



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1799294 B

(45) 授权公告日 2012.02.08

(21) 申请号 200480015436.2

(22) 申请日 2004.06.01

(30) 优先权数据

10325101.4 2003.06.03 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.12.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/005874 2004.06.01

(87) PCT申请的公布数据

W02004/107834 EN 2004.12.09

(73) 专利权人 阿托特希德国有限公司

地址 德国柏林

(72) 发明人 A·厄兹柯克 B·O·勒尔夫斯

O·伊格尔 H·根特

K-J·马泰亚特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 隗永良

(51) Int. Cl.

H05K 3/42 (2006.01)

G25D 21/18 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 19525509 A1, 1996.01.25, 全文.

US 2001/0023830 A1, 2001.09.27, 全文.

US 2002/0153254 A1, 2002.10.24, 全文.

审查员 唐俊峰

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

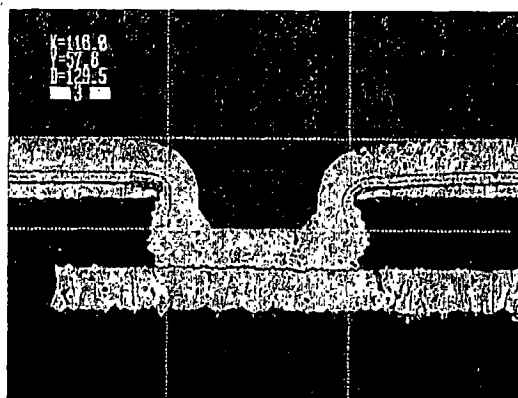
(54) 发明名称

填充微盲孔的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种在生产印刷电路板的过程中填充 μ -盲孔的方法, 该方法包括以下步骤:

(i) 提供用金属涂层进行电镀所用的电解质镀液, 所述镀液含有铜金属盐, 并可含有或不含有有机添加剂, (ii) 用电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的直流电或有效电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的脉冲电流操作该镀液, (iii) 从电镀液中取出部分电解质, (iv) 在已取出的该部分电解质中加入氧化剂, (v) 任选地用紫外光照射取出的电解质, 并 (vi) 将取出的部分循环到电镀液中并更换通过氧化处理破坏的有机添加剂。



1. 填充 μ -盲孔的方法,其包括以下步骤:

(i) 提供用金属涂层进行电镀所用的电解质镀液,所述镀液含有铜金属盐,并含有有机添加剂,

(ii) 用电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的直流电或有效电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的脉冲电流操作该镀液，

(iii) 从电镀液中取出部分电解质,

(iv) 在已取出的该部分电解质中加入氧化剂,

(v) 仔选地用紫外光照射取出的该部分电解质, 并

(vi) 将取出的该部分电解质循环到电镀液中并更换通过氧化处理破坏的有机添加剂, 其中在步骤 (iv) 中加入的氧化剂是 H_2O_2 , 并使从镀液中取出的部分电解质在本方法步骤 (vi) 中的循环到镀液之前通过含有铜金属的金属溶解装置。

2. 根据权利要求1的方法,其中用于电镀的电解质镀液中包含8至60g/l铜、40至300g/l硫酸和20至150mg/l氯化物,并且所述有机添加剂剂包含增亮剂、润湿剂和进一步的选自聚酰胺、聚胺、内酰胺烷氧基化物、硫脲、低聚和聚合的二甲基苯基吡唑酮鎓衍生物和氨基三苯基甲烷染料的添加剂。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中以足以将TOC浓度从1000至1500mg/l降到50至300mg/l的量加入氧化剂。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中照射在 200nm 至 550nm 的波长下进行。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中照射功率是每升镀液 0.5 至 20W。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中使用在照射时产生 CO_2 的聚合物作为有机添加剂。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中使用酸性铜电解质作为电解质。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中使用没有氧化还原系统的惰性阳极操作电镀液。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中使用酸性铜电解质作为电解质、可溶阳极作为阳极。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中金属溶解装置中的铜金属是阳极材料、丸、棒和颗粒的形式。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述金属溶解装置进一步包含催化表面,该催化表面含有选自钽、钒、铈、钼、钨、铌、铂、钛的氧化物、混合的钽的氧化物、铌的氧化物、混合的铌的氧化物以及这些材料的任意混合物组成的组的材料。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中金属溶解装置是经处理的从镀液中取出的部分电解质从中通过的塔。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中照射功率是每升镀液 1 至 5W。

填充微盲孔的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在印刷电路板的生产中填充所谓 μ -盲孔 (μ -BVs) 的新方法。这种 μ -BVs 用于在印刷电路板的至少两层之间产生导电连接作用。当通孔的孔径小于 0.15mm (根据 IPC) 时或者当孔密度大于 1000 孔/dm² 时,使用短语 μ -BVs。

背景技术

[0002] 在正常的生产条件下,镀铜电解质易逐渐老化,这导致铜沉淀物性质的恶化或者甚至导致电镀过程的完全中断。对于一般的铜镀,铜电解质的使用寿命是几周至几年。然而,当前所知的用于填充 μ -BVs 的电解质普遍具有很短的使用寿命。典型的使用寿命可能低到 100Ah/l,即几周至几月。电解质的老化通常是由其中使用的添加剂的降解产物、夹带的外来物质、碱性材料和光致抗蚀剂的沥滤引起。

[0003] 这种电解质的老化大大增加了成本,由于老化,必须经常制备新鲜溶液,并对用过的溶液进行高成本处理。 μ -盲孔的填充明显不同于用于电镀印刷电路板的其它普通方法(如钻孔的镀铜),不同之处在于它需要在处理稳定性和控制方面的增强的性能。在钻孔的镀铜中,所用电镀液的使用寿命可能是 500 至 1000Ah/l。对于不仅用于钻孔的金属电镀和产生电流通路、而且也用于填充 μ -BVs 的电解质的处理稳定性,通过特殊调配的有机添加剂,可能获得增强的性能。

[0004] 但已知的特殊铜电解质经过大约 100Ah/l 的操作时间后 μ -BVs 会不再被填充。在该操作时间之后, μ -BVs 仅仅勾勒出轮廓而不是被填充(见图 2)。如果没有进一步的处理,在该阶段将不得不更换电镀液。相反,对于标准的应用,该镀液仍将提供可接受的电镀性质。

[0005] 现有技术已经做了几种尝试以解决用于填充微盲孔的铜电镀液的短使用寿命问题:

[0006] EP 1264918A1 描述了在伪电镀相中使用惰性阳极以维持和改善电解质的填充能力。

[0007] 根据 EP 1219729A1,使用例如甲醛或氧化剂的化学物质以改善电解质的使用寿命。根据该文献,添加剂(特别是甲醛)的作用模式可以用其对增亮剂和它们的降解物之间的平衡的影响来解释。

[0008] DE 19525509C2 描述了采用 UV/H₂O₂ 氧化处理以再使用或持续使用用于以金属涂层电镀器件的镀液。在该方法中,镀液含有金属-特定基本成分和加入的有机增亮剂,被操作降解产物污染,对镀液进行其中有机增亮剂的分解被接受的氧化处理。在该氧化处理之后,将有机增亮剂重新加到镀液中。然而,正如 DE 19810859A1 正确指出的,DE 19525509C2 没有提出从镀液中有效除去有机降解产物的具体方法。根据该发明的实施例 1,为了获得足够的纯化,每立方米被处理的镀液需要消耗大约 2000kWh 的电能和 250 升的 H₂O₂ (35% 溶液)。然而,这样高的电能和 H₂O₂ 消耗,损害了该方法的经济可行性(见 DE 19810859A1,第 1 栏,第 56 至 64 页)。

[0009] 因此,DE 19810859A1 提出了处理电镀液、特别是镍电镀液的方法,其中进行 UV 氧化处理以形成较轻的第二相。该相可通过最终的吸着步骤、或通过在浮选步骤中进行撇取、然后被撇取的部分澄清而简单地分离,从而将清澈的溶液再循环,丢弃上层液。持续该循环过程直到镀液中包含的所有有机物质降级到这样的程度:经过吸着作用中的处理之后,镀液又具有基本成分(见 DE 19810859A1 的权利要求 1)。因为额外的吸着步骤,该方法是复杂的。而且,该方法需要“特殊的方法控制”(见第 2 栏,第 1 行和第 2 行),即该方法不易被其它镀液采用。还必须具体选择处理条件,而且需要通过繁琐的预试验确定相应的参数。

[0010] 已知的 UV/H₂O₂ 氧化处理程序的另一缺点在于它们需要体积相当大的额外的处理装置。例如,当在印刷电路板的生产中填充 μ -盲孔时,通常处理电解质总体积的 10 至 15%。因此,必须在巨大的容器中处理 3000 到 12,000 升的电解质二至三天。需要大部分的时间(通常约一天),以通过 UV 照射除去过量的 H₂O₂,因为过量的 H₂O₂ 将损害运行中的电解质的性能。

[0011] 这样,本发明的目标是提供用金属电镀填充 μ -盲孔的方法,该方法不会出现现有技术上述缺点。

[0012] 特别地,本发明的目标是提供对用于填充 μ -盲孔的铜电解质进行 UV/H₂O₂ 处理的改进方法,

[0013] - 它使处理在较短的时间内进行,

[0014] - 可以在较小的处理装置中进行,

[0015] - 更有效,和 / 或

[0016] - 同时可以控制和调节铜离子的浓度。

发明内容

[0017] 本发明提供了一种填充 μ -盲孔的方法,其包括以下步骤:

[0018] (i) 提供用金属涂层进行电镀所用的电解质镀液,所述镀液含有铜金属盐,并任选地含有有机添加剂,

[0019] (ii) 用电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的直流电或有效电流密度为 0.5 到 10A/dm² 的脉冲电流操作该镀液,

[0020] (iii) 从电镀液中取出部分电解质,

[0021] (iv) 在已取出的该部分电解质中加入氧化剂,

[0022] (v) 任选地用紫外光照射取出的电解质,并

[0023] (vi) 将取出的部分循环到电镀液中并更换通过氧化处理破坏的有机添加剂。

[0024] 根据本发明优选的实施方案,在本发明处理步骤 (iv) 中添加的氧化剂是 H₂O₂,在步骤 (vi) 中的将从镀液中取出的部分电解质循环到电镀液之前,使它通过含有铜金属的金属溶解装置。

[0025] 附图更详细地解释了本发明:

[0026] 图 1 显示了镀液制备好后不久、即 2Ah/l 的操作时间之后的填充能力。两个箭头之间的层已经在测试电解质中沉积。位于其下的层已由测试板的制造者沉积,在 μ -盲孔的填充中不起作用。

[0027] 图 2 显示了在 100Ah/l 的操作时间后填充能力中止。 μ -盲孔仅显示出它的轮廓,

即类似于用于表面电镀的常规电解液, 20 μm 的铜沉积在通孔内和表面上。

[0028] 图 3 显示了电解质在经过 100Ah/l 操作时间、然后进行 UV/H₂O₂ 处理并将有机添加剂补充到期望的浓度范围之后的填充能力。

[0029] 图 4 显示了在实施例 2 的实验 A 中作为时间的函数的铜和 H₂O₂ 的浓度 (正方形 = H₂O₂, 菱形 = Cu)。

[0030] 图 5 显示了在实施例 2 的实验 B 中作为时间的函数的铜和 H₂O₂ 的浓度 (正方形 = H₂O₂, 菱形 = Cu)。

[0031] 在本发明方法中, 铜以五水合硫酸铜 (CuSO₄ · 5H₂O) 或硫酸铜溶液的形式加入电解质中。铜的操作浓度范围是 8 至 60g/l 铜, 优选 15 至 60g/l, 更优选 25 至 50g/l。

[0032] 硫酸 (H₂SO₄) 以 50 至 96% 的溶液加入, 硫酸的操作浓度范围是 40 至 300g/l H₂SO₄, 优选 130 至 250g/l。

[0033] 氯以氯化钠 (NaCl) 或盐酸 (HCl) 溶液的形式加入, 氯的操作浓度范围是 20 至 150mg/l 氯, 优选 30 至 60mg/l。

[0034] 另外, 电镀液优选含有增亮剂、均化剂和润湿剂作为有机添加剂。

[0035] 润湿剂通常是含氧的高分子化合物, 使用浓度为 0.005 至 20g/l, 优选 0.01 至 5g/l。可用于本发明方法中的润湿剂的例子列于表 1 中:

[0036] 表 1 润湿剂

[0037]

羧甲基纤维素
壬基酚聚乙二醇醚
辛二醇双-(聚亚烷基二醇醚)
辛醇聚亚烷基二醇醚
聚乙二醇油酸酯
聚乙二醇聚丙二醇共聚物
聚乙二醇
聚乙二醇二甲醚
聚丙二醇
聚乙烯醇
β -萘酚聚乙二醇醚
聚乙二醇硬脂酸酯
聚乙二醇十八烷醇醚

[0038] 所用的增亮剂一般是含硫的物质,如表 2 列举的:

[0039] 表 2 硫化合物

[0040]

3-(苯并噻唑基-2-硫代)-丙磺酸,钠盐
3-巯基丙烷-1-磺酸,钠盐
亚乙基二硫代二丙磺酸,钠盐
二-(对磺苯基)二硫醚,二钠盐
二-(ω -磺基丁基)二硫醚,二钠盐
二-(ω -磺基羟丙基)二硫醚,二钠盐
二-(ω -磺基丙基)二硫醚,二钠盐
二-(ω -磺基丙基)硫醚,二钠盐
甲基-(ω -磺基丙基)二硫醚,二钠盐
甲基-(ω -磺基丙基)三硫醚,二钠盐
0-乙基-二硫代碳酸 S-(ω -磺基丙基)酯,钾盐
巯基乙酸
硫代磷酸 0-乙基-二-(ω -磺基丙基)酯,二钠盐
硫代磷酸三-(ω -磺基丙基)酯,三钠盐

[0041] 关于均化剂,可以使用聚合的氮化合物(例如:聚胺或聚酰胺)或如 DE 3836521C2 所述的含氮的硫化物(例如:硫脲衍生物或内酰胺烷氧基化物(lactam alkoxylates))。所用物质的浓度范围是 0.1 至 100ppm。

[0042] 还可以使用 DE 4126502C1 描述的低聚和聚合的二甲基苯基吡唑酮鎓衍生物。用于填充 μ -盲孔的其他物质有基于氨基三苯基甲烷结构的染料,例如孔雀绿、蔷薇苯胺(rosalinine)或结晶紫。

[0043] 镀液用直流电以 0.5 至 10A/dm²、优选 0.5 至 2.5A/dm² 的电流密度或者用脉冲电流以 0.5 至 10A/dm² 的有效电流密度运行。根据下列公式计算有效电流密度:

[0044]

$$I_{\text{有效}} = \frac{|I_{\text{向前}}| \cdot t_{\text{向前}} - |I_{\text{向后}}| \cdot t_{\text{向后}}}{t_{\text{向前}} + t_{\text{向后}}}$$

[0045] 可通过复杂的脉冲顺序或通过组合的脉冲顺序和直流顺序改善沉积。

[0046] 在本发明方法中,将氧化剂加入从镀液中取出的部分电解质中,且该部分可任选

地用紫外光照射。这种处理可完全破坏有机成分,并因而将基本电解质纯化。通过随后添加有机添加剂,维持了电解质的填充能力,并可填充 μ -盲孔。本发明方法远比现有技术中已知的活性炭处理技术更为有效,且不需要任何废物处理。因此不必准备新鲜的电解质,这可大大节约成本。

[0047] 与 DE 19810859A1 描述的方法相反,根据本发明对铜镀液进行的处理不会产生分离的相或不需要的已反应有机添加剂的沉积。电解质的特殊添加剂可将有机添加剂转化为挥发性氧化产物,例如 CO_2 和 N_2 ,而不会形成残留物。

[0048] 这样,本发明方法的实施可以不需要任何对有机添加剂的氧化产物进行物理分离的装置。特别地,在氧化处理之前或之后,本方法的实施都不需要对电解质进行物理分离,例如过滤或离心、化学吸附或物理吸附。

[0049] 氧化剂优选以足以将 TOC 浓度(即有机成分的总浓度)从 1000 至 1500mg/l 降到 50 至 300mg/l 的量使用。氧化剂的用量足以将 TOC 浓度降到氧化处理前数值的 50%也是可行的。

[0050] 优选使用 H_2O_2 作为氧化剂。后者优选以 30%的水溶液使用,用量为例如每升镀液 3 至 30ml。

[0051] 此外,可以用氧作氧化剂。这也可以是镀液中溶解的大气中的氧。在这种情况下,另外加入氧化剂可能是多余的。

[0052] 特别地,本发明方法可用 H_2O_2 作为唯一的氧化剂而实施;这样,可以不使用气态氧化剂,例如臭氧。

[0053] 照射可用本身已知的设备进行,例如,波长为 100nm 至 700nm、优选 200nm 至 550nm 的紫外灯。照射功率一般为每升镀液 0.5 至 20W,优选 1 至 5W。

[0054] 在本发明方法中,优选使用在照射时分解、同时生成 CO_2 和 / 或 N_2 的有机添加剂。列于表 1 和表 2 的添加剂以及前面提到的氮化合物都能满足该要求。

[0055] 阳极可使用例如没有氧化还原系统(即没有 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 系统)的惰性阳极。在使用酸性铜、DC 和 AC 电解质的情况下,也可以使用可溶阳极。

[0056] 可根据下文描述的多种实施方案实施本发明的方法:

[0057] 在第一种实施方案中,电解质在紫外室中与少量 H_2O_2 (即 H_2O_2 (30%溶液)的量为 0.01 至 0.1ml/l) 混合,并连续照射。在该实施方案中,更换的(即取出的)电解质的量是有限的,因为当电解质离开紫外室时必须不含 H_2O_2 。在本发明方法的该实施方案中,更换的电解质的量为 10 至 50l/h,并优选大约 30l/h。

[0058] 在本发明方法的第二种实施方案中,仅取出一部分电解质并在紫外室中用 H_2O_2 和紫外光处理。取出部分的量一般是总体积的 10 至 50%,优选为电解质总量的大约 30%。

[0059] 处理的时间取决于体积、氧化剂的量、灯的照射功率和温度。设备必须设计得可使全部体积的电解质能够在其有效寿命内被纯化。有效寿命取决于所需的电解质的性能。

[0060] 在本方法的第三种实施方案中,不进行 H_2O_2 处理。在该实施方案中,应承认电解质的纯化不如上述两个实施例有效。但是,根据第三实施方案的方法可以连续进行。

[0061] 在上述第一和第二种实施方案中使用氧化剂加速了有机添加剂的降解(与第三种实施方案相比)。这些添加剂必须更换,以维持电解质的填充能力。然而,如上所述,镀液不需要完全更换,这是本发明的明显优点。

[0062] 根据本发明方法特别优选的实施方案,在本方法第(iv)步中加入的氧化剂是 H_2O_2 ,并在从电镀液中取出的部分电解质经过UV/ H_2O_2 处理之后、在本方法第(vi)步的循环到镀液之前使其通过含有铜金属的金属溶解装置。

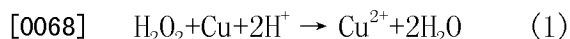
[0063] 根据特别优选的实施方案实施本发明方法的设备特别包括：处理装置（在其中进行 UV/H₂O₂ 处理）、与处理装置相连的 H₂O₂ 供给装置和与处理装置相连的金属溶解装置。从镀液取出的部分电解质首先通过处理装置，然后在循环至电镀液之前通过金属溶解装置。

[0064] 实施本发明方法的设备还可包括冷却装置。

[0065] 金属溶解装置一般是容器,并装有铜金属。铜金属可以以阳极材料、小球、棒或颗粒的形式提供。金属溶解装置优选是离开处理装置的经处理的电解质能够从中通过的塔。

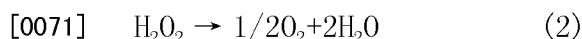
[0066] 取出部分电镀液（通常是 10 至 15 %），并进行 UV/H₂O₂ 处理，其中加入较大量的 H₂O₂，并用紫外光连续照射该溶液以分解电解质中的有机物质。有机物质的分解可以通过测定 TOC 浓度（即有机成分的总浓度）来控制。当 TOC 浓度达到预测定的目标值后，停止加入 H₂O₂。在该阶段，处理过的电解质包含较大量的 H₂O₂。必须将过量的 H₂O₂ 破坏以确保电解质在填充 μ -盲孔时正确地发挥作用。为此，H₂O₂ 浓度通常必须低于 0.5g/lH₂O₂。

[0067] 根据本发明特别优选的实施方案, H_2O_2 浓度通过进一步的紫外光照射最初仅降低到大约 3 至 5g/l 的值。然后具有该 H_2O_2 浓度的经处理的电解质通过金属溶解装置, 在该装置中, 过量的 H_2O_2 因包含在其中的铜金属表面的催化作用而部分被分解, 释放出氧。此外, H_2O_2 在金属溶解装置内的氧化还原反应中被消耗, 其中 H_2O_2 被还原成水, 铜金属被氧化为铜离子。该氧化还原作用按照下列方程进行:



[0069] 在该方程表示的反应中, 1g/l H_2O_2 可释放理论最大值的 1.85g/l 的 Cu^{2+} 。

[0070] 另一方面,铜金属表面上的 H_2O 的催化分解按照下列方程进行:



[0072] 该反应比用紫外光照射引起的 H_2O_2 的分解快得多。

[0073] H_2O_2 按照方程 1 和方程 2 进行反应的比例取决于例如温度、压力、电解质的纯度和催化金属表面的性质这些因素。

[0074] 这样,与单独使用紫外光照射的分解相比,使处理电解质通过含有铜金属的金属溶解装置可显著加速过量 H_2O_2 的分解。在用紫外光照射分解过量 H_2O_2 的方法中,该过程通常可用大约一天的时间。在使用上述金属溶解装置的本发明方法特别优选的实施方案中,过量 H_2O_2 分解所需时间可以降低例如 20 到 40%。使用金属溶解装置达到的 H_2O_2 分解的实际速率取决于多种因素,例如 H_2O_2 的初始和期望的最终量、催化金属表面的性质和流速。

[0075] 如上所述,根据方程 1 的 H_2O_2 的反应释放出了铜离子。这具有另外的优点,即增大了铜离子的浓度,补偿了因预计的铜金属在被电镀的印刷电路板上沉积引起的以及因不希望的电解质的夹带引起的铜离子的损失。当电镀液使用高的铜浓度(例如 35 至 60g/l)时,这是特别有利的。

[0076] 为了进一步加速过量 H₂O₂ 的分解，可以在金属溶解装置中，或作为其一部分，提供额外的催化上述方程 2 所示反应的物质的催化表面。用于此目的的合适的物质有：钛、钪、铈、钕、钷、铂、钛氧化物、混合的钛氧化物、铈氧化物、混合的铈氧化物以及这些物质的任意混合物。

[0077] 实施例

[0078] 进一步通过下列实施例说明本发明：

[0079] 实施例 1

[0080] 所用酸性铜镀液具有下列组成：铜：44g/l，硫酸：130g/l，氯化物：40mg/l。碱性均化剂 Cupracid HLF™ (Atotech Deutschland GmbH)：20ml/l，增亮添加剂 Cupracid BL™ (Atotech Deutschland GmbH)：0.5ml/l。

[0081] 增亮添加剂包含表 2 中的物质，碱性均化剂包含表 1 中的润湿剂和氮化合物（聚酰胺）。

[0082] 镀液运行最长达 100Ah/l，直至 μ -盲孔的填充中止。然后，用 UV/H₂O₂ 处理镀液并更换有机成分，以构成上述初始组成。在处理之前和之后操作测试板以证明填充能力。该板以 1.5A/dm² 的直流过程在具有可溶铜阳极的垂直标准槽中操作。UV/H₂O₂ 处理的参数如下：

[0083] 体积：600l 铜镀液 Cupracid HLF™

[0084] UV 灯：12kW；200nm

[0085] H₂O₂ 剂量：27l/h 或 14l/h

[0086] 电解质循环：10.5m³/h

[0087] 处理前的 TOC：1180mg/l

[0088] 处理后的 TOC：81mg/l

[0089] 图 1 至 3 显示了实验结果。

[0090] 实施例 2

[0091] 如下进行一系列的四个实验（A 至 D）：

[0092] 在实验 A 中，将 5ml/l H₂O₂ 溶液（35%）和 1ml/l 均化剂 CupracidHLF™ 加入 280l 的铜电解液中。在第一旁流中，使电解质溶液通过照射功率 1kW 的 UV 反应器（Envioleff S™ A. C. K. 制造）。通过 UV 反应器的流量是 650l/h。

[0093] 为了评价处理条件，以一小时的间隔测定铜和 H₂O₂ 的浓度（铜用 EDTA 溶液容量法测定，H₂O₂ 用 KMnO₄ 溶液容量法测定）。不同时间测定的铜和 H₂O₂ 浓度列于下表 3 和图 4 中。

[0094] 在实验 B 中，以与实验 A 相同的方式进行处理，不同的是在第二旁流中，电解质溶液另外还平行地通过装有 6kg 铜丸（长 18mm，直径 7mm，总表面积约 40dm³）的铜塔。铜塔的直径是 90mm，长 250mm，容量 1.5l。通过铜塔的流量是 360l/h。如上所述测定铜和 H₂O₂ 的浓度，结果列于表 3 和图 5 中。

[0095] 不使用铜塔（实验 A），H₂O₂ 浓度经过 7 小时从 5g/l 仅降到 3.2g/l，而铜的浓度恒定维持在 30g/l。

[0096] 使用铜塔（实验 B），H₂O₂ 浓度经过 7 小时从 5g/l 降到 1.4g/l，而铜的浓度从 34g/l 增加了 4g/l 达到 38g/l。H₂O₂ 浓度从 5g/l 降到 3g/l 需要的总处理时间为 3 小时。经过这 3 小时的时间，铜浓度增加了 0.8g/l。

[0097] 这样，当使用铜塔时，将 H₂O₂ 浓度从 5g/l 降到 3g/l 所需的时间减少了 4 小时（即减少了 57%）。经过相同的时间，观察到铜浓度有微小的增加。

[0098] 在实验 C 中，以与实验 B 相同的方式进行处理，不同的是铜丸的量减少到 3kg。此

外,在实验 D 中,以与实验 C 相同的方式进行处理,不同的是在铜塔内另外还提供了涂有混合的铌氧化物的钛格 (0.5m^2)。同样以规则的间隔测定铜和 H_2O_2 的浓度。结果也列于表 3 中。

[0099] 使用额外的涂有混合的铌氧化物的钛格, H_2O_2 的浓度比不使用钛格时降低得更快更多。同时,用涂有混合铌氧化物的钛格部分代替铜丸,可使铜浓度的增加变慢。

[0100] 表 3 实验 A 至 D 中测定的铜和 H_2O_2 的浓度

[0101]

	时间	A	B	C	D
		不使用铜	6kg 铜	3kg 铜	3kg 铜+钛
下述时间 后的铜浓 度 (g/l)	t = 0 小时	30.0	34.0	34.0	34.0
	t = 3 小时		34.8	34.0	34.0
	t = 7 小时	30.0	38.0	34.6	34.5
下述时间 后的 H_2O_2 浓度 (g/l)	t = 0 小时	5.0	5.0	5.0	5.0
	t = 3 小时		3.0	3.9	3.2
	t = 7 小时	3.2	1.4	3.0	2.1

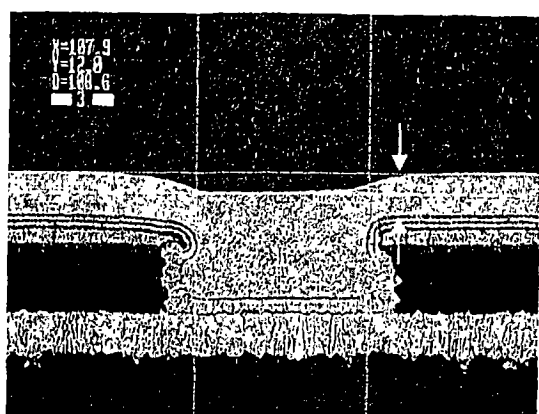


图 1

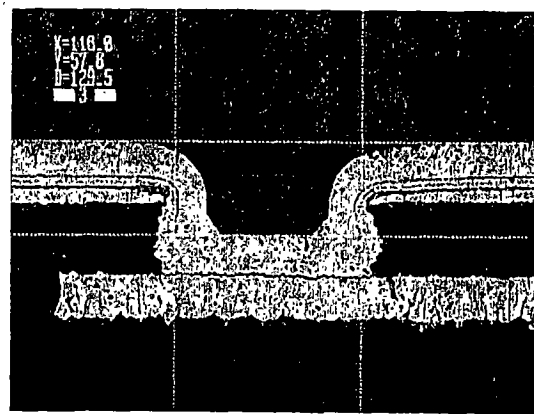


图 2

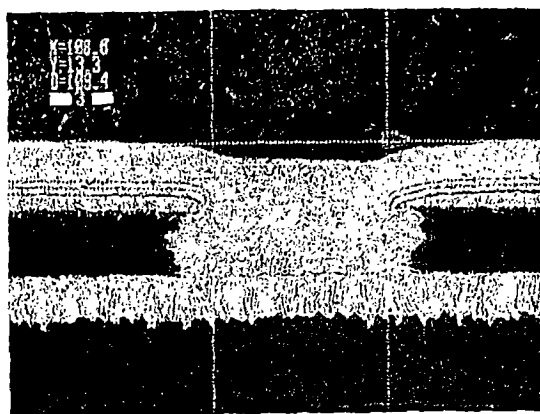


图 3

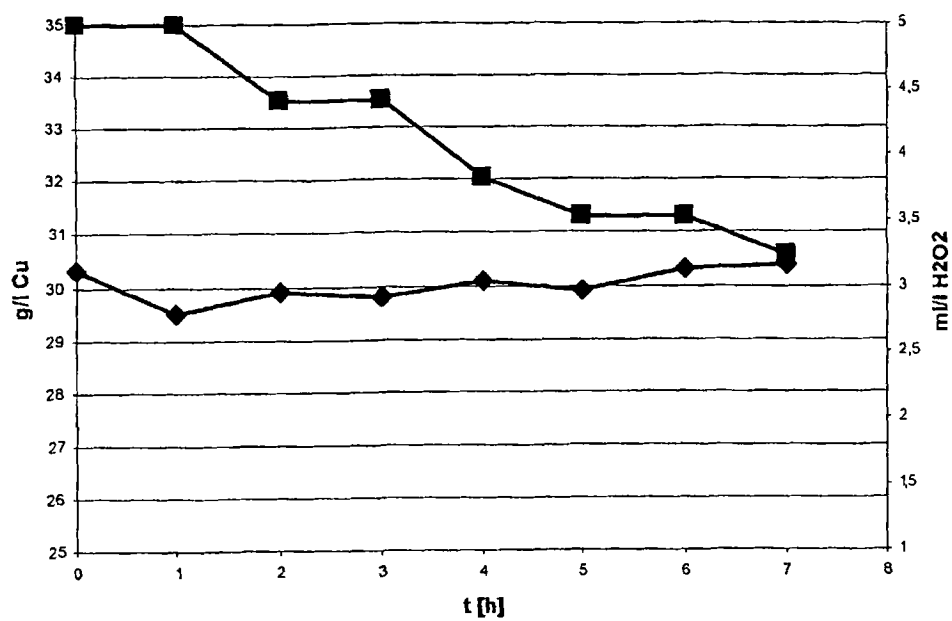


图 4

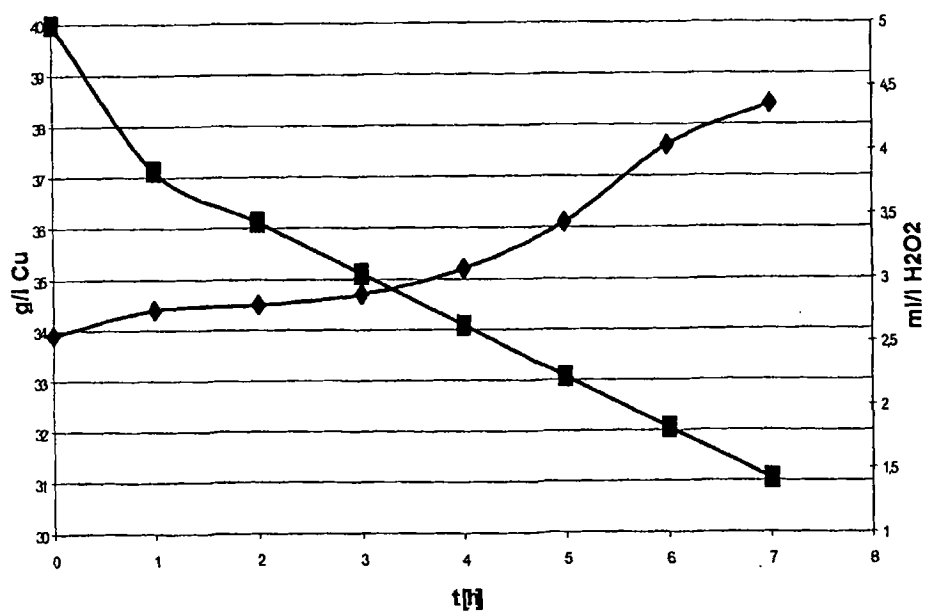


图 5