzbad 7 entnommen und über Sprühdüsen der Platine 4 zugeführt. Im Anschluß an die erste Ätzstation befindet sich eine zweite Ätzstation oder ein Replenisher-Bad 8 in dem die Platinen 4 ebenfalls von unten und von oben mit einer Ätzlösung 9 besprüht werden. Diese Ätzlösung 9 enthält mit ca. 20 gCu/l einen geringeren Kupferanteil als die Ätzlösung 6 mit ca. 120 gCu/l. Schließlich durchlaufen die Platinen 4 im Anschluß an das Replenisher-Bad 8 eine Spülstation 10, in der die Platinen 4 mit Spülwasser 11 besprüht werden. In einer Trockeneinrichtung 12 werden die Platinen 4 getrocknet und in einer Entladestation 13 in geätztem und getrocknetem Zustand der Ätzanlage 1 entnommen.

Als Ätzlösung wird in der ersten Ätzstation 5 und dem Replenisher-Bad 8 Kupfer (II)-Chlorid-Ätzlösung (CuCl_2) verwendet, die bezüglich der Transportrichtung der Platinen 4 im Gegenstrom das Replenisher-Bad 8 und die Ätzstation 5 durchströmt. Hierfür weist die Ätzanlage 1 einen Einlauf 14 und einen Auslauf 15 und zwischen dem Replenisher-Bad 8 und der Ätzstation 5 einen nicht gezeigten Überlauf auf.

An den Auslauf 15 der Ätzanlage 1 schließt sich ein Vorlagebehälter 16 an, in dem Kupferchloridlösung aus der ersten Ätzstation 5 angesammelt wird. Diese Kupferchloridlösung wird dem Ätzbad 7 dann entnommen, wenn eine nicht gezeigte Wichte-Meßeinrichtung feststellt, daß der Kupferanteil im Ätzbad 7 einen Wert im Bereich von etwa 120 gCu/l beträgt. Die dem Ätzbad 7 entnommene Menge wird über den nicht gezeigten Überlauf aus dem Replenisher-Bad 8 sofort wieder aufgefüllt. Da die Ätzlösung 9 aus dem Replenisher-Bad 8 einen geringeren Kupferanteil, nämlich in der Regel von etwa 20 - 50 gCu/l beträgt, nimmt der Kupferanteil im Ätzbad 7 ab. Die Entnahme aus dem Ätzbad 7 wird dann gestoppt, wenn die Wichte der Ätzlösung 6 einen vorbestimmten Wert unterschreitet. Um das Replenisher-Bad 8 nachzufüllen, ist der Einlauf 14 über eine Pumpe P mit einem Replenisher-Behälter 17 verbunden, aus dem über die Pumpe P gezielt CuCl_2 -Lösung mit einem Kupferanteil von etwa 20 gCu/l nachströmt. Auf diese Weise werden die Ätzlösungen 6 und 9 in der Ätzstation 5 und dem Replenisher-Bad 8 ständig erneuert, wodurch eine hohe gleichbleibende Qualität der Ätzung erreicht wird.

Die beiden Behälter 16 und 17 sind über Ventile 18 und 19 und einer Zulaufleitung 20, in der eine

Pumpe P angeordnet ist, mit einem Kationenaustauscher 21 verbunden. Die Zulaufleitung 20 mündet über ein weiteres Ventil 22 in eine Zuleitung 23 des Kationenaustauschers 21. An der Zuleitung 23 sind außerdem über ein Ventil 24, an der eine Leitung 25 angeschlossen ist, ein Schwefelsäure-Behälter 26 angeschlossen und außerdem über ein Ventil 27 und eine Leitung 28 angeschlossen, über die vollentsalztes Wasser aus einer nicht gezeigten Anlage zugeführt werden kann. Ferner ist über ein Ventil 29 eine Luftleitung 30 angeschlossen. Die Zuleitung 23 mündet ihrerseits über ein Ventil 31 und eine Leitung 32 in einen Spülwasserbehälter 33. Über ein Ventil 34 und eine Leitung 35 ist die Zuleitung 23 mit dem Spülwasserbehälter 33 verbunden. Schließlich weist der Kationenaustauscher 21 eine Ableitung 36 auf, in die über ein Ventil 37 eine Abzweigung der vollentsalztes Wasser führenden Leitung 28 mündet. Über ein Ventil 38 und eine Leitung 39 ist die Leitung 36 ebenfalls mit dem Spülwasserbehälter 33 verbunden. Über ein Ventil 40 und eine Leitung 41 ist eine Verbindung mit dem Replenisher-Behälter 17 hergestellt, wohingegen ein Ventil 42 und eine Leitung 43 die Verbindung der Ableitung 36 mit einem CuSO_4 -Vorlagebehälter 44 herstellen. Dieser Vorlagebehälter 44 ist seinerseits über eine Pumpe P und eine Leitung 45 an das obere Ende des Schwefelsäure-Behälters 26 angeschlossen. Ferner ist mit dem Vorlagebehälter über eine Pumpe P und eine Leitung 46 das untere Ende eines Elektrolysebades 47 angeschlossen, dessen Überlauf 48 wiederum in den Vorlagebehälter 44 mündet.

In der Zeichnung ist außerdem ein weiterer, zweiter Kationenaustauscher 49 wiedergegeben, dessen Zulauf 50 über ein Ventil 51 und eine Leitung 52 mit dem Schwefelsäure-Behälter 26 verbunden ist. Eine Verbindung zu der vollentsalztes Wasser führenden Leitung 28 besteht über eine Leitung 53 und ein Ventil 54. Über ein Ventil 55 ist der Zulauf 50 schließlich an eine Rohwasserleitung 56 angeschlossen, über die aus dem Kationenaustauscher 49 austretendes Rohwasser z.B. in eine nicht gezeigte Kreislaufanlage ablaufen kann. Der Kationenaustauscher 49 weist außerdem eine Ableitung 57 auf, die über ein Ventil 58 und eine Leitung 59, in der eine Pumpe P vorgesehen ist, mit dem unteren Ende des Spülwasserbehälters 33 verbunden ist. Über die Leitung 53 kann außerdem vollentsalztes Wasser über ein Ventil 60 der Ableitung 57 zugeführt werden. Ausgangsseitig weist die Ableitung 57 ein Ventil 61 auf, das ebenfalls über eine Abzweigung mit der Rohwasserleitung 56 verbunden ist. Schließlich ist die Ableitung 57 über ein Ventil 62 und eine Leitung 63 mit dem Vorlagebehälter 44 für das Elektrolysebad 47 verbunden.

Nachfolgend wird die Funktionsweise der Anlage beschrieben. In Bereitstellung ist der Kationen-

austauscher 21 der Ionenaustauschanlage 2 zunächst mit vollentsalztem Wasser gefüllt. Dieses Wasser wird durch Druckluft über die Leitung 30 und das Ventil 29 aus dem Kationenaustauscher 21 herausgedrückt. Dabei strömt das vollentsalzte Wasser über das Ventil 38 und die Leitung 39 in den Spülwasserbehälter 33 über. Bei diesem Vorgang sind die jeweils anderen Ventile geschlossen. Nach dem Ausblasen des Wasser mittels Druckluft wird das im Kationenaustauscher 21 noch vorhandene Restwasser mit Replenisher-Lösung aus dem Replenisher-Behälter 17 über das Ventil 19, die Leitung 20 und die Pumpe P sowie das Ventil 22 herausgedrückt. Ist nun der Kationenaustauscher 21 mit der Replenisher-Lösung gefüllt, so wird er mit der im Vorlagebehälter 13 sich befindenden CuCl_2 -Lösung, die einen Kupferanteil von 120 gCu/l aufweist, gefüllt, die über das Ventil 18, die Leitung 20 und das Ventil 22 über die Pumpe P in den Kationenaustauscher 21 eingedrückt wird. Die im Austauscher 21 sich befindende Replenisher-Lösung wird bei diesem Vorgang über das Ventil 40 und die Leitung 41 zurück in den Replenisher-Behälter 17 gedrückt. Sobald die für einen Ionenaustausch erforderliche Menge an CuCl_2 -Ätzlösung dem Vorlagebehälter 16 entnommen worden ist, schalten die Ventile 18 und 19 um, so daß nun wieder Replenisher-Lösung dem Behälter 17 entnommen und durch den Kationenaustauscher 21 geleitet wird. Schließlich wird über das Ventil 27 und die Leitung 28 vollentsalztes Wasser nachgedrückt, und das Ventil 40 dann geschlossen, wenn der Replenisher-Behälter 17 angefüllt ist. Gleichzeitig mit dem Schließen des Ventils 40 wird das Ventil 38 geöffnet, so daß das Spülwasser über die Leitung 39 in den Spülwasserbehälter 33 abfließen kann. Dieser Spülvorgang wird so lange durchgeführt, bis das ganze Chlorid aus dem Kationenaustauscher 21 entfernt ist.

Bei einer bevorzugten Variante kann vorgesehen sein, daß nach etwa der halben Spülzeit eine Intensivspülung im Gegenstrom dadurch durchgeführt wird, daß über das Ventil 37 und die Leitung 28 vollentsalztes Wasser im Gegenstrom in den Kationenaustauscher 21 eingeleitet wird, wobei dieses vollentsalztes Wasser den Austauscher 21 über das Ventil 34 und die Leitung 35 wieder verläßt und im Spülwasserbehälter 33 angesammelt wird.

Nach dem Spülvorgang wird der Kationenaustauscher 21 mit Druckluft L über die Leitung 30 und das Ventil 29 wieder leergedrückt, und vom Spülwasser befreit. Anschließend wird dem Kationenaustauscher 21 über das Ventil 24 und die Leitung 25 aus dem Schwefelsäure-Behälter 26 insbesondere 10%-ige Schwefelsäure (H_2SO_4) zugeführt. Die nun mit Kupfer beladene Regenerationslösung (CuSO_4) oder Kupfer(II)-Sulfat-Lösung strömt über das Ventil 42 und die Leitung 43 aus

dem Kationenaustauscher 21 ab und wird im Vorlagebehälter 44 angesammelt. Dieser Vorgang ist zeitgesteuert und dauert etwa 30 Minuten. Bei diesem Vorgang werden die im Kationenaustauscher 21 enthaltenen Cu^{2+} -Ionen durch H^+ -Ionen ersetzt.

Nach dem Austauschvorgang, d.h. nach dem Durchbruch des Kationenaustauschers 21, wird dieser wieserum mit Luft leergedrückt, so daß die ganze Kupfersulfatlösung aus dem Austauscher 21 entfernt wird. Anschließend wird der Austauscher 21 abermals mit vollentsalztem Wasser gespült, das im Spülwasserbehälter 39 angesammelt wird. In dieser mit Spülwasser gefüllten Position ist der Kationenaustauscher 21 wieder bereit für den nächsten Ionenaustauschprozeß. Dieser nächste Prozeß beginnt dann, wenn der Füllstand im Vorlagebehälter 16 einen bestimmten Wert erreicht. Der ganze Ionenaustauschvorgang kann demnach programmgesteuert ablaufen.

Das durch die Spülung mit vollentsalztem Wasser oder in die Spülstation 10 der Ätzanlage 1 verschleppte Kupfer wird über einen zweiten Kationenaustauscher 49 abgeschieden. Dieser Kationenaustauscher 49 wird hierfür über das Ventil 58 im Gegenstrom, d.h. von unten nach oben, über die Leitung 49 mit mit Kupfer beladenem Spülwasser beschickt, das nach dem Ionenaustauschvorgang über das Ventil 55 und die Leitung 56 zur Entsorgung oder Wiederverwendung aus dem Austauscher 49 heraus geleitet wird. Nach dem Durchbruch des Austauschers 49, d.h. nach dem Austausch aller H^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen, wird dieser über das Ventil 51 und die Leitung 52 mit Schwefelsäure aus dem Schwefelsäure-Behälter 26 beschickt und im Gegenstrom regeneriert, wobei über das Ventil 62 und die Leitung 63 die durch Austausch der Cu^{2+} -Ionen durch H^+ -Ionen entstandene Kupfersulfat in den Vorlagebehälter 44 abgeführt wird.

Das an der Leitung 56 anfallende gereinigte Wasser kann entweder als Rohwasser in einer Kreislaufanlage weiterverarbeitet werden, oder über eine Neutralisationsanlage mit NaOH als Neutralsalzlösung in die Kanalisation gegeben werden. Durch Nachschaltung eines Anionenaustauschers kann das Rohwasser auch als frisches Spülwasser für die Spülstation 10 rückgewonnen werden.

Die im Vorlagebehälter 44 anfallende Kupfersulfatlösung wird nun über die Pumpe P und die Leitung 46 dem Elektrolysebad 47 zugeführt, wo schließlich das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird. Die abgereicherte Kupfersulfatlösung wird dem Elektrolysebad 47 über den Überlauf 48 entnommen und dem Vorlagebehälter 44 wieder zugeführt. Dabei wird die Kupfersulfatlösung auf einen Kupferanteil von weniger als 100 mgCu/l abgereichert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Kupfer, insbesondere aus CuCl_2 -Ätzlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kationenaustauscher mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung beladen wird und dabei die H^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült und anschließend zur Regeneration mit H_2SO_4 beladen wird, wobei die Cu^{2+} -Ionen wieder durch H^+ -Ionen ersetzt werden, daß der Kationenaustauscher nach dem Durchbruch gespült wird und daß die bei der Regeneration anfallende CuSO_4 -Lösung in eine Elektrolysebad eingeleitet und daß das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird.
2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher vor dem Beladen mit konzentrierter CuCl_2 -Ätzlösung mit schwach konzentrierter CuCl_2 -Replenisher-Lösung von vollentsalztem Wasser freigespült wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher nach etwa der halben Spülzeit im Gegenstrom intensiv gespült wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülwasser in einem Spülwasserbehälter gesammelt und anschließend in einem weiteren Kationenaustauscher das im Spülwasser sich befindende Kupfer abgeschieden wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem weiteren Kationenaustauscher ebenfalls H_2SO_4 zur Regeneration verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ätzanlage CuCl_2 -Ätzlösung mit einer Kupferkonzentration von 50 bis 150, insbesondere von 110 bis 120 gCu/l entnommen und dem Ionenaustauschprozeß zugeführt wird.
7. Vorrichtung zur Abtrennung von Kupfer, insbesondere aus CuCl_2 -Ätzlösungen, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen dem CuCl_2 -Ätzmittelstrom der Ätzanlage (1) nachgeschalteten Kationenaustauscher (21), dessen Eingang (23) mit einer konzentrierten CuCl_2 -Ätzlösung enthaltenden Vorlagebehälter (16) und mit einem H_2SO_4 enthaltenden Behälter (26) verbunden

ist, und dessen Ausgang (36) mit einem schwach konzentrierte CuCl_2 -Lösung enthaltenden Replenisher-Behälter (17) und einem CuSO_4 -Lösung enthaltenden Vorlagebehälter (44) verbunden ist, an dem ein Elektrolysebad (47) angeschlossen ist. 5

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Eingang (23) des Kationenaustauschers (21) mit dem Ausgang eines schwach konzentrierte CuCl_2 -Replenisher-Lösung enthaltenden Replenisher-Behälter (17) verbunden ist. 10

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Eingang (23) und/oder der Ausgang (36) des Kationenaustauschers (21) mit einer Spülleitung (28) und/oder mit einem Spülwasser enthaltenden Behälter (33) verbunden ist bzw. sind. 15 20

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß an den Spülwasserbehälter (33) ein weiterer Kationenaustauscher (49) angeschlossen ist, der mit dem CuSO_4 -Vorlagebehälter (44) und zur Regeneration mit dem H_2SO_4 enthaltenden Behälter (26) verbunden ist. 25

30

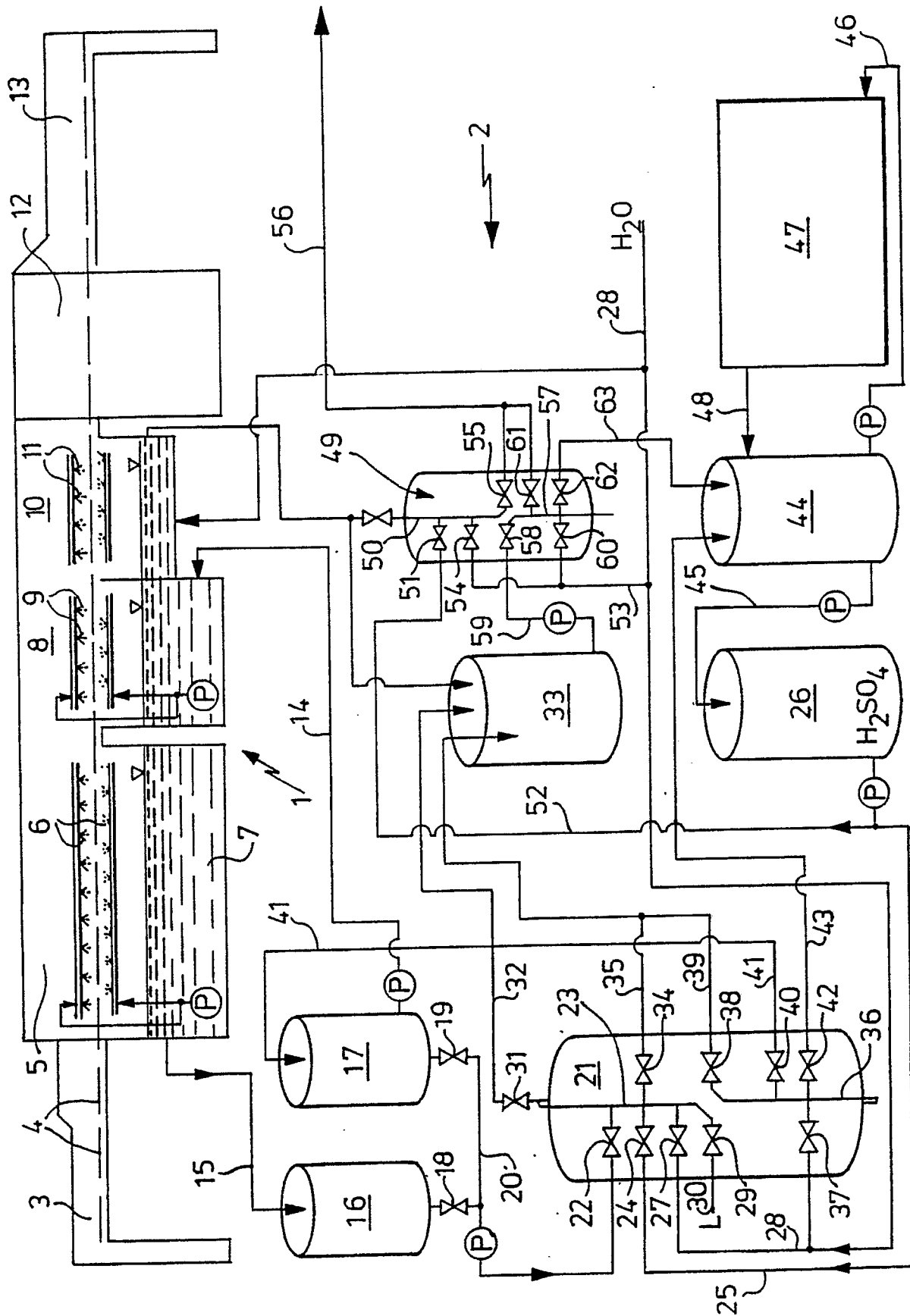
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 7354

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 241 462 (BACH & CO.) * Patentansprüche; Figur 1 * - - -	1	C 23 F 1/46
A	US-A-4 329 210 (V. MERCHANT) * Patentansprüche 1,2,4-9; Figur * - - -	1,7	
A	GALVANOTECHNIK, Band 78, Nr. 10, Oktober 1987, Seiten 2985-2989, Saulgau, DE; M. BRINGMANN: "Wirtschaftliche und umweltfreundliche Regeneration von gebräuchlichen Ätzmedien auf elektrolytischem Wege" - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		02 September 91	TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			