

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C25D 21/18

(11) 공개번호 특2003 - 0007692
(43) 공개일자 2003년01월23일

(21) 출원번호 10 - 2002 - 7015919
(22) 출원일자 2002년11월25일
 번역문 제출일자 2002년11월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/23807
(86) 국제출원출원일자 2000년08월30일

(87) 국제공개번호 WO 2001/92607
(87) 국제공개일자 2001년12월06일

(81) 지정국 국내특허 : 일본, 대한민국, 싱가포르,
 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아
 일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,
 터어키,

(30) 우선권주장 09/578,388 2000년05월25일 미국(US)

(71) 출원인 마이크로리스 코포레이션
 미국 매사추세츠 (우편번호 01821 - 4600) 빌레리카 콘코드로드 129

(72) 발명자 벨롱지아,브렛,매튜
 미국01845매사추세츠노스앤도버박스포드스트리트380
 린,첸,워
 대만타이페이세크.7층산엔.로드레인819번8층
 필리온,존,이.
 미국03033뉴햄프셔브룩클린웨스트뷰로드24
 서,지 - 화
 미국01810매사추세츠앤도버스타애비뉴이스트6

(74) 대리인 주성민
 김영

심사청구 : 없음

(54) 도금조의 재생

요약

본 발명은 도금조로부터 하나 이상의 유기 및 또한 바람직하게는 하나 이상의 무기 불순물을 선택적으로 제거하는 시스템 및 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명의 방법은 에너지 공급원을 화학적 산화제 단독 또는 촉매와 함께 사용

하여 도금조 내의 유기 불순물을 전기 도금조가 회수되어 적당한 화학적 조절 후 재사용될 수 있는 수준으로 산화시키는 것에 관한 것이다. 산화적 처리 방법은 단일 통과로 수행되고 산화적 공정의 종말점이 센서에 의해 검출되는 연속적 공정 또는 배치식 공정일 수 있다. 요구되는 경우, 도금조 내의 잔류 유기물 및 염소 이온은 화학 흡착 또는 물리 흡착 처리에 의해 용액으로부터 제거된다. 무기 불순물은 선택적 이온 교환 수지 또는 전기 투석에 의해 전기 도금조로부터 제거되고, 미립자 및 현탁된 콜로이드성 입자는 처리된 도금조가 재순환되기 전에 여과에 의해 제거된다.

대표도

도 1

색인어

도금조, 유기 불순물, 무기 불순물, 염소 이온, 에너지 공급원, 화학적 산화제

명세서

기술분야

본 발명은 도금조로부터 유기 및 무기 불순물을 선택적으로 제거하는 시스템 및 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명의 방법은 에너지 공급원을 단독 또는 촉매와 혼합된 화학적 산화제와 함께 사용하여, 전기 도금조가 회수되어 적절한 화학적 조절 후 재사용될 수 있는 수준으로 도금조 내의 하나 이상의 유기 불순물을 산화시키는 것에 관한 것이다.

배경기술

도금조는 회로판 및 반도체 웨이퍼와 같은 전기적 성분 상에 금속 박막을 도금하는데 사용된다. 도금조에 사용되는 일반적인 금속은 구리, 니켈, 은 및 주석을 포함한다. 반도체 웨이퍼 제조에서, 일정한 고 품질의 구리 박막을 형성하는 것은 고속 마이크로프로세서 및 메모리 장치의 작동에 필수적이다. 반도체 장치의 구리 박막은 1.7 ohm - cm에 가까운 전기 저항 및 1 미크론에 가까운 필름 두께를 요구한다. 반도체 가공에 사용되는 일반적인 구리 도금 용액은 황산 수용액, 구리 이온, 및 습윤제, 광택제, 인산 및 술폰산과 같은 유기산, 및 착화제 등의 다양한 유기 첨가제를 함유한다. 상기 유기 첨가제는 고 품질의 일정한 도금을 달성하는데 사용된다. 미국 특허 제5,328,589호, 제4,110,776호, 제3,267,010호 및 제3,770,598호를 참조한다. 시간의 경과 및 도금 공정에서의 사용에 의해, 도금조 내의 유기 성분은 분해되거나 파괴되어 유기 불순물을 형성하기 쉽다. 이들 유기 불순물은 도금 효율, 도금 속도, 박막 형태, 박막 스트레스, 및 도금된 금속 박막의 전기적 성질의 변화를 초래하므로 도금 공정에 유해하다. 시간의 경과 및 도금 공정에서의 사용에 의해, 도금조는 또한 도금된 금속 박막을 분해하는 무기 불순물을 축적한다. 시간의 경과에 따른 도금조 내의 유기 및 무기 불순물의 축적은 도금 공정을 유지하기 위해 폐 도금조를 신선한 도금 용액으로 교환할 것을 요구한다.

도금조 내의 불순물의 축적을 처리하는 한 방법이 WO 99/19544에 개시되어 있다. 이 출원에서, 도금 용액의 일부가 제거되고, 신선한 도금 용액으로 대체된다. 그러나, 용액의 계속된 첨가 및 제거에도 불구하고, 어떤 시점에서 도금조 내의 불순물의 농도가 너무 높아지고, 도금 공정이 퇴화된다. 이어서, 도금조는 완전히 제거되고, 폐기물로 처리되며, 새로운 도금 용액으로 대체된다.

도금조의 대체는 이것이 도금 도구의 생산량을 감소시키는 시간 소모적 절차이므로 생산 비용을 높인다. 도금조의 대체는 또한 환경에 유해하고 적절히 처리되어야 하는 상당량의 액체 폐기물을 생성한다. 이러한 유해 폐기물을 통제된 매립식 쓰레기처리로 처리하는 것은 고가이다. 폐 도금조가 폐기물로 배출될 수 있도록 도금조를 예비 처리하여 유해 성분들을 제거하는 것은 금속 이온이 국가 및 지방 환경 배출법에 맞는 수준으로 제거되거나 감소되어야 하므로 복잡하고 어렵다. 금속 이온의 제거는 부가의 장치 및 화학물질을 요구하고, 전해 채취와 같은 과정을 포함할 수 있다. 게다가, 나머지 유기 첨가제 또는 이들의 잔류 성분은 배출 전에 통상 화학적 침전 또는 화학적 산화에 의해 제거되어야 할 필요가 있다. 일단 금속 이온 및 유기 불순물이 제거되면, 남은 유체는 공장 폐수 설비에 의해 수성 물질로 처리된다.

다양한 공정 변수들이 액체 내의 유기 불순물의 산화적 분해의 효율 및 속도를 달성하는 것으로 알려져 있다. 이들은 구리, 코발트 및 철 이온의 존재, 용액 내 히드록시드 이온의 농도, 및 카르보네이트 및 아세테이트 이온과 같은 라디칼 스캐빈저 또는 라디칼 개시제의 존재를 포함한다. 열, 음향 또는 전자기 복사도 산화 공정의 효율 및 속도에 영향을 미친다.

또한, 과산화수소가 특히 자외선 및 열과 혼합될 때 효과적인 산화제임이 널리 알려져 있다. 그러나, 과산화수소의 사용은 과산화수소의 용매이자 이의 유기 물질과의 화학 반응의 부산물이기도 한 물로 처리해야 할 화학물질의 희석을 초래한다. 인쇄 회로판 도금업체에서는 과량의 과산화수소를 폐 도금 용액에 첨가하고, 용액을 가열하여 존재하는 유기 첨가제를 산화시키는 것이 일반적으로 인정되고 있다.

알려진 공정 변수 외에, 다양한 공정 및 기구가 유기 불순물을 함유하는 폐 도금 용액을 처리하는데 사용되었다. 예를 들면, 미국 특허 제4,289,594호는 무전해 구리 도금 폐용액 내의 용해된 구리 이온 및 유기 착화제의 농도를 감소시키는 공정을 교시하고 있다. 이 공정은 제1 탱크에서 구리 이온을 8 ppm 미만의 농도로 구리 금속으로 화학적으로 환원시킨 다음, 용액을 제2 탱크로 운반한 후 착화제를 화학적으로 침전시키는 것을 포함한다. 이 공정의 최종 단계는 용액을 자외선(UV)의 존재 하에 오존 기체와 접촉시켜 도금조 내에 남아있는 미량의 유기 첨가제를 제거하는 것을 필요로 한다. 이어서, 나머지 액체 물질은 일반적인 설비 폐 처리 시스템으로 송부된다. 이 발명에서는, 오존 산화 공정에 요구되는 시간을 감소시키기 위해 구리를 8 ppm 미만으로 감소시키는 것이 요구된다.

관련 방법으로, 미국 특허 제4,512,900호는 우선 폐 도금조 내의 구리 이온을 8 ppm 미만의 농도로 화학적으로 침전시킨다. 구리 이온 농도의 감소는 산화 공정 시간을 감소시키기 위해 요구된다. 후속 단계에서 과산화수소를 사용하여 용액에 남아있는 유기 착화제를 60%까지 감소시킨다. 바람직한 태양에서, 과산화수소는 착화제의 화학적 침전 후 및 용액의 오존으로의 처리 전에 용액에 첨가된다. 이 단계에 요구되는 과산화수소의 양은 오프라인 유기 탄소 분석기를 사용하여 결정된다. 과산화수소는 자외선과 결합되고(되거나) 90 °C 이하로 가열될 수 있으며, 오존 및 자외선 산화 단독에 비하여 잔류 착화제를 신속하게 감소시키는데 사용된다. 최종 단계에서, 용액은 황산으로 pH 4 내지 6으로 조절되고, 이어서, 자외선의 존재 하에 오존 기체가 용액에 살포되어 유기물 농도를 더 감소시킨다. 그 후, 나머지 액체 물질은 설비 폐 공정 시스템으로 운반되어 처리된다. 이 공정은 오존과 자외선만의 사용 또는 과산화수소 단독 사용보다 더 빠른 것으로 기술되어 있다.

오존 및 UV와 함께 과산화수소를 사용하여 구리 이온이 없는 물 내의 독성 유기 화합물을 산화시키고 농도를 감소시키는 것이 미국 특허 제4,849,114호 및 제4,792,407호에 개시되어 있다. 미국 특허 제5,562,822호는 자외선 및 오존 기체를 사용하여 유체 내에서 히드록실 라디칼을 생성하고, 생성된 히드록실 라디칼을 사용하여 폐 유체 스트림으로부터 불순물을 제거하는 것을 개시하고 있다.

미국 특허 제5,290,439호는 액체를 정제하는 장치 및 자외선 조사 장치의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 제5,043,080호는 중압 다염 수는 아크 램프의 오염된 토양수의 처리에 있어서의 용도를 개시하고 있다.

상기의 모든 공정들은 유기 불순물을 제거하기 전에 무전해 도금조로부터 폐기물 내의 구리 이온의 감소를 요구한다. 이것은 여러 반응을 위한 다수의 탱크 뿐만 아니라 금속 이온 침전 반응을 위한 부가의 화학물질의 사용을 요구한다. 이는 공정을 복잡하고 값비싸게 하며, 처리 후 재사용될 수 없는 고가의 화학 시약을 손실케 한다. 과산화수소가 사용된 공정들에 있어서, 통상 70 용량% 이상의 과산화수소 내의 물의 첨가 및 산화 반응으로부터 생성된 물로 인한 처리된 액체의 희석이 일어난다.

도금 폐기물을 감소시키고 폐 화학적 도금 용액의 처리를 단순화하는 방법 및 시스템이 당업계에 요구된다. 공정 및 시스템, 바람직하게는 인라인 처리 공정 및 시스템에 의한 적합한 처리 후 도금 용액을 재사용하는 것은 폐 도금 용액을 새로운 용액으로 대체시키는 시간 및 비용을 감소시킬 뿐만 아니라 화학적 폐기물을 감소시킬 것이다. 산화제로서 과산화수소의 사용을 단순화하고, 물의 처리해야 할 액체에의 첨가로 인해 발생하는 희석 효과를 최소화하는 방법 및 시스템이 또한 요구된다. 폐 도금조는 그들이 함유하는 불순물의 양이 달라지므로, 상이한 농도의 불순물을 함유하는 용액을 검출 및 처리할 수 있어야 하고, 상기 처리 공정이 완결된 때를 나타낼 수 있어야 한다.

본 발명은 도금 용액으로부터 하나 이상의 유기 불순물을 제거하는 시스템 및 방법을 제공한다. 종래 기술과 직접 대조해 보면, 본 발명은 실질적으로 용액 내의 구리 이온 농도를 유지한다. 게다가, 본 발명에서 폐 도금액의 처리는 산화제를 외래의 에너지 공급원과 결합시킴으로써 한 단계로 감소된다. 화학적 산화제와 결합한 에너지 공급원을 사용하여 도금 용액 내의 하나 이상의 유기 불순물의 파괴가 달성된다. 본 발명은 또한 기체의 액체로의 통제된 흐름을 제공하여 처리 공정 중에 용매의 증발을 제어하고 액체로부터 휘발성 산 할로겐화물을 제거함으로써 액체 화학적 산화제에 의한 도금 용액의 희석을 최소화한다. 본 발명은 단일 통과 공정으로 도금 용액으로부터 하나 이상의 불순물을 제거하고, 적당한 센서를 사용하여 처리 공정의 종결을 나타낸다. 본 발명은 유체를 처분하거나 착화제를 회수하려고 하지 않고, 처리된 유체를 재사용을 위해 재순환시킨다 (미국 특허 제5,091,070호 및 제4,734,175호와 비교). 산화제의 공정 용액으로의 역방출을 방지하기 위한 산화제의 제거 및 분해된 탄소 생성물과 함께 염소 이온의 제거를 위한 전략이 언급된다 (하기에 기술됨). 게다가, 본 발명은 전기 도금 용액이 시스템으로 돌아오기 전에 금속 이온 및 미립자의 제거를 제공한다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요 및 목적

본 발명은 폐 도금조를 화학적 산화제 및 에너지 공급원의 결합으로 처리하여 하나 이상의 유기 불순물을 제거함으로써 상기 액체를 재순환시키는 시스템 및 방법을 제공한다. 하나 이상의 유기 불순물은 이들을 이산화탄소, 산화된 유기 생성물, 및 액체로부터 쉽게 제거될 수 있는 다른 기체로 화학적으로 분해시키기에 충분한 시간 동안 산화제 및 에너지 공급원과 접촉된다. 산화 처리 중에, 산화 기체가 액체에 살포되어 액체를 더 산화시키고, 액체로부터 하나 이상의 휘발성 유기 화합물 또는 산 할로겐화물을 제거하고, 액체의 증발에 의해 용액의 농도를 유지시킨다. 기체의 액체로의 전달은 기체 및 액체 접촉 면적을 최대화하고 산화 반응 속도 및 액체의 증발 속도를 제어하는 방식으로 수행된다. 산화 공정의 상태는 하나 이상의 센서 장치에 의해 모니터링된다. 센서는 산화 공정의 완결 및 용액으로부터 하나 이상의 유기 불순물의 역치 농도 이하로의 제거를 결정하는데 사용된다. 잔류 산화제 및 열 에너지는 제거되고, 포획되거나 재순환된다. 게다가, 하나 이상의 유기 불순물을 함유하는 액체를 탄소 필터, 미소 다공성 또는 초미소 다공성 필터, 또는 오일 몸과 같은 필터에 의해 예비처리할 수 있다. 매체에 의한 제거를 위해 선택된 하나 이상의 유기 불순물의 흡착은 산화 시스템에 의해 제거되어야 하는 용액 중의 하나 이상의 유기 불순물의 수준을 감소시킬 것이고, 이로써 산화 시스템에 대한 요구를 감소시킬 것이다. 산화 처리 후, 산화된 유기물(들) 및 용해된 염소 이온은 탄소 필터 또는 다른 매체에 의해 제거된다.

임의로, 화학적 산화제 및 에너지 공급원은 광촉매, 일반적으로 티타늄, 백금, 팔라듐, 지르코늄과 같은 금속 또는 이들의 산화물과 결합되어 유기 불순물 산화 속도를 증가시킬 수 있다. 산화 공정은 실시간으로 모니터링되고, 산화 공정의 완결을 표시한다. 하나 이상의 유기 불순물의 산화 후, 잔류 산화제, 산화된 유기물(들) 및 염소는 유체로부터 제거된다.

폐 도금 용액으로부터 유기 불순물(들)의 제거 후, 유기 불순물(들)이 존재하지 않는 용액은 임의로, 구리 음극의 용해 또는 첨가제의 도입을 통해 도입된 철과 같은 바람직하지 못한 금속 이온이 제거되는 금속 불순물 제거 단계를 거칠 수

있다. 철과 같은 이온은 도금 공정의 수행에 악영향을 미친다. 용액은 도금조에 도입되었거나 처리 중에 침전되었을 수 있는 미립자를 제거하기 위해 필터를 거친다. 정제된 구리 용액은 용매, 첨가제 및 구리 이온으로 재충전되어 용액의 원래 구성을 달성하고, 도금 공정으로 재도입된다.

본 발명의 목적은 폐 전기 도금조로부터 하나 이상의 유기 화합물의 제거를 위한 시스템을 제공하는 것이다. 본 발명은 폐 도금조의 통과를 위한 도관, 에너지 공급원 및 화학물질을 함유하는 산화 유닛, 화학물질 농도 센서, 및 잉여 산화제를 제거하거나 파괴시키기 위한 장치로 구성된다. 에너지 공급원 및 화학적 산화제는 이것이 제거를 위해 선택된 하나 이상의 유기물질을 이산화탄소 및 산화된 물질로 파괴시키기 위해 산화 유닛을 통과하면서 용액으로 보내진다. 용액의 농도는 화학적 산화 공정 동안 도금조 내의 액체 용매의 증발을 달성하도록 하는 산화제 기체의 용액을 통한 흐름에 의해 제어된다. 기체의 용액을 통한 흐름은 또한 용액으로부터 휘발성 산 할로겐화물을 제거한다. 처리된 용액은 산화 처리 후 하나 이상의 유기 물질의 농도를 표시하는 화학적 모니터링 유닛을 통과한다. 열 에너지가 처리된 용액으로부터 제거된 다음, 이것은 산화된 물질을 제거하기 위한 흡착성 물질을 통과한 후 전기 도금 공정으로 재순환된다.

본 발명의 또다른 목적은 전기 도금조에 존재하는 염소 이온의 제거 방법을 제공하는 것이다. 염소 이온은 용액이 흡착성 물질을 통과할 때 산화된 물질과 동시에 제거된다.

본 발명의 또다른 목적은 폐 용액을 도관에 통과시키고 도금조를 화학적 산화제의 존재 하에 에너지 공급원에 노출시킴으로써, 전기 도금조에 존재하는 하나 이상의 유기 불순물을 약 1 내지 99.99% 농도, 바람직하게는 60 내지 99.99% 농도의 소정의 역치 이하의 수준으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다. 일반적으로 유기 불순물은 도금 용액 내에 20 내지 20,000 용량 ppm으로 존재한다.

또다른 목적은 폐 도금조가 하나 이상의 선택된 유기물을 산화된 성분으로 파괴하기 위해 도관을 통과할 때 도금조의 통로에 존재하는 에너지 공급원 및 촉매, 및 화학적 산화제 도입 포트를 포함하는, 폐 도금조를 통과시키는 도관, 도관 하류의 산화제 및 열 에너지 재포획 장치, 산화 단계의 완결을 측정하기 위한 화학물질 농도 모니터링 장치, 및 이산화탄소 및(또는) 산화된 물질을 도금조로부터 제거하기 위한 흡착성 베드를 포함하는, 폐 전기 도금 용액으로부터 하나 이상의 유기 화합물을 제거하기 위한 시스템을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 폐 전기 도금 용액으로부터 철, 나트륨 및 칼륨과 같은 하나 이상의 무기 불순물, 또는 구리 이외의 다른 금속 이온 불순물을 제거하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 폐 도금 용액으로부터 니트레이트, 포스페이트, 카르보네이트, 아세테이트, 포르메이트 및 포스페이트와 같은 하나 이상의 음이온성 불순물을 제거하는 것이다. 이러한 하나 이상의 이온의 제거는 용액을 전기 도금 공정에 재순환시키기 전에, 유기 불순물(들)이 없는 용액을 이온 특이성 흡착 베드 또는 다른 이온 특이성 제거 공정, 예를 들어 전기투석에 통과시킴으로써 달성된다.

본 발명의 또다른 목적은 용액이 전기 도금 공정으로 재송부 되기 전에 콜로이드성 불순물을 제거하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 회수된 전기 도금 용액의 화학을 전기 도금 공정에 의해 재사용되기 전에 첨가제 및 구리 이온의 원래의 농도로 조절하는 것이다.

발명의 상세한 설명

전기 도금조는 반도체 웨이퍼 표면에 구리를 도금하는데 사용되는 구리 도금조와 같은 반도체 산업에 사용되는 무전해 도금조 및 전기 도금조를 포함하나 이에 제한되는 것은 아닌, 표면 상에 금속을 도금하는데 사용되는 임의의 도금조를 의미한다.

상기 도금조는 일반적으로, 도금되어질 구리 또는 니켈과 같은 선택된 금속 이온, 황산 또는 인산과 같은 산, 염소 이온, 및 하나 이상의 습윤제, 광택제 및 금속 이온의 착화제를 함유한다. 게다가, 어떤 도금조는 시아나이드 이온을 함유할 수 있다. 이들 조성물은 수성 조성물이고, 50 내지 150 g/l의 금속염, 예를 들어 무수 황산제2구리, 약 10 용량%의 황산, 50 내지 75 mg/l의 염소 이온 및 30 ml/l 이하의 적당한 유기 첨가제를 함유한다.

본 발명의 제1 바람직한 태양에서는, 폐 전기 도금조에 존재하는 하나 이상의 유기물을 제거하고, 세정된 도금조를 재순환시키는 시스템이 개시된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 이 태양에서, 펌프(3)에 의해 밸브(7)를 거쳐 중력 또는 다른 수단에 의해 도금 도구(4)로 공급되는 배출구(2)를 갖는 도금 저장기(1)를 포함하는 도금 시스템이 존재한다. 도금 도구로부터의 배출구(5)는 유체를 저장기(1)로 다시 재순환시킨다. 부가의 유체 주입구가 탱크(1)에 제공되고, 밸브(6)에 의해 제어된다. 이는 일반적인 도금조 디자인이다. 여기에 유체를 도금 시스템으로부터 재순환 시스템(11)로 끌어넣는 밸브(10)이 첨가된다. 이 시스템은 자외선 에너지 공급원(13), 가열 테이프와 같은 열 에너지 공급원(22) 및 화학적 산화제 혼합물을 함유하는 산화 유닛(12)로 구성된다. 산화제 기체 도입 포트(14) 및 산화제 기체 배출 포트(26) 및 액체 산화제 첨가 포트(28)이 산화제의 산화 유닛(12)로의 도입을 위해 제공된다. 산화 유닛(12)는 도시된 바와 같이 도금 시스템에 연결되어 폐 유체를 뱃치 또는 연속적으로 직접 재생시킬 수 있거나, 또는 원한다면, 오프라인 가공을 위해 별도의 폐 유체 저장기(도시되지 않음)에 연결될 수 있다. 어느 경우든, 도금조는 산화 유닛(12)를 통과할 때 얼마 동안 복사 또는 초음파와 같은 음향 에너지(13), 열 에너지(22) 및 화학적 산화제 혼합물의 공급원, 및 제거를 위해 선택된 하나 이상의 유기 불순물 모두를 이들의 파괴 산물, 일반적으로 다양한 산화된 물질, 이산화탄소 및 물로 전환시키기 위한 에너지 강도를 겪는다.

처리해야 할 부피, 유기물의 수준, 제거해야 할 여러 유기물의 수에 따라 하나 이상의 산화 유닛이 사용될 수 있다. 시스템에 하나 이상의 유닛이 사용될 경우, 이들은 더 나은 처리를 위해 평행하게 배열되어 유체를 그들 사이에 분리시키거나, 또는 모든 선택된 유기물이 적합하게 처리되는 것을 보장하기 위해 시리즈로 배열될 수 있다. 대부분의 경우에서, 모든 유기 불순물을 제거하고, 본질적으로 불순물이 없는 액체로 재구성을 시작하는 것이 바람직하다. 그러나, 어떤 경우에는, 모두가 아닌 단지 하나 또는 그 이상의 유기 불순물(예, 도금 시스템에 문제를 일으키는 것들이나 다른 것들보다 더 자주 형성되는 것들)을 선택적으로 제거할 필요가 있을 수 있다. 게다가, 시스템은 정상적인 시스템 작동 중에 모두가 아닌 하나 이상의 유기 불순물을 선택적으로 제거한 다음, 주기적으로(예, 제10 사이클마다) 대부분 또는 모든 유기 불순물을 제거하기 위해 변형될 수 있다.

(12) 내의 액체의 온도는 산화 유닛(12)에 열 에너지를 공급하거나 제거할 수 있는 열 제어 장치(22)를 통해 외부 공급원과 접촉함으로써 제어된다. 열 에너지는 저항 가열기 또는 마이크로웨이브 방사의 사용에 의해 제공될 수 있다. 열 에너지는 열 전기 냉각기 또는 냉각제의 열 제어 장치(22)를 통한 순환에 의해 제거될 수 있다. (12) 내의 액체의 온도는 온도 감지 장치(40)으로 측정된다. 다른 태양에서, 액체의 온도는 기체가 도관(14)를 통해 산화 반응기로 운반되어도 1의 포트(26)를 통해 배출되기 전에 이 기체를 가열 또는 냉각시킴으로써 제어된다. 액체로의 주입 전에 기체를 가열하는 것은 액체의 온도를 제어하고, 액체로부터 과잉 용매 및 산 할로겐화물의 증발을 제어하며, 산화 반응을 촉진시킨다. (12) 내의 액체의 온도는 5 내지 100 °C일 수 있고, 산화 공정 동안 바람직한 온도 범위는 45 내지 90 °C이다.

하나 또는 유일한 산화제로서 기체를 사용하는 시스템에서, 도금 용액의 농도는 화학적 산화, 및 화학적 산화 공정 동안 도금조 내의 액체 용매 및 휘발성 산 할로겐화물의 증발을 달성하도록 하는 용액을 통한 산화제 기체의 흐름에 의해 제어된다. 용액이 산화 유닛에서 처리될 때 반응 속도 및 용액으로부터 용매 및 산 할로겐화물의 제거를 제어하기 위해, 기체의 유속, 반응 시간, 거품 크기 및 접촉 시간, 자외선 강도, 및 액체 및 기체의 온도가 사용된다.

산화 공정의 상태가 액체 내에 위치한 센서(18)에 의해 표시된다. 센서(18)은 산화 공정의 지속을 결정한다. 산화 유닛(12)를 통과한 후, 필요한 경우, 잔류 산화제는 안전 및 하류의 공정 용화성을 고려하여 산화제가 재순환 시스템(11)을 떠나는 것을 방지하는 산화제 파괴기(15)에 의해 제거된다.

처리된 액체로부터 열 에너지의 제거는 열 제거 장치(34)에 의해 산화제 피뢰기(15)에서 수행된다. 예를 들면, 냉각 유체가 폐쇄된 루프 냉각기 또는 (15)의 표면에 직접 부착된 열전기 냉각기를 경유하여 장치(34)를 통해 재순환될 수 있다. 액체의 온도는 온도 감지 장치(38)에 의해 측정된다. 처리된 액체로부터 열의 제거는 액체를 그의 초기 온도로 되돌리고, 유기물 스캐빈저(16)의 불순물 제거 성능을 최적화한다.

본 발명에 유용한 화학적 산화제는 오존 기체, 과산화수소, 산소 기체, 과산화아세트산, 과산화이중황산 및 그 염, 암모늄 퍼설페이트 및 칼륨 퍼옥시모노설페이트를 포함한다. 이들 산화제는 단독으로 또는 이들 화학적 산화제의 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에 특히 유용한 예는 오존 및 과산화수소, 또는 오존 및 암모늄 퍼설페이트를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 산화 용액 내의 과산화수소의 농도는 0.1 내지 30 용량%일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 10 용량%이다. 액체 내로 살포되는 오존 기체의 농도는 기체의 0.1 내지 20 중량%일 수 있고, 바람직하게는 3 내지 20 중량%이다. 시스템에서 산화제의 범위는 요망되는 하나 이상의 유기 불순물을 소정의 역치로 제거하도록 하는 화학량론에 기초하며, 가능한 한 과량의 산화제를 거의 사용하지 않는다.

화학적 산화제는 배치식 또는 연속적으로 첨가될 수 있다. 예를 들면, 과산화수소는 산화 공정의 처음에 한꺼번에 첨가될 수 있다. 별법으로, 과산화수소는 산화 공정의 처음에 한꺼번에 첨가되고, 오존 기체가 연속적으로 산화 유닛(12) 내로 살포된다. 바람직한 태양에서, 유체의 최초 오염 센서(18)에 의해 측정되고, 공급원(13) 및 (22)로부터 에너지가 가해지면서 과산화수소 및 오존 기체가 용액에 투입된다. 일정 시간 후, 센서(18)에 의해 유기 불순물의 농도를 또다시 측정하고, 부가의 과산화수소 및 오존 기체가 산화 유닛(12) 내의 액체에 도입된다. 측정 및 산화제의 첨가 공정이 하나 이상의 유기 불순물의 농도가 공정의 역치에 이를 때까지 계속된다.

시스템에 유용한 에너지 공급원은 에너지의 전기, 열, 음향, 마이크로웨이브 및 전자적 공급원을 포함한다. 자외선 및 열, 또는 자외선 플러스 열 및 메가소닉에너지를 포함하나 이에 제한되는 것은 아닌 에너지 공급원의 조합이 또한 본 발명의 실시예에 유용하다.

시스템으로부터 열의 제거에 유용한 장치는 열 교환기, 산화 유닛(12) 또는 피뢰기(15)의 표면에 적용된 열전기 냉각기, 또는 처리된 액체가 흐르는 액체 냉각 자켓 슬리브를 포함한다.

본 발명의 시스템에 사용된 센서(18)은 인라인(in-line)이거나, 또는 오프라인(off-line) 분석기에 의한 분석을 위해 도금조로부터 용액을 샘플링할 수 있다. 본 발명에 유용한 센서는 총 유기 탄소(TOC) 분석기, 주기적 전압 전류 스트리핑 분석, 산화 환원 전위 센서, pH 센서와 같은 이온 선택적 센서 및 기타 센서, 기체 및 액체 오존 농도 검출기, 비전파성 적외선 이산화탄소 검출기, 적외선 및 자외선/가시광선 분광광도계, 점도계, 석영 미량천칭 및 표면 음향파 흡착타입을 포함한 기체 및 액체 센서, 전도도 센서, 표면 장력 분석기, 굴절 지수 검출기, 고속 액체 크로마토그래피 및 기체 크로마토그래피를 포함한다.

필요한 경우, 유닛 15에서 과량의 화학 산화제가 제거되고 열이 제거된 후, 산화 유닛 12에서 제거되지 않은 잔류 첨가제 또는 분해 성분들이 유기 포획 물질 16에 의하여 제거된다. 포획 물질 16은 관심이 있는 성분들만을 제거하도록 특정 물질에 대하여 선택적일 수 있고, 혹은 모든 유기물들이 제거되는 적용분야에서는 상대적으로 비-선택적일 수 있다. 포획 물질 16은 필요한 경우 폐액에 존재하는 염소 이온도 제거할 수 있다. 선택적 유기 포획 물질의 예로는 한외여과막 및 크기 배제 수지(size exclusion resin) 등이 있다. 본원 발명에서 유기 포획 물질의 바이패스(bypass)는 도1에 나타난 바와 같이 밸브 46 및 48을 닫고 밸브 50을 여는 것에 의하여 성취될 수 있다.

이어서, 정제 및 재생된 용액은 재사용을 위하여 도관 17을 통하여 도금 시스템으로 되돌려질 수 있고, 혹은 도금 시스템으로 다시 되돌리기 위한 별도의 저장고(도면에 표시되지 않음) 또는 용기(도면에 표시되지 않음)에 저장된다.

본원발명의 제2 실시태양에서, 도1에 나타난 것과 동일한 시스템을 사용할 수 있고, 도2의 동일한 번호는 도1에 표시된 구성요소들에 상응한다. 그러나, 에너지 원 13 및 화학 산화제 14 및 26, 및 센서 18 이외에도, 액체 내에 존재하는 1종 이상의 유기 오염물의 산화 과정의 속도를 증가시키는 UV 광 13에 인접한 촉매 21이 존재한다. 상기 목적에 사용되는 통상적인 촉매로는 이에 한정되는 것은 아니지만, 철, 스테인레스 스틸, 티타늄, 팔라듐, 금, 은, 바나듐, 및 이들 금속의 염, 합금, 및 산화물 등이 있다. 이들 촉매들은 단순히 에너지 원에 인접하게 거치되거나, 혹은 필요한 경우 그들의 효율을 증가시키기 위하여 전기 퍼텐셜(potential)에 연결될 수 있다.

도3에 나타난 바와 같이, 예비필터(prefilter) 장치 31은 재순환 시스템에 대한 입구 10의 및 산화 유닛 12의 앞쪽에 존재한다. 상기 단계는 유체에 존재하는 임의의 입상물을 제거하고/또는 액체 내에 존재하는 1종 이상의 오염물의 물리적 분리, 화학흡착 및 물리흡착에 의하여 액체를 예비 처리하고, 시스템에 존재하는 1종 이상의 오염물의 양을 감소시키는 데 사용될 수 있다. 원심분리, 흡수 몸(mop)/패드 또는 필터(특히, 탄소 필터)를 사용할 수 있고, 바람직한 제거 방법에는 탄소 필터가 사용될 수 있다.

탄소 필터 자체로는 유기 탄소 오염물을 충분히 제거할 수 없다. 그러나, 이들은 1종 이상의 유기 탄소 오염물의 초기 수준을 감소(산화 처리를 더욱 유용하게 함)시키는데 유용하고 또한 배드내의 입상물의 수준을 감소시킨다.

별법으로, 미세다공성 필터, 및 폴리에틸렌(초고분자량 폴리에틸렌), 폴리프로필렌, PTFE 수지, 열가소성 과불화중합체(PFA, PVDF등) 등의 다양한 플라스틱으로 이루어진 한외여과 필터, 유리 섬유, 유리 매트, 또는 탄소 필터, 및 압착된 탄소 입자와 같은 기타 필터를 사용하여 임의의 입상물을 예비적으로 제거할 수 있다(다만, 일부 유기 성분들이 필터에 잔류할 수도 있음).

또한, 배드로부터 오일류, 스컴 및 기타 유기 오염물을 제거하기 위하여 통상적으로 사용되는 오일 몸, 흡수 패트 및 기타 상기와 같은 장치들이 단독으로 또는 상기중 어느 하나와 조합으로 사용될 수 있다. 예비 필터 장치 31을 통과시킨 후, 유체를 산화 유닛 12에 통과시켜 잔류 유기 탄소 오염물을 제거한다. 상기 산화 공정의 상태는 센서 18을 통하여 측정되며, 처리된 용액의 화학적 순도치가 기준치(threshold value)에 이를 때까지 산화공정을 계속한다. 잔류 열에너지 및 화학적 산화제는 어레스터(arrestor) 15에 의하여 제거된다. 이어서, 유닛 12 중의 1종 이상의 유기 오염물의 산화반응에 의하여 생성된 잔류물(및 임의로 촉매)이 유기 포획 물질 16에 의하여 제거된다. 세정된 유체는 배드로 복귀되거나 또는 추후의 사용을 위하여 저장탱크로 되돌려진다.

전체 장치가 도4에 도시되어 있다. 본 실시태양에서, 유체는 1 이상의 필터 31에 의하여 예비 처리된 후, 촉매 21의 존재하에서 에너지 원 및 화학 산화제의 조합에 의하여 산화 유닛 12 내에서 처리된다. 1종 이상의 유기 오염물의 산화 공정의 상태는 센서 18에 의하여 측정되고 처리된 용액의 화학적 순도가 기준치에 이를 때까지 산화공정이 계속된다. 이어서, 과량의 화학 산화제 및 열에너지를 제거하기 위한 어레스터 15, 유기 포획 물질 16, 금속 이온 제거 장치 41, 현탁된 입상물을 제거하기 위한 최종 여과 42, 화학 보충 스테이지(chemical replenishing stage) 43으로 처리하고, 이어서 배드 또는 저장 탱크로 복귀된다.

상기 시스템은 하기에 기재되는 바와 같은 상업적으로 입수할 수 있는 다수의 성분들로 구성된다. 화학 산화제의 하나로 사용될 수 있고 스파지(sparg) 가스로도 사용될 수 있는 오존 가스가 상기 액체에 가해지는 데, 오존 가스는 바람직하게는 무음 전기 방전(silent electric discharge)법에 의하여 생성된다. 고순도 오존 생성기는 어플라이드 사이언스 앤드 테크놀로지사(Applied Science and Technology, Inc., Woburn MA)로부터 구입할 수 있다. 오존은 황산 함유 용액의 반응기 내 전기분해에 의하여 생성시킬 수도 있다. 오존 가스 생성기는 산소 중에서 0.5 내지 약 20 중량%

의 오존 가스를 생성시킬 수 있는 것이어야 한다. 별법으로, 바람직한 경우 병에 담겨진 오존 가스를 사용하거나 또는 오존 가스를 생성시킬 수 있는 다른 방법을 사용할 수 있다. 오존 가스를 황산과 접촉시키면 퍼옥시디설푸릭 애시드가 생성될 수 있다.

생성된 가스상 오존은 오존 및 배드 유체에 대하여 화학적으로 비반응성인 장치를 사용하여 액체에 도입될 수 있다. 상기 물질은 이에 한정되는 것은 아니지만 Kynar®수지, 폴리비닐리덴 플루오리드, 폴리플루오로알콕시 플루오로중합체 또는 Teflon®수지를 포함한다.

다공성 또는 프리트(fritted) Teflon®수지 기재 분산제(오존 가스가 액체에 기체 방울로 살포됨)는 포렉스 포러스 프리덕츠사(Porex Porous Products, Fairburn, GA)로부터 구입할 수 있다. 소결된 금속 튜브로부터 된 스파저(sparge r)는 밀리포어 코포레이션사(Millipore Corporation, Bedford, MA)로부터 구입할 수 있다. 소결 유리 또는 세라믹 스파저는 피셔 사이언티픽사(Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)로부터 구입할 수 있다. 스파저의 바람직한 세공 크기는 2 내지 50 μm 이고, 재료는 내부의 용액에 의하여 습윤되어 액체 통과될 가스의 최다수의 작은 기포를 제공하도록 선택된다.

석영 또는 Kynar®로 제조된 가스 주입기 및 정적 믹서(static mixer)를 사용하여 오존, 산소 또는 오존/산소 블렌드와 같은 가스상 산화제를 가스 및 액체를 믹서로 혼합하면서 액체에 도입할 수 있다. Kynar®정적 믹서는 코올 팔머 인스트루먼트 컴파니(Cole Palmer Instrument Company, vernon Hills, IL)로부터 구입할 수 있다.

오존 가스는 다공성 할로우(hollow) 섬유, 할로우 튜브, 또는 플랫 시트 중합체 막과 같은 막 장치를 통하여 오존 가스와 액체를 접촉시켜 액체에 도입시킬 수 있다. 오존 가스는 액체내로 오존을 전달하는 것을 기포없이 수행할 수 있도록 액체보다 낮거나 동일한 압력일 수 있다. 별법으로, 오존 가스의 압력을 액체 압력보다 크게 하여 할로우 섬유 장치를 가스 스파저로 효율적으로 사용할 수 있다. Teflon®수지 할로우 섬유 또는 할로우 튜브 오존 접촉기는 더블류. 엘. 고어 & 어소시에이티드, 인크사(W.L. Gore & Associated, Inc., Elkton, MD)로부터 구입할 수 있다. 플랫 시트 Teflon®수지 막 필터 장치는 밀리포어 코포레이션사로부터 구입할 수 있다.

액체내 오존 가스의 농도는 액체의 유량, 생성기에 의하여 생성되는 오존 가스의 농도, 액체의 pH 및 액체 및 가스의 온도를 변동시켜 제어할 수 있다. 액체 내의 1종 이상의 유기 물질의 분해 속도를 최대화하기 위하여 오존가스를 액체 내로 최대 농도로 도입하는 것이 바람직하다.

압력 분배기 또는 기계식 혹은 격막식 펌프를 사용하여 기체 산화제와 조합된 액체 화학 산화제를 산화 유닛에 도입시킬 수 있다. 액체 산화제 또는 고체 산화제의 진한 수용액의 화학적 분배에 유용한 내부식 격막식 펌프는 밀리포어 코포레이션사로부터 구입할 수 있는 Watgard®Chemical Dispense Pump이다.

자외선 광원이 산화 공정을 위한 전자기 에너지의 원으로 13에서 사용될 수 있다. 자외선 광원 또는 기타 광원들은 제거될 유기 종에 따라 달리 선택될 수 있다. 통상적으로 광원들은 약 100 나노미터 내지 800 나노미터의 파장의 것이고, 바람직하게는 파장이 약 150 내지 300 nm 또는 200 내지 800 nm이다. 더욱 바람직하게는, 2 이상의 UV 광원이 사용되는데, 제1 광원은 바람직하게는 150 내지 300 nm의 파장을 가지며, 제2 광원은 바람직하게는 200 내지 800 nm의 파장을 갖는다. 램프의 출력은 1 와트 초과 2000 와트 미만이어야 한다. 더욱 바람직하게는, 출력이 25 및 1200 와트 사이이다. 단파장 광은 특히 계면 활성제 또는 기타 통상적인 유기 물질을 산화시키는데 유용하다. 장파장 광은 특히 에틸렌 디아민 테트라아세트산(EDTA)와 같은 다양한 착물화제를 산화시키는데 유용하다. 자외선광원은 열에너지의 원으로 사용될 수도 있다.

적절한 광원의 예는 수은 증기 타입의 자외선 광원이다. 또 다른 것으로는 볼타익 테크날로지스 오브 페어필드사(Voltaic Technologies of Fairfield, Connecticut)로부터 구입할 수 있는 모델 번호 GPH287T5VH - S400 - CB이다.

광원은 바람직하게는 코닝 인크사(Corning, Inc, Corning, NY) 또는 에이스 글래스 인코퍼레이트(Ace Glass Incorporated, Vineland, New Jersey)로부터 구입할 수 있는 석영 창 또는 슬리브에 의하여 실제 유체로부터 격리된다. 창 또는 슬리브는 산화 유닛 12 내에 장착되고 VITON 또는 TEFLON 수지 봉지제와 같은 불활성 물질에 의하여 산화 유닛 내의 유체로부터 봉지된다. 이들을 석영 장치 내에서 봉지하는 UV 광 및 수단의 예는 미국 특허 제5,272,091호 및 동 제5,868,924호 참조(본원에 참고문헌으로 포함됨).

유체는 바람직하게는 작은 산화 중, 이산화 탄소 및 물등에 존재하는 1종 이상의 유기 오염물을 실질적으로 전부 산화 시키기에 충분한 시간 동안 자외선 광, 산화 가스 및 액체 산화제 하에 놓여진다. 광에 대한 유체의 깊이, 광원을 지나치는 유속, 자외선 광원의 파장 및 세기, 액체의 온도, 촉매의 사용, 산화 가스의 농도, 존재하는 유기 오염물의 수준 및 기타 요인에 따라, 통상적으로 유체는 산화 유닛 내에서 2 내지 240분, 바람직하게는 30 및 120분 사이 동안 잔류한다. 본원 발명의 일 실시태양에서, 산화 유닛은 자외선 광원이 내부에 장착된 단순한 튜브이다. 별법으로, 상대적으로 평평한 유닛이거나 혹은 배드로부터 나와 좁은 너비의 리본 형의 유체로 퍼진 후 산화 처리되도록 높이보다 긴 길이 및 너비를 갖는 봉지된 상자형일 수 있다. 이러한 배치는 더욱 효과적인데, 이는 침투될 유체의 수준이 상대적으로 낮고 균일하기 때문이고, 나아가, 이로 인하여 보다 신속하고 완전한 산화가 가능해지기 때문이다. 또 다른 방법으로, 저장고 또는 저장 탱크를 사용하여 UV 광을 탱크에 조사하면서 오존을 탱크에 주입하는 방법이 있다.

램프의 또 다른 배치는 산화 공정을 위한 용액 내에 최대한의 에너지가 유입되는 것을 보장하기 위하여, 산화 유닛에서로 평행한 2 이상의 자외선 광원을 사용하는 것과 같은 방법을 통하여 구성될 수 있다.

12에서의 산화 반응의 상태 분석은 다양한 센서 장치 18을 사용하여 관측할 수 있다. 예를 들면, 전체 유기 탄소 분석기를 시마주사(Shimadzu, 동경, 일본)로부터 구입할 수 있고, 오존 가스 및 액체 농도 관측기는 인 유에스에이사(IN USA, Needham, MA)로부터 구입할 수 있다. 본원발명의 실시예 유용한 산화환원 센서는 오리온 리서치 인크사(Orion Research Inc., Beverly, MA)로부터 구입할 수 있다.

산화 유닛 12에 이어서, 잔류 오존 및 화학 산화제는 어레스터 15를 통하여 시스템으로부터 제거될 수 있다. 산화 가스의 경우, 가스 제거 장치는 막의 유체 반대쪽 측면에 진공이 가해진 막 장치와 같은 단순한 탈기 장치의 형태일 수 있다. 가스는 단순히 막을 통하여 흡인되어 적절한 방법으로 폐기된다. 산화 가스 제거는 용액을 통하여 질소와 같은 불활성 가스를 스팅(sparging)하여 수행될 수 있다. 별법으로, 오존 어레스터는 미국 특허 제5,891,402에서 나타낸 바와 같은 촉매성 막일 수 있다. 상기 장치에서, 촉매는 미세 다공성 PTFE 기재 내에 보유되고, 오존 함유 액체는 오존이 산소로 환원되도록 막을 통하여 흐른다. 과량의 화학 산화제는 용액을 촉매와 접촉시켜 제거할 수 있다. 예를 들면, 백금 와이어 메시가 과산화수소를 분해하는데 유용하며 알드리치 케미칼사(Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)로부터 구입할 수 있다.

오존은 오존 함유 유체를 촉매 물질의 베드를 통하여 통과시키는 방법으로 제거할 수 있다. 액체 중의 오존은 진공 또는 다른 적절한 방법에 의하여 제거될 수 있는 오존 부산물로 변환된다. 적절한 촉매 물질은 이산화망간, 산화구리, 이산화티타늄, 백금, 활성 탄소와 같이 미국 특허 제5,891,402호에 기재된 것들을 포함한다. 별법으로, 오존은 오존 함유 유체를 질소와 같은 기체로 스팅하거나, 혹은 액체를 수은 아크등으로부터의 254 나노미터 파장의 광에 노출시키는 방법에 의하여 액체로부터 제거될 수 있다.

산화 유닛 12에 이어서, 액체로부터 화학 산화제를 제거하는 것과 관련하여, 액체 내에 잔류하는 열 에너지 또한 어레스터 15 내에서 바람직하게 제거된다. 별법으로, 액체내의 임의의 잔류 열 에너지를 단순히 방치할 수 있다(특히, 사용 전에 가열되는 경우). 어레스터 15의 액체로부터 열 에너지를 제거하기에 적절한 장치는 입수 가능한 냉각수 시스템 또는 자가 재 - 순환 액체 냉각기{둘 모두 맥마스터 카사(McMaster Carr, New Brunswick, NJ)로부터 구입할 수 있음}와 함께 사용되는 열 교환기를 포함한다. 액체로부터 열을 제거하기 위한 열전기 모듈이 어레스터 15의 표면에 부착될 수 있고, 이는 아이엔비 프라덕츠사(INB Products, Van Nuys, CA)로부터 구입할 수 있다.

오존의 제거에 이어서, 전기도금 폐액은 흡수 필터 및/또는 산화된 종을 제거하기 위한 베드와 같은 1 이상의 유기 포획 장치를 통하여 통과된다. 포획 유닛을 위한 바람직한 장치는 선택된 잔류 유기물을 제거하기 위한 필터이다. 제거될 유기 물질에 특이적인 장치를 선택하거나(전하, 한외여과법을 사용한 크기 제한법, 소수성/친수성 또는 다른 방법을 바탕으로), 혹은 특히 의도되는 경우에는 모든 잔류 유기 물질을 제거하는 것을 선택할 수 있다. 이러한 필터는 케이엑스 인터스트리즈사(KX Industries, L.P. of Orange, CT)로부터 구입할 수 있는 돌출 탄소 필터와 같은 탄소, 활성 탄소 또는 차콜(charcoal) 필터, 또는 피브리딘 오브 수필드사(Fibrydine of Suffield, New Hampshire)로부터 구입할 수 있는 탄소 필터(열 - 결합 탄소 입자 및 중합체 섬유)일 수 있다. 유기 성분을 제거하거나 포획하도록 고안된 기타 필터도 본원발명에 사용될 수 있다. 또한, 복합체 섬유 매트릭스를 포함하는 섬유성 구조도 활성 탄소 또는 개질된 수지를 고정하기 위하여 사용될 수 있다. 이러한 기술은 에이큐에프 테크날로지스 엘일씨사(AQF Technologies LLC, Charlotte, NC; 미국특허 제5,486,410호)로부터 입수할 수 있다. 폴리 - 비닐리덴 플루오리드 기재 한외여과 막은 접선 방향 유동 여과 장치로 밀리포어 코포레이션사로부터 구입할 수 있다.

포획 유닛으로 사용하기 위한 베드를 선택하는 경우에는, 음이온 및 양이온 수지 입자의 혼합형 베드를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 1 이상의 베드가 염소 이온과 같은 존재하는 임의의 비이온성 종을 제거하기 위한 활성 탄소 또는 차콜 일부 또는 모두를 함유할 것이다. 바람직하게는, 수지들은 크로마토그래피법에서 통상적으로 사용되는 것과 같은 음이온 및 양이온 교환 수지이다. 별법으로, 특히 선택된 유기 물질만을 제거하는 경우에는, 제거되어야 할 유기 물질질만이 실제로 제거될 수 있도록 리간드 함유 매질 및 기타 고 선택성 물질을 사용할 수 있다.

잔류 유기 분해 물질이 제거된 후에, 필요한 경우 용액은 금속 이온 제거 단계로 보내질 수 있다. 1종 이상의 금속 이온 불순물 제거를 통한 폐도금액의 정제는 밀리포어사이 Chempure™ II 기술(철과 같은 금속 이온 1종 이상을 제거하기 위한 이온 교환 수지 및/또는 리간드를 함유)과 같은 주름진 필터 카트리지를 포함할 수 있다. 별법으로, 앞서 기재한 바와 같이 에이큐에프 테크날로지 엘일씨사로부터 구입할 수 있는 섬유성 구조가 1종 이상의 금속 불순물을 제거하기 위한 기능성 수지를 고정하기 위하여 사용될 수 있다. 이러한 수지의 예로는 에이크롬 인터스트리즈사(Eichrom Industries)로부터 구입할 수 있는 것들이 있다. 에이크롬사의 Diphonix®수지는 특히 산성의 구리 도금 용액으로부터 철 이온을 제거하도록 고안되었다.

1종 이상의 금속 이온 불순물을 선택적으로 도금하는 것과 같은 기타 기술이 전기 도금 폐액을 정제하기 위하여 사용될 수 있다. 별법으로, 처리된 용액의 전기분해법을 사용하여 1종 이상의 금속 양이온 또는 음이온 불순물을 제거할 수 있다.

이온 교환 수지법 후 또는 이와 함께, 임의의 입상물을 제거하기 위한 필터를 포함할 수 있다. 이들은 밀리포어 코포레이션사로부터 구입할 수 있는 친수성 및 소수성 UPE, PTFE 및 비 - 탈습윤(non - dewetting) PTFE 미세다공성 필터와 같은 미세다공성 필터를 포함할 수 있다.

상기 모든 실시태양에서, 목적은 노후 도금 첨가제로부터 선택된 1 종 이상의 유기 오염물을 제거하고 또 철 이온 및/또는 염소 이온 또는 입상물과 같은 원치 않는 물질을 감소시키며, 세정된 유체를 폐기하기 보다는 재활용하기 위한 것이

다. 깨끗한 용액 수준에 이르기 위한 시스템의 능력은 1 이상의 유기 오염물의 초기 수준, 임의의 예비 처리, UV 광의 파장 및 세기, 용액의 온도, 도입된 화학 산화제의 농도 및 산화 영역에서 체류한 시간 등을 포함하는 여러 요인에 따라 달라진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제1 태양임.

도 2는 본 발명의 제2 태양임.

도 3은 본 발명의 제3 태양임.

도 4는 본 발명의 제4 태양임.

도 5는 실시예 1의 산화 공정의 결과임.

도 6은 실시예 2의 결과임.

도 7은 실시예 3의 결과임.

도 8은 실시예 4의 결과임.

실시예

하기 실시예는 본원발명의 신규한 공정 및 시스템을 예시할 목적으로 제공되었다. 그러나, 하기 실시예들은 단지 예시적인 것들로서, 본원발명이 이들에 의하여 한정되어서는 안된다.

실시예 1

도1에 도시된 시스템으로부터 반응기에 의하여 구리 이온 존재하에서 구리 도금 용액으로부터 도금 첨가제를 제거하는 공정을 예시한다. 산화 공정의 상태는 전체 유기 탄소 분석기 및 오존 가스 모니터로 관측하였다. 선라이트 시스템사(Sunlight Systems, Bogota, NJ)로부터 구입한 400 와트 중압(medium pressure) 수은 아크 램프를 포함하는 수냉 자켓식 석영 튜브를 에이스 글라스사(ACE Glass, Vineland, NJ)로부터 구입한 3 리터 유리 반응기의 중심에 거치시켰다. 오존 가스를 아스텍스 인크사(Astex, Inc, Woburn, MA)로부터 구입한 오존 생성기 AX8400에 의하여 세라믹 스파저를 통하여 반응기 중의 용액에 공급하였다. 인 유에스에이사(IN USA, Needham, MA)로부터 구입한 오존 가스 모니터를 산화 반응 상태의 종료점 모니터로 기능하는 전체 유기 탄소 분석기와 함께 반응기 가스 출구 26에 연결하였다.

pH 약 0.5의 황산구리 약 70 g/l를 함유하고, 전체 유기 탄소 약 45 ppm 농도의 도금 첨가제를 함유하는 용액 2 리터를 제조하여 반응기에 충전하였다. 이어서, 15 중량% 농도의 오존 가스를 도금 첨가제를 함유하는 황산구리 용액에 스파지하였다. 400 와트 자외선 램프의 전원을 켜서, 자외선 램프로부터 발산되는 열 및 열교환기로부터의 냉각을 이용하여 용액의 온도를 섭씨 70도로 제어하였다.

산화 공정의 결과를 도5에 그래프로 도시하였다. 도5의 결과는 본원발명의 시스템 및 방법이 용액 내의 구리 이온의 존재하에서 유기 도금 첨가제의 농도를 감소시킬 수 있음을 보여준다. 도5에 나타난 바와 같이, 오존 가스 농도 모니터의 응답은 산화 공정 도중의 오존 가스의 소모량을 측정한다. 산화 공정이 종료된 시점에서, 오존 가스의 농도는 약 15중

량%의 공급 가스 농도로 복귀한다. 이와 같은 결과는 오존 가스 농도 모니터가 반응기내의 산화 공정의 상태에 대한 척도로서 유용하다는 사실을 보여준다.

실시예 2

도1에 도시된 시스템으로부터 반응기에 의하여 구리 이온 존재하에서 오존 가스 및 과산화수소를 갖는 구리 도금 용액으로부터 고농도의 도금 첨가제를 제거하는 공정을 예시한다. 산화 공정의 상태는 전체 유기 탄소 분석기 및 오존 가스 모니터로 관측하였다. 선라이트 시스템사로부터 구입한 400 와트 중압 수은 아크 램프를 포함하는 수냉 자켓식 석영 튜브를 에이스 글라스사로부터 구입한 3 리터 유리 반응기의 중심에 거치시켰다. 오존 가스를 아스텍스 인크사로부터 구입한 오존 생성기 AX8400에 의하여 세라믹 스파저를 통하여 반응기 중의 용액에 공급하였다. 인 유에스에이사로부터 구입한 오존 가스 모니터를 산화 반응 상태의 종료점 모니터로 기능하는 전체 유기 탄소 분석기와 함께 반응기 가스 출구 26에 연결하였다.

pH 약 1의 황산구리 약 125 g/l를 함유하고, 전체 유기 탄소 약 1450 ppm 농도의 도금 첨가제를 함유하는 용액 2 리터를 제조하여 반응기에 충전하였다. 애쉬랜드 케미컬사(Ashiland Chemical)사로부터 구입한 30% 과산화수소 180 밀리리터를 용액에 부가한 후, 15 중량% 농도의 오존 가스를 도금 첨가제를 함유하는 황산구리 용액에 스파지하였다. 400 와트 자외선 램프의 전원을 켜서, 자외선 램프로부터 발산되는 열 및 열교환기로부터의 냉각을 이용하여 용액의 온도를 섭씨 70도로 제어하였다.

산화 공정의 결과를 도6에 그래프로 도시하였다. 90분 경과후, 전체 유기 탄소 농도가 86%까지 감소하였고, 180분 경과 후, 전체 유기 탄소 농도가 98%까지 감소하였다. 도6의 결과는 본원발명의 시스템 및 방법이 용액 내의 구리 이온의 존재하에서 유기 도금 첨가제의 농도를 감소시킬 수 있음을 보여준다. 도6에 나타난 바와 같이, 오존 가스 농도 모니터의 응답은 산화 공정 도중의 오존 가스의 소모량을 측정한다. 산화 공정이 종료된 시점에서, 오존 가스의 농도는 약 15중량%의 공급 가스 농도로 복귀한다.

실시예 3

도1에 도시된 시스템으로부터 반응기에 의하여 구리 이온 존재하에서 오존 가스, 과산화수소 및 탄소 여과를 갖는 구리 도금 용액으로부터 도금 첨가제를 제거하는 공정을 예시한다. 산화 공정의 상태는 전체 유기 탄소 분석기 및 오존 가스 모니터로 관측하였다. 선라이트 시스템사로부터 구입한 400 와트 중압 수은 아크 램프를 포함하는 수냉 자켓식 석영 튜브를 에이스 글라스사로부터 구입한 3 리터 유리 반응기의 중심에 거치시켰다. 오존 가스를 아스텍스 인크사로부터 구입한 오존 생성기 AX8400에 의하여 세라믹 스파저를 통하여 반응기 중의 용액에 공급하였다. 인 유에스에이사로부터 구입한 오존 가스 모니터를 반응기 가스 출구 에 연결하였다. 케이엑스 인더스트리즈 엘피사(KX Industries, L.P., Orange, CT)로부터 구입한 탄소 필터를 반응기의 출구에 연결하고 산화된 용액을 필터를 통하여 펌핑하였다. 전체 유기 탄소 분석기가 공정 상태의 종료점 모니터로서 기능하였다.

pH 약 1의 황산구리 약 125 g/l를 함유하고, 전체 유기 탄소 약 2250 ppm 농도의 도금 첨가제를 함유하는 용액 2 리터를 제조하여 반응기에 충전하였다. 애쉬랜드 케미컬사사로부터 구입한 과산화수소 180 밀리리터를 용액에 부가한 후, 15 중량% 농도의 오존 가스를 도금 첨가제를 함유하는 황산구리 용액에 스파지하였다. 400 와트 자외선 램프의 전원을 켜서, 자외선 램프로부터 발산되는 열 및 열교환기로부터의 냉각을 이용하여 용액의 온도를 섭씨 70도로 제어하였다.

90분 경과 후, 용액을 반응기로부터 회수하여 탄소 필터를 통하여 펌핑하였다.

공정의 결과를 도7에 그래프로 도시하였다. 90분 경과후, 산화 공정에 의하여 전체 유기 탄소 농도가 2250 ppm으로부터 245 ppm로 감소하였다. 탄소 여과가 전체 유기 탄소를 245 ppm으로부터 11 ppm으로 더 감소시켰다. 도7의 결과는 본원발명의 시스템 및 방법이 용액 내의 구리 이온의 존재하에서 유기 도금 첨가제의 농도를 감소시킬 수 있음을 보여준다.

실시에 4

도1에 도시된 시스템으로부터 반응기에 의하여 구리 이온 존재하에서 오존 가스 및 탄소 여과를 갖는 인-라인(in-line) 연속 공정의 구리 도금 용액으로부터 고농도의 도금 첨가제를 제거하는 공정을 예시한다. 산화 공정의 상태를 전체 유기 탄소 분석기로 관측하였다. 2개의 3리터 Teflon[®]PFA 용기가 반응기로서 기능하였고, 서로 직렬로 연결되었다. 각각의 반응기는 선라이트 시스템사로부터 구입한 400 와트 중압 수은 아크 램프를 내부에 포함하는 석영 튜브를 포함하였다. 석영 튜브는 질소 가스를 흘려 냉각시켰다. 액체는 Teflon[®]기어를 갖는 기어 펌프를 사용하여 반응기를 통하여 펌핑하였다. 오존 가스를 아스텍스 인크사로부터 구입한 오존 생성기 AX8400에 의하여 각각의 반응기에 공급하였다. 인 유에스에이사로부터 구입한 오존 가스 모니터를 반응기 가스 출구 에 연결하였다. 세번째 3 리터 Teflon[®]PFA 용기를 제2 반응기의 출구에 연결하고, 탄소 필터로 여과하기 전에 처리된 용액으로부터 오존을 제거하기 위하여 질소를 흘려보내고 24와트 245 nm UV 램프로 조사하였다. 케이엑스 인더스트리즈 엘피사로부터 구입한 탄소 필터를 반응기의 출구에 연결하고 산화된 용액을 필터를 통하여 펌핑하였다. 탄소 필터 여과 후, 처리된 용액의 샘플의 전체 유기 탄소 분석을 통하여 산화 공정 상태의 종료점을 관측하였다.

pH 약 0.5의 황산구리 약 70 g/l를 함유하고, 전체 유기 탄소 약 50 ppm 농도의 도금 첨가제를 함유하는 용액을 반응기에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 15 중량% 농도의 오존 가스를 도금 첨가제와 구리 이온 함유 용액을 함유하는 각각의 처음 두개의 반응기 중의 황산구리 용액에 스파지하였다. 400 와트 자외선 램프의 전원을 켜서, 램프로 가열하여 용액의 온도를 섭씨 90도로 승온시켰다.

공정의 결과를 도8에 그래프로 도시하였다. 공급 용액의 전체 유기물 농도는 48 내지 70 ppm 범위였다. 유기 탄소의 공급 농도에 관계없이, 본원발명의 시스템 및 방법은 구리 이온의 존재하에서 산화 및 탄소 필터 여과에 의하여 연속적으로 유기 도금 첨가제의 공급 농도를 10 ppm 미만으로 감소시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

도금 배드(bath)로부터의 출구, 상기 배드로부터의 출구에 연결된 1 이상의 산화 유닛{1종 이상의 선택된 유기 오염물을 분해하기 위하여 산화 유닛을 통과하는 동안에 배드의 폐액으로 향하게 되는 1 이상의 에너지원 및 화학 산화제와 연결됨}, 산화 반응 상태를 감지하기 위한 1 이상의 센서, 상기 액으로부터 화학 산화제 및 열에너지를 제거하기 위한 어레스터(arrestor), 유기물, 무기물 및 그들의 잔여물을 제거하기 위한 포획기(sacvenger), 및 시스템으로부터의 출구를 포함하는 도금 배드로부터 폐액을 재순환시키기 위한 시스템.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 시스템으로부터의 출구가 도금 배드 및 별도의 저장고로 구성된 군으로부터 선택된 폐액 저장 유닛에 부착된 입구와 연결되는 것인 시스템.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 포획기가 염소 이온을 더 제거하는 것인 시스템.

청구항 4.

제1항에 있어서, 어레스터 이후의 부분에 장착되어 1종 이상의 유해 금속 이온 및 음이온을 제거하기 위한 무기물 제거 시스템을 더 포함하는 것인 시스템.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 시스템으로부터의 출구가 별도의 저장고의 입구인 시스템.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 시스템으로부터의 출구가 상기 입구에 연결되기 전에 화학 첨가제 보충(replenishing) 스테이지에 연결되는 시스템.

청구항 7.

전기 도금 배드로부터의 도관을 1 이상의 제어된 에너지원 및 화학 산화제를 포함하는 1 이상의 산화 유닛에 제공하는 단계, 폐액 배드를 산화 유닛에 공급하는 단계, 센서로 측정하면서 1 이상의 산화 유닛 내의 1 이상의 에너지원 및 산화제에 폐액 배드를 노출시켜서 폐액 내의 1종 이상의 선택된 유기 오염물을 제거하는 단계, 열에너지, 화학 산화제 및 산화된 유기물을 폐액으로부터 제거하는 단계, 및 폐액을 전기 도금 배드로 복귀시키는 단계를 포함하는 도금 배드의 폐액을 재순환시키기 위한 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 1 이상의 산화 유닛이 1 종 이상의 제어된 에너지원과 1종 이상의 선택된 유기 오염물의 산화 반응을 촉진시키기 위한 촉매를 함유하는 것인 시스템.

청구항 9.

제1항에 있어서, 산화 유닛에 보내질 물질의 수준을 감소시키기 위하여 산화 유닛의 이전 부분에 위치된 예비 필터를 사용하고, 이때 상기 물질은 1 종 이상의 선택된 유기 오염물 및 입상물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 10.

제1항에 있어서, 산화 유닛에 보내질 유기 물질의 수준을 감소시키기 위하여 오일 mop(mop) 및 흡수 패드가 사용되는 시스템.

청구항 11.

제1항에 있어서, 시스템으로부터의 출구가 배드의 입구와 연결되고, 포획기가 염소 이온을 추가로 제거하며, 입상물을 제거하기 위하여 산화 유닛 이전 부분에 장착된 예비 필터, 및 1종 이상의 유해 금속 이온 및 음이온을 제거하기 위한 무기물 제거 시스템을 더 포함하는 것인 시스템.

청구항 12.

제1항에 있어서, 사용되지 않은 산화제가 UV 광에 의하여 파괴되는 시스템.

청구항 13.

제1항에 있어서, 사용되지 않은 산화제가 베드 및 필터로 구성되는 군으로부터 선택된 형태의 촉매 물질에 의하여 제거되는 시스템.

청구항 14.

제1항에 있어서, 1종 이상의 산화된 유기물이 흡수 필터 및 흡수 베드로 구성된 군으로부터 선택된 형태의 유기 포획기를 사용하여 제거되는 시스템.

청구항 15.

제1항에 있어서, 1종 이상의 산화된 유기물이 탄소, 활성 탄소, 차콜(charcoal), 및 1종 이상의 개질된 수지로 구성된 군으로부터 선택된 유기 포획기를 사용하여 제거되는 시스템.

청구항 16.

제1항에 있어서, 1종 이상의 산화된 유기물이 유기 포획기를 사용하여 제거되고, 섬유 매트릭스가 유기 포획기 매질을 고정화시키기 위하여 사용되는 시스템.

청구항 17.

제1항에 있어서, 염소 이온이 1종 이상의 산화된 유기물과 함께 제거되는 시스템.

청구항 18.

제1항에 있어서, 염소 이온이 음이온 및/또는 양이온 교환 수지를 사용하여 제거되는 시스템.

청구항 19.

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 이온 불순물이 이온 교환 수지를 함유하는 주름진 필터 카트리지를 사용하여 제거되는 시스템.

청구항 20.

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 불순물이 이온 특이성 수지를 사용하여 선택적으로 제거되는 시스템.

청구항 21.

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 이온 불순물이 기능성 수지를 고정시키는 섬유성 구조내에 함유된 이온 특이성 수지를 사용하여 선택적으로 제거되는 것인 시스템.

청구항 22.

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 이온 불순물이 1종 이상의 금속 불순물을 선택적으로 도금하는 것을 통하여 제거되는 시스템.

청구항 23.

제1항에 있어서, 1종 이상의 유기물 및 1종 이상의 금속 이온 불순물이 제거된 후, 입상물을 제거하기 위하여 필터가 사용되는 시스템.

청구항 24.

제1항에 있어서, 다공성 할로우(porous hollow) 섬유, 할로우 튜브 및 플랫 시이트 중합체 막으로 구성된 균으로부터 선택된 형태의 1 상의 막으로 형성된 막 장치를 통하여 액체를 오존 가스와 접촉시키는 것에 의하여 오존 가스가 산화 시스템에 도입되는 시스템.

청구항 25.

제1항에 있어서, 액체를 막 접촉기를 통하여 오존 가스와 접촉시켜 산화 시스템에 오존을 도입하는 시스템.

청구항 26.

제1항에 있어서, 프리트(fritted) PTFE 수지 또는 세라믹, 또는 소결된 금속 확산기에 의하여 오존이 도입되는 시스템.

청구항 27.

제1항에 있어서, 정적 믹서 및 가스 주입기의 조합에 의하여 오존이 도입되는 시스템.

청구항 28.

제1항에 있어서, 산화 처리의 종료점을 감지하기 위하여 시스템 내에 장착된 산화 종료점 센서를 더 포함하는 시스템.

청구항 29.

제28항에 있어서, 산화 종료점 센서가 산화 처리의 종료가 감지되면 산화 공정을 제어하고 중지시키기 위하여 사용되는 시스템.

청구항 30.

제1항에 있어서, 산화 처리의 종료를 감지하기 위하여 시스템 내에 장착된 산화 종료점 센서를 추가로 포함하고, 이때 상기 종료점 센서는 산화환원계, 비 분산 적외선 이산화탄소 감지기, 적외선 및 자외선/가시광선분광광도 감지기, 점도계, 전체 유기 탄소(TOC) 분석기, 순환 전압측정 스트리핑 분석기(cyclic voltametric stripping analyzers), 산화환원 전위 센서, 이온 선택적 센서, 기체 및 액체 오존 농도 감지기, 기체 및 액체 센서(석영 미세밸런스 및 표면 음파 흡착 방식을 포함), 도전도 센서, 표면 장력 분석기, 굴절을 감지기 및 HPLC 및 가스크로마토그래피로 구성된 균으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 31.

제1항에 있어서, 시스템에서 사용된 산화제가 과산화수소, 오존, 산소, 퍼옥시디설피릭 애시드 및 그의 염, 포타슘 퍼옥시모노설피이트 및 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택되고, 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있는 것인 시스템.

청구항 32.

제1항에 있어서, 에너지원이 전기, 열, 음파, 마크로파, 전자기파 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되며, 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있는 것인 시스템.

청구항 33.

제1항에 있어서, 상기 용액을 통한 제어된 가스 유동의 스파징이 용매, 액체 산화제 및 물로 구성된 군으로부터 선택된 희석액의 증발에 의하여 액체의 농도를 유지하는 시스템.

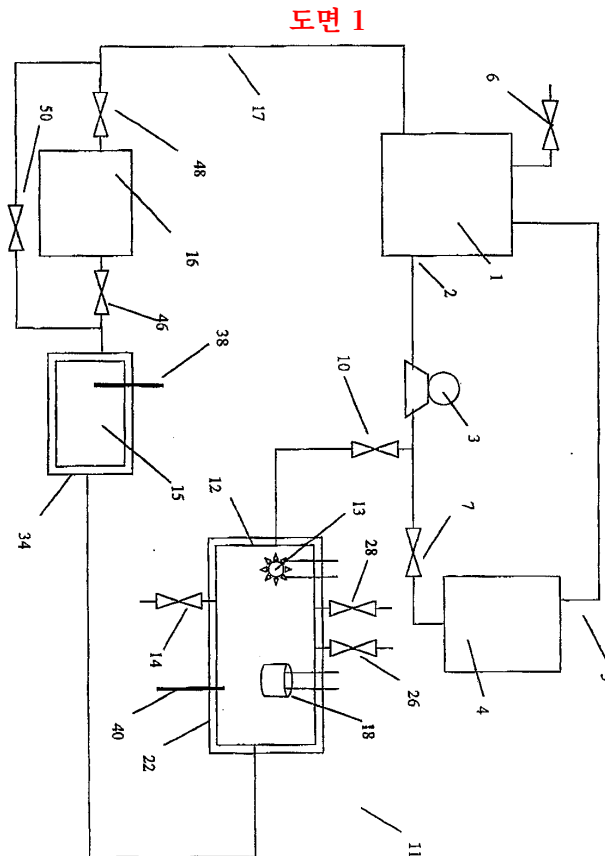
청구항 34.

제1항에 있어서, 산화 가스가 액체 내에 주입되기 전에 가열되어 액체를 가열하고, 액체 증발을 조절하며, 산화를 촉진시키기 위하여 사용되는 시스템.

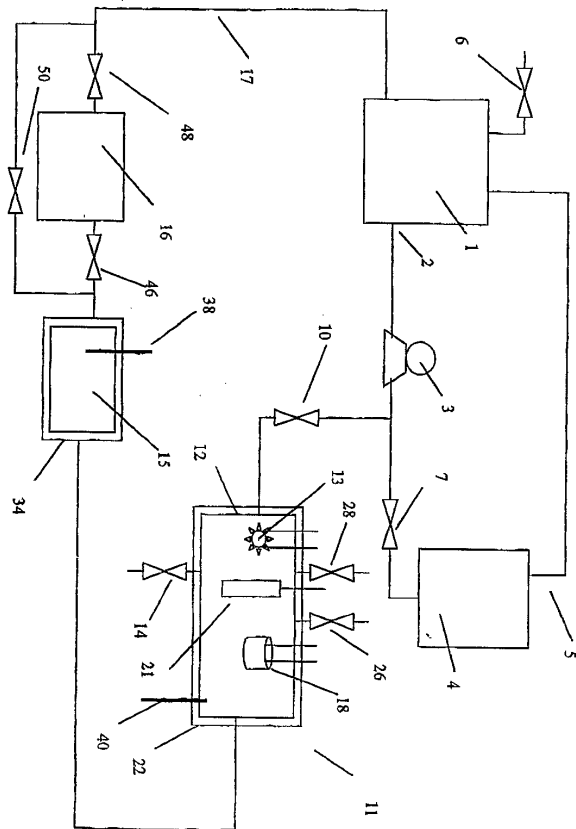
청구항 35.

제1항에 있어서, 용액을 통한 제어된 가스 유동의 스파징이 용액으로부터 휘발성 산 할로겐화물을 제거하는 시스템.

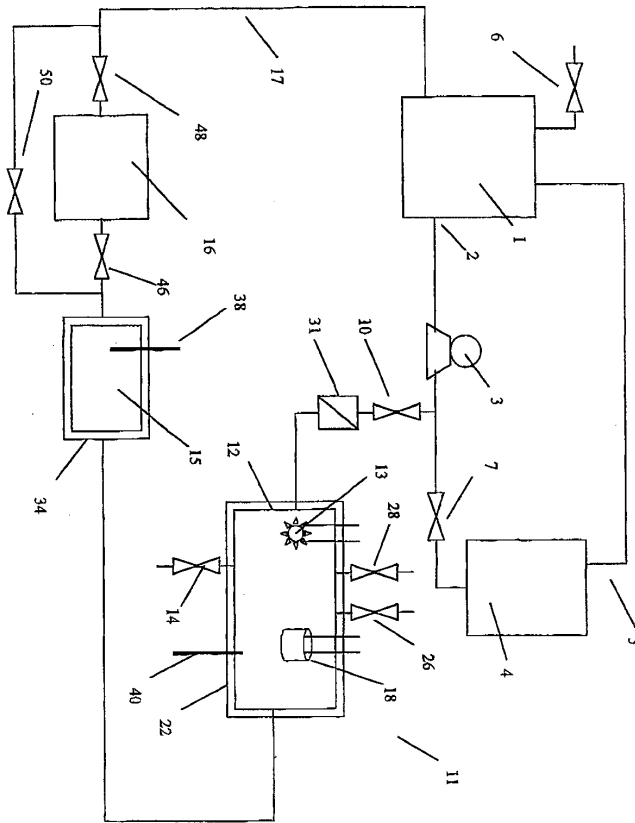
도면



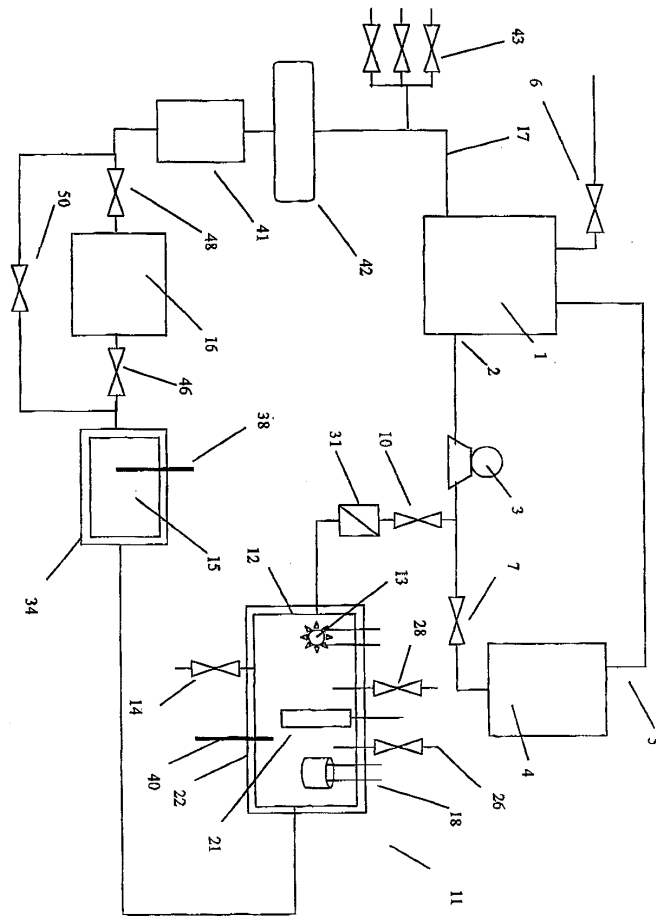
도면 2



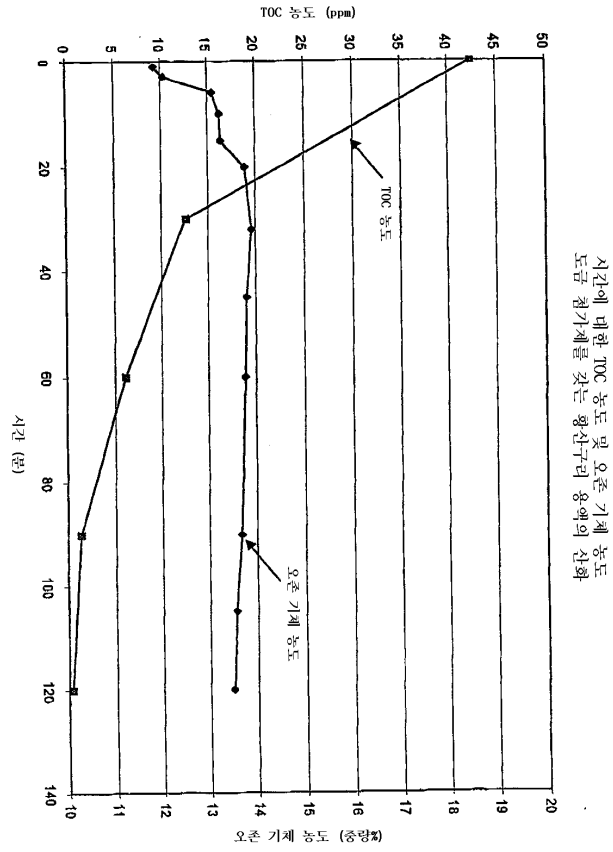
도면 3



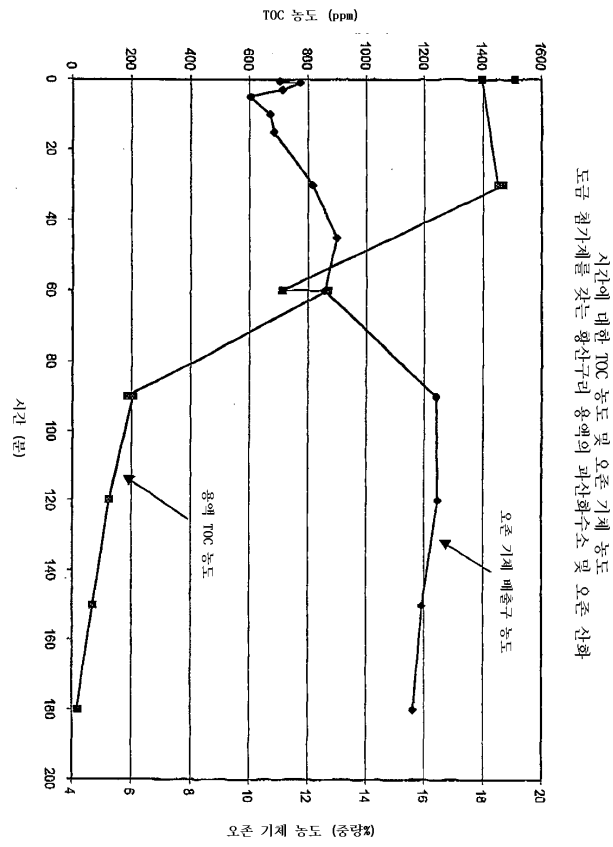
도면 4



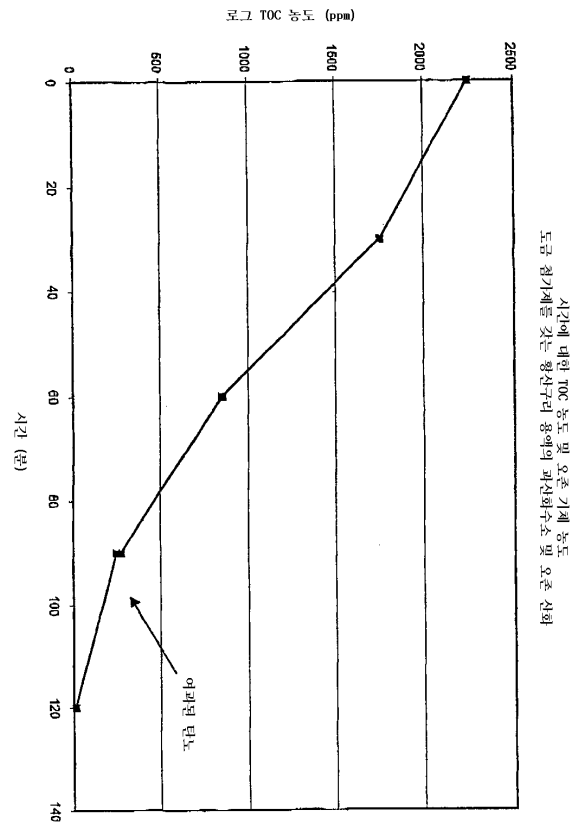
도면 5



도면 6



도면 7



도면 8

