



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 561 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 18/16**

(21) Anmeldenummer: 98107584.9

(22) Anmeldetag: 25.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.05.1997 DE 19719020

(71) Anmelder:
**KM Europa Metal Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:

- Fischwasser, Klaus, Prof. rer. nat.
01326 Dresden (DE)
- Lieber, Hans-Wilhelm, Prof. Dr.-Ing.
14129 Berlin (DE)
- Blittersdorf, Ralph, Dr. rer. nat.
12279 Berlin (DE)
- Heuss, Annette, Dipl.-Ing. (FH)
14513 Teltow (DE)
- Reiter, Ulrich, Dr.-Ing.
49080 Osnabrück (DE)
- Harnischmacher, Werner, Dr. rer. nat.
49078 Osnabrück (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren von Verzinnungslösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regenerieren von verbrauchten Verzinnungslösungen, welche Zinn und Kupferionen, freien und an die Kupferionen gebundenen Komplexbildner sowie verbrauchtes und unverbrauchtes Reduktionsmittel enthalten. Durch eine entsprechende Spültechnik wird das Spülwasser des Verzinnungsprozesses auf eine 10 bis 15 %ige Verdünnung der Prozeßlösung konzentriert. Diese so hergestellte Regenerationslösung wird einer Elektrolysezelle (2) zugeleitet. Diese umfaßt eine Kathodenkammer (3), eine Mittelkammer (4) und eine Anodenkammer (5). Die Kathodenkammer (3) ist durch eine Anionenaustauschermembran (8) und die Anodenkammer (5) ist durch eine Kationenaustauschermembran (9) von der Mittelkammer (4) getrennt. Die Regenerationslösung wird zunächst in die Kathodenkammer (3) geleitet. Hier wird die Störkomponente Kupfer kathodisch abgeschieden. Nach einer entsprechenden Verweilzeit wird die an Kupfer abgereicherte Regenerationslösung in die Mittelkammer (4) umgepumpt, wo eine Zinnanreicherung von aus der Anodenkammer (5) durch die Kationenaustauschermembran (9) diffundierten Zinnionen erfolgt. Die regenerierte Lösung wird anschließend in den Verzinnungsprozeß zurückgeführt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regenerieren von verbrauchten Verzinnungslösungen.

5 Die außenstromlose Verzinnung von Kupferwerkstücken mittels einer wäßrigen Verzinnungslösung ist ein gängiges Verfahren in der Oberflächenbeschichtungstechnik. Es findet beispielsweise bei der Innenverzinnung von Kupferrohren oder der Verzinnung von Platinen für integrierte Schaltkreise Anwendung.

10 Die Verzinnungslösung enthält wäßrig gelöste Zinnionen, welche aufgrund einer chemischen Reduktion mittels eines geeigneten Reduktionsmittels auf dem Kupfer abgeschieden werden. Hierbei findet an der Oberfläche der Kupferwerkstücke ein Austausch zwischen den Metallen statt, der durch einen in der Verzinnungslösung enthaltenen Komplexbildner ermöglicht wird. Als Reduktionsmittel wird vor allem Hypophosphit eingesetzt, als Komplexbildner findet meist Thioharnstoff Anwendung.

15 Durch die Herabsetzung des Redoxpotentials von Kupfer in der komplexgebundenen Form, geht Kupfer in Lösung und Zinn scheidet sich auf der Oberfläche des Kupferwerkstücks ab. Da bei chemischen Reaktionen keine freien Elektronen auftreten, ist die Oxidation eines Reaktionspartners stets von der Reduktion eines anderen begleitet.

20 Mit dem Prozeß der außenstromlosen Verzinnung ist folglich eine Anreicherung von Kupfer und eine Abreicherung von Zinn in der Verzinnungslösung verbunden. Im konventionellen Betrieb muß daher Zinn und Komplexbildner nachdosiert werden, bis eine Kupfergrenzkonzentration erreicht ist, bei der die Lösung unbrauchbar ist und ausgetauscht werden muß. Des Weiteren muß von Zeit zu Zeit Reduktionsmittel nachdosiert werden, da sich dieses verbraucht, wenn nach dem Erreichen einer vollständigen Zinnschicht noch weiteres Metall abgeschieden werden soll.

Die verbrauchte Verzinnungslösung enthält dann Zinn- und Kupferionen, freien und an die Kupferionen gebundene Komplexbildner, verbrauchtes und unverbrauchtes Reduktionsmittel und gegebenenfalls weitere Bestandteile oder prozeßtechnisch bedingte Verunreinigungen.

25 Zur Regenerierung eines galvanischen Verzinnungselektrolyten wird durch die DE 27 42 718 A1 vorgeschlagen, zuerst die Zinnionen mittels Elektrolyse zu entfernen und dann im Anschluß die Fremdmetallionen in einem Kationenaustauscher zu entfernen.

30 Durch die DE 43 10 366 C1 zählt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regenerieren von wäßrigen, außenstromlos arbeitenden Beschichtungslösungen zur Metallbeschichtung mittels Metallionen und eines Reduktionsmittels zum Stand der Technik. Hierbei wird eine Kombination eines Ionenaustauscher-Prozesses mit den Elektrodenreaktionen der Elektrolyse vorgenommen.

Der Vorgang findet in einer mindestens vierkammerigen Elektrolysezelle statt. Es wird eine elektrolytische Regeneration erreicht durch Reduktion von im Prozeß entstehendem Orthophosphit in einer Kathodenkammer zu Hypophosphit und durch elektrodialytische Bereitstellung von gegenionenfreien Nachschärfchemikalien.

35 Eine elektrolytische Regeneration von außenstromlos arbeitenden Verzinnungslösungen konnte bislang nicht erfolgreich praktiziert werden, da bereits die thermodynamischen Potentiale des komplexgebundenen Kupfers und des Zinns gegen eine Kupferabscheidung sprechen.

40 Hier setzt die vorliegende Erfindung ein, deren Aufgabe es ist, ein Verfahren und eine Vorrichtung aufzuzeigen, welche es ermöglichen, die sich anreichernde Störkomponente Kupfer durch kathodische Abscheidung abzutrennen und gleichzeitig die sich verbrauchende Komponente Zinn nachzuliefern, so daß hierdurch die Nutzungsdauer bzw. Standzeit von außenstromlos arbeitenden Verzinnungslösungen für Kupferwerkstücke deutlich verlängert werden kann.

Die Lösung des verfahrensmäßigen Teils dieser Aufgabe besteht in den Merkmalen des Anspruchs 1.

Die Lösung des gegenständlichen Teils dieser Aufgabe ist in den Merkmalen des Anspruchs 8 zu sehen.

45 Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 7 charakterisiert. Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung bilden den Gegenstand der abhängigen Ansprüche 9 bis 12.

50 Kernpunkt der Erfindung bildet die Maßnahme, verbrauchte Verzinnungslösung in starker Verdünnung zu regenerieren. Erfindungsgemäß wird eine Kombination von Elektrodenreaktionen der Elektrolyse mit Transportprozessen in Ionenaustauschmembranen vorgenommen. Hierbei erfolgt eine Abreicherung von Kupfer durch kathodische Abscheidung aus einer Verdünnung der Verzinnungslösung und Anreicherung von Zinn durch anodische Auflösung und Transport durch eine Kationenaustauschermembran.

55 Die Erfindung macht sich dabei die Erkenntnis zu eigen, daß bei einer Regenerationslösung, in der die im Verzinnungsprozeß verwendete Verzinnungslösung stark verdünnt vorliegt, sich die Abscheideverhältnisse gegenüber der originalkonzentrierten Verzinnungslösung umkehren und sich bevorzugt Kupfer aus dem thermodynamisch benachteiligten Kupferkomplex abscheidet. Dadurch kann die Störkomponente Kupfer abgereichert und die für den Prozeß notwendige Komponente Zinn durch anodische Auflösung nachgeliefert werden.

Die Regenerationslösung wird einer Elektrolysezelle zugeleitet, welche eine Kathodenkammer mit eingegliederter Kathode, eine Mittelkammer und eine mit einem Anolyten gefüllte Anodenkammer mit eingegliederter Anode umfaßt.

Die Kathodenkammer ist durch eine Anionenaustauschermembran von der Mittelkammer getrennt, wohingegen zwischen Anodenkammer und Mittelkammer eine Kationenaustauschermembran eingegliedert ist. Zwischen Anode und Kathode ist eine elektrische Potentialdifferenz angelegt.

In der Elektrolysezelle gelangt die Regenerationslösung zunächst in die Kathodenkammer und verweilt dort unter

5 Abscheidung von Kupfer an die Kathode. Die Verweilzeit ist abhängig von der zugeführten Gesamtmetallmenge. Anschließend wird die an Kupfer abgereicherte Regenerationslösung in die Mittelkammer geleitet, wo eine Zinnanreicherung von aus dem Anolyten der Anodenkammer durch die Kathodenaustrauschermembran durchgetretenen Zinnionen erfolgt.

Danach kann die aufbereitete, mit Zinn angereicherte Regenerationslösung aus der Mittelkammer der Weiterverwendung zugeführt werden.

Zweckmäßigerweise wird die aufbereitete Regenerationslösung in den Verzinnungsprozeß zurückgeführt, wo sie auch die dort durch Verdunstung auftretenden Wasserverluste ausgleicht.

Gemäß den Merkmalen des Anspruchs 2 besteht die Regenerationslösung aus einer 5 bis 50 %igen Verdünnung der Verzinnungslösung. Als besonders vorteilhaft wird ein Konzentrationsbereich zwischen 10 bis 15 % angesehen.

15 Auch wenn es grundsätzlich möglich ist, die Regenerationslösung durch Abziehen von Verzinnungslösung aus dem Beschichtungsprozeß und Zumischen einer entsprechend hohen Menge von Wasser zu erhalten, ist eine besonders vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens in den Merkmalen des Anspruchs 3 zu sehen. Danach wird die Regenerationslösung aus einem Spülprozeß der Kupferwerkstücke gewonnen.

Das durch eine geeignete Spültechnik aufkonzentrierte Spülwasser, das eine Elektrolytkonzentration von vorzugsweise 10 bis 15 % der Prozeßlösung besitzt, wird dann in die Kathodenkammer der Elektrolysezelle geleitet.

Die Verdünnung der Verzinnungslösung, die sich automatisch beim Spülprozeß ergibt und durch geeignete Spültechniken auf den geforderten Konzentrationsbereich gebracht wird, ermöglicht die kathodische Abscheidung von Kupfer aus dem Komplex gegenüber Zinn, und zwar obwohl die thermodynamischen Redoxpotentiale dies nicht erwarten lassen.

25 Die in der Regenerationslösung enthaltenen Kupferionen werden kathodisch abgeschieden. In geringem Maße werden auch die ebenfalls in der Regenerationslösung enthaltenen Zinnionen kathodisch mit abgeschieden. Die Ionen des Reduktionsmittels können durch die Ionenaustauschermembranen in die Mittelkammer diffundieren, in der sich die Regenerationslösung des vorhergehenden Regeneriertakts befindet. Diese ist bereits an Kupfer abgereichert.

Nach der Kupferanreicherung in der Kathodenkammer wird die Regenerationslösung in die Mittelkammer überführt, in der die Zinnanreicherung stattfindet.

Hierbei gelangen Zinnionen, die in der Anodenkammer anodisch aufgelöst werden, durch Diffusion aus der Anodenkammer durch die Kationenaustauschermembran in die Mittelkammer. Die Anionen des Reduktionsmittels werden durch die Kationenaustauschermembran an einem Durchtritt in die Anodenkammer gehindert, so daß sie in der Mittelkammer verbleiben.

35 Die Kombination von Elektrodenreaktionen der Elektrolyse mit Transportprozessen in Ionenaustauschermembranen ermöglicht erfindungsgemäß eine selektive Abscheidung der Störkomponente Kupfer aus einer Regenerationslösung in Form von verdünnter Verzinnungslösung.

Im Anschluß an die Zinnanreicherung wird die regenerierte Lösung in den Verzinnungsprozeß zurückgeführt und frischt die Verzinnungslösung auf. Hierdurch wird die Standzeit und Nutzungsdauer der Verzinnungslösung deutlich verlängert.

40 Als Anolyt, der in einem eigenen Kreislauf geführt wird (Anspruch 4), kommt Schwefelsäure zur Anwendung, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 3 % und 6 % (Anspruch 5). Hier verläuft eine anodische Auflösung des Zinns ohne Polarisationseffekt mit nahezu 100 %iger Stromausbeute.

Alternativ kann als Anolyt auch Tetrafluoroborsäure oder Methansulfonsäure eingesetzt werden, wie dies Anspruch 45 6 vorsieht.

Nach den Merkmalen des Anspruchs 7 liegt die Temperatur in der Elektrolysezelle zwischen 10 °C und 60 °C. Am besten verläuft die kathodische Abreicherung an Kupfer und Anreicherung an Zinn in einem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 40 °C.

Die Regenerationslösung wird in der Elektrolysezelle bewegt, wie dies Anspruch 9 vorsieht. Dies kann beispielsweise durch das Umpumpen von Kammer zu Kammer erfolgen oder durch ein Röhren in den Kammern. Hierdurch werden Polarisationseffekte in den Kammern, insbesondere an den Membranoberflächen, vermieden.

Zur Gewährleistung optimaler Regenerationsbedingungen kann die Temperatur der Elektrolysezelle steuerbar sein (Anspruch 10).

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl im kontinuierlichen Taktbetrieb als auch im Chargenbetrieb durchführen.

Die Regenerationslösung kann entweder quasi kontinuierlich in zwei Takten durch die Kathodenkammer bzw. Mittelkammer der dreikammerigen Membranelektrolyse geführt oder es kann ein Anteil der Verzinnungslösung als Charge verdünnt in der Zelle regeneriert und anschließend wieder der Verzinnungslösung zugeführt werden.

Vorzugsweise besteht das Kathodenmaterial aus Kupfer oder Edelstahl (Anspruch 11). Das Anodenmaterial besteht aus Zinn. Dies ist eine Voraussetzung für die Zinnanreicherung während des Regenerationsprozesses.

Da ein Verzinnungsprozeß üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 °C und 80 °C durchgeführt wird, treten entsprechend hohe Verdunstungsverluste in der Verzinnungslösung auf. Die zugeführte aufbereitete Regenerationslösung gleicht diese aus. Falls erforderlich, kann eine bedarfsgerechte prozeßabhängige Korrektur bzw. Einstellung der Regenerationslösung vorgenommen werden. Auf diese Weise wird durch das erfindungsgemäße Verfahren auch eine günstigere Wasserkreislaufführung erreicht.

Gemäß den Merkmalen des Anspruchs 12 können zwei oder mehrere Elektrolysezellen stapelweise hintereinander (Reihenschaltung) oder parallel nebeneinander (Parallelschaltung) geschaltet werden. Damit wird eine hohe Kapazität für die Aufbereitung verbrauchter Verzinnungslösungen bereitgestellt.

Die Erfindung ist nachstehend durch ein Beispiel und eine Abbildung näher erläutert.

Das Beispiel betrifft einen Verzinnungselektrolyten zur außenstromlosen Verzinnung der auf Fluoroboratbasis mit dem Komplexbildner Thioharnstoff und dem Reduktionsmittel Hypophosphit aufgebaut ist.

Für das Beispiel gelten die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Daten:

15

Redoxpotentiale:



mit $x = 4, (3)$ und TH = Thioharnstoff, aus polarographischen Daten [J. Am. Chem. Soc., 72, 4724, (1950)]



35

Stabilitätskonstanten:

$$K_s (\text{Cu}(\text{TH})_2^+) = 2,0 \times 10^{12}$$

$$K_s (\text{Cu}(\text{TH})_3^+) = 2,0 \times 10^{14}$$

$$K_s (\text{Cu}(\text{TH})_4^+) = 3,4 \times 10^{15} \text{ bzw. } 2,4 \times 10^{15}$$

aus [Inorg. Chem., 15, 940, (1976)] und [J. Am. Chem. Soc., 72, 4724, (1950)]

In der Tabelle sind außer den Reaktionsgleichgewichten für das System aus Zinnionen, komplexgebundenen Kupferionen und Anionen des Reduktionsmittels auch diejenigen der chemischen Wasserzerersetzung aufgeführt, da diese bei der Membranelektrolyse, insbesondere bei stark verdünnten Lösungen, mit berücksichtigt werden müssen.

Es zeigt sich anhand der Daten, daß freies Kupfer, sowohl als Cu(I) als auch als Cu(II) bevorzugt gegenüber Zinn abgeschieden werden könnte. Da das Kupfer aber ausschließlich als komplexgebundenes Kupfer vorliegt, erfolgt eine Zinnabscheidung. Dies ist in konzentrierten Lösungen auch der Fall.

Die Erfindung führt dazu, daß bei der Regenerationslösung in der Verzinnungslösung in der angegebenen Verdünnung vorliegt, elektrodenkinetische Effekte (Durchtrittsreaktion, Austauschstromdichte, Überspannung) eine zunehmend wichtigere Rolle spielen, so daß trotz der ungünstigen Potentialverhältnisse bevorzugt Kupfer abgeschieden werden kann.

Der Ablauf des Regenerationsprozesses einer Verzinnungslösung ist in Figur 1 verdeutlicht. Die für das System wichtigen Reaktionsgleichgewichte, Redoxpotentiale und Komplexbabilitätskonstanten finden sich in vorstehender Tabelle.

Mit 1 ist in der Figur 1 eine Anlage zur außenstromlosen Verzinnung von Kupferwerkstücken mittels einer wäßrigen Verzinnungslösung bezeichnet.

Im Anschluß an den Verzinnungsprozeß werden die Kupferwerkstücke in einem Spülvorgang gereinigt. Der Spülvorgang ist mit SP, die Wasserzuführung durch den Pfeil W gekennzeichnet. Hierbei wird der aus der Verzinnungslösung durch Elektrolytausschleppung ausgeschleppte Anteil durch das Spülwasser verdünnt. Durch eine entsprechende Spültechnik wird das Spülwasser auf eine 10 bis 15 %ige Verdünnung der Prozeßlösung konzentriert.

5 Die so hergestellte Regenerationslösung wird einer dreikammerigen Elektrolysezelle 2 zugeleitet. Die Elektrolysezelle umfaßt eine Kathodenkammer 3, eine Mittelkammer 4 und eine Anodenkammer 5.

In der Kathodenkammer 3 befindet sich eine Kathode 6 aus Kupfer, in der Anodenkammer 5 ist eine Anode 7 aus Zinn angeordnet. Zwischen Anode 7 und Kathode 6 ist eine Potentialdifferenz angelegt.

Die Kathodenkammer 3 ist durch eine Anionenaustauschermembran 8 und die Anodenkammer 5 durch eine Kationenaustauschermembran 9 von der Mittelkammer 4 getrennt.

Die Regenerationslösung wird zunächst in die Kathodenkammer 3 geleitet (Pfeil P1). Die Störkomponente Kupfer wird dann aus dem Thioharnstoffkomplex bei einer Stromdichte von 0,4 bis 0,6 A/dm² zu über 95 % kathodisch abgeschieden und damit aus dem System entfernt. Gleichzeitig können Anionen, wie das Tetrafluoroboratanion und das Hypophosphitanion durch die Anionenaustauschermembran 8 in die Mittelkammer 4 durchtreten.

15 Als Nebenreaktionen können eine Mitabscheidung des Zinns von weniger als 35 %, die Zersetzung von Wasser durch Wasserstoffentwicklung und eine Reduktion von Orthophosphitanionen zu Hypophosphit über den entstehenden Wasserstoff eintreten. Insbesondere die Wasserzersetzung aufgrund der Verdünnung führt zu einer geringeren Stromausbeute (ca. 40 %) bezüglich der Metallabscheidung.

Nach einer der abzuscheidenden Metallmenge entsprechenden Verweilzeit wird der Inhalt der Kathodenkammer 3 20 in die Mittelkammer 4 umgepumpt (siehe Pfeil P 2). Hier findet eine Zinnanreicherung durch Zinnionen statt, die aus der Anodenkammer 5 durch die Kationenaustauschermembran 9 diffundieren. Die Tetrafluoroborat- und Hypophosphitionen können wegen der Kationenaustauschermembran 9 nicht in die Anodenkammer 5 durchtreten.

25 Im Anschluß an die Zinnanreicherung kann die regenerierte Lösung in den Verzinnungsprozeß zurückgeführt werden (Pfeil P3). Hierdurch können auch die im Verzinnungsprozeß auftretenden Verdunstungsverluste ausgeglichen werden. Die im Verzinnungsprozeß auftretende Verdunstung ist durch die Pfeile V angedeutet. Falls erforderlich, kann eine Bedarfskorrektur (Pfeil BK) der aufbereiteten verdünnten Lösung auf die prozeßtechnischen Anforderungen der Verzinnungslösung vorgenommen werden.

30 Die jeweiligen Elektrolytlösungen in den drei Reaktionskammern (Kathodenkammer 3, Mittelkammer 4, Anodenkammer 5) werden bewegt, damit Polarisationseffekte in den Reaktionskammern 3, 4, 5, insbesondere an den Membranoberflächen, vermieden werden. Die Bewegung in der Kathodenkammer 3 und in der Mittelkammer 4 ist durch die Pfeile B1 und B2 angedeutet. Die Bewegung B1, B2 kann beispielsweise durch Röhren erfolgen. Der Anolyt (H₂SO₄) in der Anodenkammer 5 wird in einem eigenen Kreislauf geführt. Dieser ist durch den Pfeil B3 gekennzeichnet.

35 Die Kombination von Elektrodenreaktionen der Elektrolyse mit Transportprozessen in Ionen austauschermembranen ermöglicht somit eine selektive Abscheidung der Störkomponente Kupfer aus einer verdünnten Verzinnungslösung bei gleichzeitiger Anreicherung von Zinn über anodische Auflösung und Transport der Zinnionen durch die Kationenaustauschermembran. Die regenerierte Lösung wird in die Verzinnungslösung des Verzinnungsprozesses zurückgeführt. Hierdurch wird die Standzeit bzw. die Nutzungsdauer der Verzinnungslösung deutlich verlängert.

40 Erfindungsgemäß ist es möglich, daß zwei oder mehrere der vorbeschriebenen Elektrolysezellen 2 stapelweise hintereinander (Reihenschaltung) oder parallel nebeneinander (Parallelschaltung) geschaltet sind. Auf diese Weise wird die jeweils bedarfsgerecht gestaltete Kapazität für die Aufbereitung von Verzinnungslösungen erreicht.

Bezugszeichenaufstellung

- 1 - Verzinnungsanlage
- 2 - Elektrolysezelle
- 3 - Kathodenkammer
- 4 - Mittelkammer
- 5 - Anodenkammer
- 6 - Kathode
- 7 - Anode
- 8 - Anionenaustauschermembran
- 9 - Kationenaustauschermembran
- B1 - Pfeil
- B2 - Pfeil
- B3 - Pfeil
- BK - Bedarfskorrektur
- P1 - Pfeil
- P2 - Pfeil

P3 - Pfeil

SP - Spülvorgang

V - Verdunstung

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Regenerieren einer wäßrigen, außenstromlos arbeitenden Verzinnungslösung für Kupferwerkstücke, welche Zinn- und Kupferionen, freien und an die Kupferionen gebundenen Komplexbildner sowie verbrauchtes und unverbrauchtes Reduktionsmittel enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine verdünnte Verzinnungslösung enthaltende Regenerationslösung einer Elektrolysezelle (2) zugeleitet wird, welche eine Kathodenkammer (3) mit eingegliederter Kathode (6), eine Mittelkammer (4) und eine mit einem Anolyten gefüllte Anodenkammer (5) mit eingegliederter Anode (7) umfaßt, wobei zwischen Anode (7) und Kathode (6) eine Potentialdifferenz angelegt ist und die Kathodenkammer (3) durch eine Anionenaustauschermembran (8) und die Anodenkammer (5) durch eine Kationenaustauschermembran (9) von der Mittelkammer (4) getrennt sind, wobei die Regenerationslösung zunächst in die Kathodenkammer (3) geleitet wird und dort unter Abscheidung von Kupfer an die Kathode (6) verweilt, und daß nach der Verweilzeit die an Kupfer abgereicherte Regenerationslösung in die Mittelkammer (4) geleitet wird, wo eine Zinnanreicherung von aus der Anodenkammer (5) durch die Kationenaustauschermembran (9) durchgetretenen Zinnionen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Regenerationslösung zwischen 5 % und 50 %, vorzugsweise 10 % bis 15 % Verzinnungslösung enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Regenerationslösung aus einem Spülprozeß (SP) der Kupferwerkstücke gewonnen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anolyt in einem Kreislauf (B3) geführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anolyt eine 3 bis 6 %ige Schwebelsäure verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anolyt eine Tetrafluoroborsäure oder eine Methansulfonsäure verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der Elektrolysezelle (2) zwischen 10 °C und 60 °C, vorzugsweise zwischen 30 °C und 40 °C, liegt.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch** eine Elektrolysezelle (2), welche eine Kathodenkammer (3) mit eingegliederter Kathode (6), eine Mittelkammer (4) und eine Anodenkammer (5) mit eingegliederter Anode (7) umfaßt, wobei die Kathodenkammer (3) durch eine Anionenaustauschermembran (8) und die Anodenkammer (5) durch eine Kationenaustauschermembran (9) von der Mittelkammer (4) getrennt sind und zwischen Anode (7) und Kathode (6) eine Potentialdifferenz anlegbar ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Regenerationslösung in der Elektrolysezelle (2) bewegbar ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der Elektrolysezelle (2) steuerbar ist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anode (7) aus Zinn und die Kathode (6) aus Kupfer oder Edelstahl besteht.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere Elektrolysezellen hintereinander und/oder parallel geschaltet sind.

Fig. 1