

## 구리이온을 함유한 PCB 폐에칭액의 Cross-flow 나노여과

박혜리 · 남상원 · 염경호<sup>†</sup>

충북대학교 공업화학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52  
(2013년 11월 10일 접수, 2013년 12월 23일 수정본 접수, 2013년 12월 29일 채택)

### Cross-flow Nanofiltration of PCB Etching Waste Solution Containing Copper Ion

Hye-Ri Park, Sang-Won Nam and Kyung-Ho Youm<sup>†</sup>

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,  
52 Naesudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea  
(Received 10 November 2013; Received in revised form 23 December 2013; accepted 29 December 2013)

#### 요 약

본 연구는 인쇄회로기판(PCB) 제조 시 에칭공정에서 발생하는 구리이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 고농도로 함유한 황산 폐에칭액을 NF 막분리법을 사용하여 에칭액 회수와 구리이온 처리를 효율적으로 수행하기 위한 NF 막여과 공정의 운전조건을 설정하기 위한 기본 자료를 확보하는데 있다. 이를 위해 미국 Koch사의 SelRO MPS-34 4040 NF 막을 대상으로 구리이온을 고농도(5~30 g/L)로 함유한 모의 황산 폐에칭액의 cross-flow 나노여과 실험을 수행하여 투과 플럭스와 구리이온의 총괄 배제도를 측정하였다. 이 결과 투과 플럭스는 황산 폐에칭액 내 구리이온의 농도가 증가할수록, 황산 폐에칭액의 pH가 낮을수록 작아졌으며, 그 값은 최소 4.5 L/m<sup>2</sup>·h에서 최대 23 L/m<sup>2</sup>·h이었다. 황산 폐에칭액 내 구리이온의 총괄 배제도는 구리이온의 농도가 클수록, 용액의 pH가 낮을수록 그리고 폐에칭액의 순환유량이 작을수록 낮아졌으며, 황산 폐에칭액의 pH가 1 이상인 상태에서 70% 이상의 구리이온 배제가 가능하였다. NF 막을 12개월 동안 황산용액 내에 보관하여도 투과 플럭스와 구리이온 배제도의 유의한 변화가 없어 SelRO MPS-34 막모듈을 강산 조건에서 1년 이상 막모듈의 교체 없이 산성 폐에칭액 처리에의 사용이 가능하였다.

**Abstract** – In this study the nanofiltration (NF) membrane treatment of a sulfuric acid waste solutions containing copper ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ) discharging from the etching processes of the printed circuit board (PCB) manufacturing industry has been studied for the recycling of acid etching solution. SelRO MPS-34 4040 NF membrane from Koch company was tested to obtain the basic NF data for recycling of etching solution and separation efficiency (total rejection) of copper ion. NF experiments were carried out with a cross-flow membrane filtration laboratory system. The permeate flux was decreased with the increasing copper ion concentration in sulfuric acid solution and lowering pH of acid solution, and its value was the range of 4.5~23 L/m<sup>2</sup>·h. Total rejection of copper ion was decreased with the increasing copper ion concentration, lowering pH of acid solution and decreasing cross-flow rate. The total rejection of copper ion was more than 70% at the experimental condition. The SelRO MPS-34 4040 NF membrane was represented the stable flux and rejection for 1 year operation.

Key words: Nanofiltration, PCB(Printed Circuit Board), Etching Solution, Recycle of Etching Solution, Copper Ion

#### 1. 서 론

구리(Cu), 납(Pb), 철(Fe), 크롬(Cr) 등의 중금속을 함유한 산폐수(acidic waste water)는 금속 및 철강 산업에서 metal finishing 마무

리 단계에 질산, 염산, 황산 등을 사용한 금속의 산세정 과정에서 다량 방출되며, 최근 전자 및 반도체 산업의 급속한 성장에 따라 각종 전자부품 소재의 산에 의한 에칭 또는 에칭된 부품소재의 세정과정에서 중금속을 함유한 산성 폐에칭액의 발생이 크게 증가하고 있다. 우리나라의 경우 전자 및 반도체 산업에서 배출되는 산 폐에칭액의 정확한 배출량 자료는 없으나, 인쇄회로기판(PCB) 및 다층회로기판(MLB) 제조공정에서 배출되는 구리가 포함된 황산 폐에칭용액의 발생량이 월 500톤 이상인 점을 생각하면 산 폐에칭액의 배출량 총계는 상당한 규모에 달할 것으로 추산되고 있다. 전자 및 반도체 산업에서 배출되고 있는 중금속을 함유한 산 폐에칭액의 재활용을 위한

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khyoum@cbnu.ac.kr

‡이 논문은 동국대학교 화공생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

처리기술 개발은 에칭액의 재사용에 따른 비용의 절감과 더불어 폐수처리 시설 부하량 감소에 따른 환경처리 비용의 절감을 기대할 수 있어 기술개발의 필요성이 매우 크다.

중금속을 함유한 산폐수 처리법으로는 응집제를 투여하여 중금속을 응집시켜 침전시키는 응집침전법과 산폐수 내에 활성탄 또는 이온교환수지 등의 흡착제를 투여하거나 산폐수를 흡착탑에 통과시켜 중금속을 제거하는 흡착법이 대표적이다[1,2]. 그러나 응집침전법과 흡착법을 전자 및 반도체 산업에서 배출되는 산 폐에칭액의 재활용 처리에 적용시킬 경우, 응집제와 흡착제의 강산에의 용해로 인해 유발되는 2차 오염으로 에칭액으로의 재활용이 곤란할 수 있다. 산 폐에칭액의 재활용 처리에 전기투석(electro-dialysis; ED)법의 적용도 고려해 볼 수도 있다. 도금폐수의 처리에 활용되고 있는 ED법은 이온교환막을 사용한 중금속 제거기술로서 화학약품의 추가 없이 양이온(중금속)과 음이온(산)의 막을 통한 확산과정으로 산화수가 가능하기 때문에 전자 및 반도체 산업 폐에칭액의 재활용 기술로서 주목되어 왔다[3,4]. 그러나 ED에 사용되는 이온교환막은 세공이 없는 막으로서 원리상 확산에 의한 양이온과 음이온의 교환을 통해 분리가 이루어지므로 처리속도가 낮아 대량의 산 폐에칭액을 처리하는데 문제가 있다. 따라서 전자 및 반도체 산업 폐에칭액의 재활용 기술과 관련된 기존 기술들의 현실적인 적용제한 요소를 고려할 때 기존의 방법보다 기술적·경제적으로 산 폐에칭액을 효과적으로 재활용할 수 있는 새로운 처리기술의 개발이 요구되고 있다.

압력차를 구동력으로 사용하는 나노여과(nanofiltration; NF) 막분리법은 약 1 nm 정도 크기의 세공을 갖는 NF 막을 사용하여 2가 이상의 이온성 물질 또는 분자량 1,000 이하인 유기물의 분리에 사용되는 막분리법이다. NF 막분리법은 한외여과(ultrafiltration; UF)의 물질분리 기작인 막 세공에 의한 체거름효과(sieving effect)와 역삼투(reverse osmosis; RO)의 기작인 용액확산효과(solution-diffusion effect)가 동시에 적용되는 막분리법으로서 RO와 UF의 분리특성 동시에 갖고 있다. 즉, NF는 RO와 비교할 때 보다 낮은 구동 압력으로 운전이 가능하고, 세공을 통한 흐름으로 인해 투과량을 크게 유지할 수 있으며, UF와 비교할 때 막의 세공크기가 작으므로 유기물 및 다가 이온의 제거율(rejection; 배제율)을 높게 유지할 수 있다[5-7].

NF 막분리법이 갖는 또 다른 특성은 막 세공에 의한 저분자 유기물 및 다가 이온성 물질의 배제와 더불어 막 전하에 의한 다가 이온의 배제가 가능하다는 것이다[8-12]. 일반적으로 NF 막의 활성층(능동층, active layer)은 폴리아미드로 이루어져 있고 막표면은 중성 및 알칼리 조건에서 음전하를 띠게 되며, 산성 조건에서는 양전하를 띠게 되어 이는 다가 이온의 제거율에 크게 영향을 미친다. 막의 표면이 양전하를 띠면 막은 음전하 이온을 잡아당겨 세공을 통해 투과시키고, 반대로 양전하 이온은 배제시키게 된다. NF 막에서의 이러한 현상을 Donnan 효과라 한다. 따라서 NF 막분리법을 산성 폐에칭액의 재활용에 적용하면 폐에칭액이 산성 조건이므로 Donnan 효과에 의해 막 표면은 양전하를 띠게 되고, 이로 인해 중금속 다가 양이온(ex.  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  등)은 막에 의한 배제가 증가되고 동시에 막의 세공을 통한 산(질산 및 황산 음이온 등)의 투과량은 증가하게 된다. 즉, NF

막분리법의 특성을 이용하면 NF 막에 의해 다가의 중금속 이온은 배제시키고 막을 투과한 산은 재활용이 가능하므로 중금속을 함유한 산 폐에칭액의 재생에 활용이 적용이 가능하다. 국내의 경우 산성 용액의 수처리 시 발생하는 PAN 계열 UF 막의 막오염 연구 외에는 거의 수행된 바가 없다.

본 연구에서는 전자 및 반도체 산업의 각종 에칭공정에서 발생하는 중금속을 함유한 산성 폐에칭액의 처리에 NF 막분리법을 적용하여 에칭액 회수와 중금속 제거에의 활용 가능성을 검토하였다. 이를 위해 앞서의 연구[14]에서 산성 폐에칭액의 처리에 가장 적합한 것으로 보고된 Koch Co.의 SelRO MPS-34 4040 나권형 막모듈에 사용된 NF 막을 대상으로 인쇄회로기판(PCB) 제조공정에서 배출되는  $\text{Cu}^{+2}$  중금속을 함유한 황산 폐에칭액의 cross-flow 막여과 실험을 실험실 규모의 막여과 시스템에서 수행하여 PCB 폐에칭액의 처리 효과를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

인쇄회로기판(PCB) 제조공정에서 배출되는 구리( $\text{Cu}^{+2}$ ) 이온이 함유된 황산 폐에칭액의 처리에 사용된 NF 막으로는 앞서의 연구[14]를 통해 선정된 직경 4 in × 길이 40 in인 미국 Koch Co.의 SelRO MPS-34 나권형 막모듈을 해체시켜 얻어진 NF 막을 사용하였다. SelRO MPS-34 막모듈에 사용된 NF 막은 폴리아미드 활성층을 갖는 내산성 및 내알칼리성 용도로 판매되고 있는 복합막으로서 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 실험 대상 폐에칭액으로는 Table 2에 나타낸 국내 PCB 제조업체인 A사의 황산 폐에칭액 분석 결과를 기초로 하여 제조된 모의 황산 폐에칭액을 사용하였다. 모의 황산 폐에칭액의 제조는 Milli-RO<sup>+</sup>/Q<sup>+</sup> 장치(미국, Millipore Co.)로부터 얻어진 초순수에 황산(한국, Samchun Co.)을 혼합하여 pH 0.5~3의 황산 수용액을 제조한 후 여기에 구리황산염(황산구리;  $\text{CuSO}_4$ , Junsei Co., 일본)을 첨가하여  $\text{Cu}^{+2}$  양이온을 5~30 g/L의 고농도로 함유시켰다.

### 2-2. 실험장치

구리이온이 함유된 황산 폐에칭액의 처리에 사용된 cross-flow NF 막여과 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. NF 막여과 실험장치의 가동 시 구동력인 압력차는 용액 저장조(용량 20 L) 상단에 압축질소를 가하여 조절하였으며, 연속식 투과 셀(cross-flow cell, SUS 316 재질로 자체제작, 유효 막면적 83.8  $\text{cm}^2$ )의 용액 도입부와 투과부에 각각 압력 전달계(pressure transducer; Model CB 1020, 독일 Labom Co.)를 설치하여 도입부와 투과부의 압력을 PC에 실시간으로 기록하여 구

**Table 2. Typical chemical composition of the PCB sulfuric acid etching waste solution in A electric company**

Component	Cu	$\text{SO}_4^{2-}$	T-N	Cl	Fe
Concentration	28.3 g/L	24.5%	1.1 g/L	0.51 g/L	1.5 ppm

**Table 1. NF membrane module using for the treatment of PCB sulfuric acid etching waste solution**

Module Model	Flux per module ( $\text{m}^3/\text{day}$ )	Rejection (%)	Max. Operating Pressure (atm)	pH Range
Koch Co. SelRO MPS-34 4040 4 inch×40 inch	8 (at 6.8 atm)	35 (for NaCl)	35	0~14

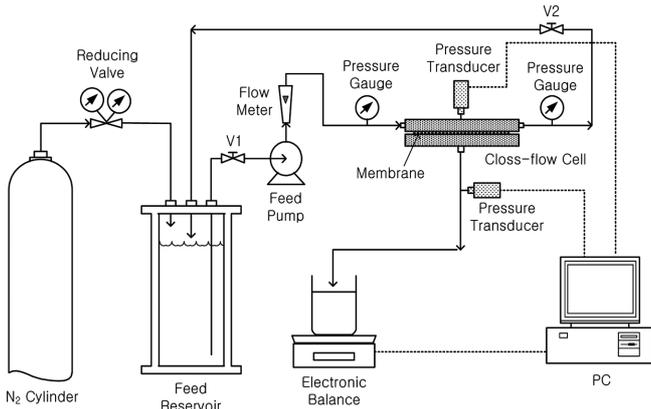


Fig. 1. Set-up for cross-flow NF membrane filtration system.

동적인 압력차를 측정하였다. 막투과량은 전자저울(Model FX-3000, max. 3,000 g, AND Co.)을 사용하여 PC에 실시간으로 시간에 따른 투과 액량의 질량변화를 기록하여 측정하였다. 연속식 투과 셀 내로의 공급액 순환량은 내산 펌프(Model No. 103A100R31BA, 미국 Procon Pump Co.)를 사용하여 조절하였으며, 전자식 유량계(Model S-114-5, 유량측정 범위 50~700 mL/min, McMillan Co.)로 순환유량을 측정하였다.

2-3. 실험방법

SelRO MPS-34 4040 나권형 막모듈을 해체시켜 얻은 NF 막을 A4 용지 크기로 절단하여 pH 0.1, pH 1 및 pH 3의 황산용액 내에 담근 후 밀폐된 상태에서 보관하였다. NF 막을 강한 황산용액에 보관한 이유는 강산에 의한 NF 막의 손상에 따른 막성능 변화를 측정하기 위해서이다. pH 0.1, pH 1 및 pH 3의 각 황산용액에의 NF 막 보관 기간은 1개월, 2개월, 3개월 및 4개월을 유지하였으며, 각각의 황산용액에 보관된 NF 막은 보관 시의 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 구리이온이 함유된 모의 폐에칭액의 처리 실험에 사용하였다. NF 막 보관용 황산용액의 pH는 2주일 간격으로 측정하여 초기 값에서 유의한 변화가 있을 경우 pH를 다시 조정하였다.

황산용액에 보관된 NF 막을 1개월, 2개월, 3개월 및 4개월 후에 꺼내어 보관된 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 5~30 g/L 농도로 구리(Cu<sup>2+</sup>) 양이온이 함유되어 있는 모의 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 하에서 공급액의 순환유량(cross-flow rate) 변화(50, 250, 500 mL/min)에 따라 투과 플럭스와 구리이온 배제도(제거율)를 측정하였다. 투과 플럭스는 전자저울에 의해 측정된 막투과액량으로부터 식 (1)을 사용하여 계산하였으며, 도입부 및 투과부 용액 내의 구리이온 농도는 동농도계(Model CU-5Z, 일본 Kasahara Chemical Instrument Co.)로 측정하고 이로부터 NF 막에 의한 구리이온의 총괄 배제도를 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{플럭스(Flux)} = \frac{\text{막투과액량(L)}}{\text{막면적(m}^2\text{)} \times \text{단위시간(hr)}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &\text{총괄배제도(Total rejection)} \\ &= \left(1 - \frac{\text{투과부용액 중 중금속 농도}}{\text{도입부용액 중 중금속 농도}}\right) \times 100 \quad (2) \end{aligned}$$

또한 SelRO MPS-34 4040 막을 A4 용지 크기로 절단하여 pH 1의

황산용액 내에 최대 12개월 동안 담가둔 후 보관된 pH와 동일한 pH 1을 유지하고 있는 15 g/L 농도로 구리(Cu<sup>2+</sup>) 양이온이 함유되어 있는 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차를 20 bar, 공급액의 순환유량을 500 mL/min로 일정하게 유지시킨 상태에서 막투과 플럭스와 구리이온 배제도(분리도)를 측정하여 NF 막의 강산 용액에서의 최대 12개월(1년) 동안의 장시간 운전 에 따른 막 특성의 변화도 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 투과 플럭스

황산용액 내에 보관 하지 않은 virgin한 SelRO MPS-34 4040 NF 막을 pH 1을 유지하고 있는 구리이온 농도가 각각 5, 15 및 30 g/L 인 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 하에서 공급액의 순환유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 측정된 투과 플럭스 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 또한 pH 1을 유지하고 있는 황산용액 내에 NF 막을 3개월 보관한 후 꺼내어 보관 용액과 동일한 pH 1

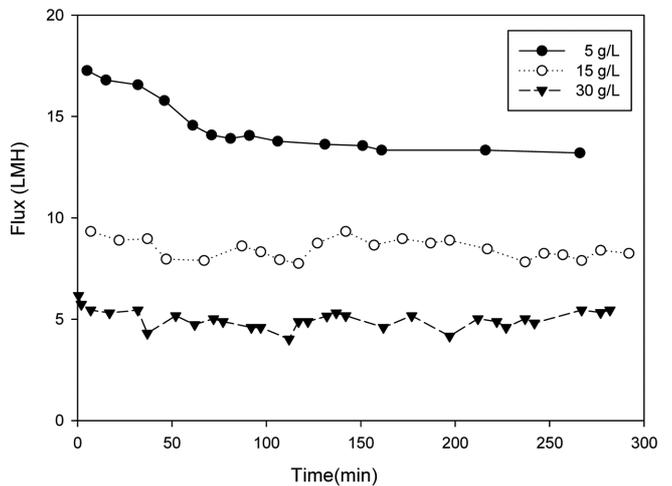


Fig. 2. Flux-time trends of waste etching solution with change of Cu ion concentration for virgin SelRO MPS-34 4040 NF membrane in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 1 (ΔP=20 bar, Q=500 mL/min).

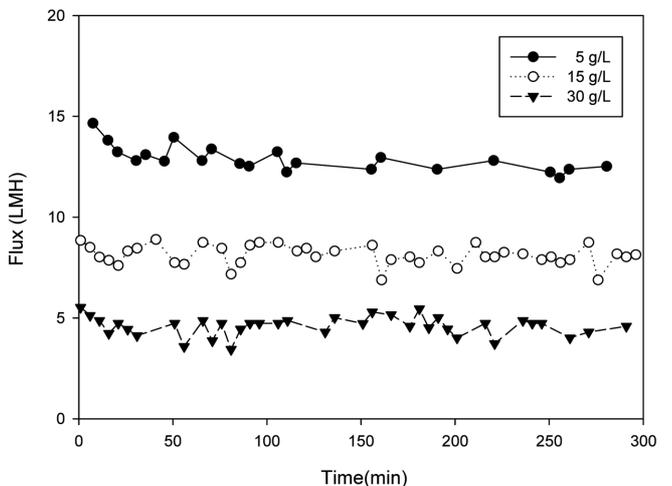


Fig. 3. Flux-time trends of waste etching solution with change of Cu ion concentration for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 1 (ΔP=20 bar, Q=500 mL/min).

을 유지하고 있는 구리이온 농도가 각각 5, 15 및 30 g/L인 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 하에서 공급액의 순환유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 측정된 투과 플럭스 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 황산 폐에칭액 내의 구리이온 농도가 높아질수록 투과 플럭스가 감소하였는바, 이는 황산용액 내 구리이온의 농도가 증가할수록 막 표면에서의 구리이온 농축도(농도분극) 증가에 따른 것이다. 또한 동일한 구리이온 농도에서 NF 막의 황산용액에의 보관 기간이 길수록 투과 플럭스가 약간 감소(구리농도 5 g/L의 경우 virgin한 상태의 플럭스 14 LMH(L/m<sup>2</sup>·h)에서 3개월 경과 후에 13 LMH, 15 g/L의 경우 virgin한 상태의 플럭스 8 LMH에서 3개월 경과 후에 7 LMH, 30 g/L의 경우 virgin한 상태의 플럭스 5 LMH에서 3개월 경과 후에 4 LMH)하는 경향을 나타내었다.

압력차를 20 bar, 공급액의 순환유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 각 pH의 황산용액 내에 3개월 보관한 NF 막들에 대한 정상상태 투과 플럭스(약 100 min 경과 이후의 플럭스 평균 값)를 황산 폐에칭액의 pH 및 구리이온 농도 변화에 대해 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 황산 폐에칭액 내 구리이온의 농도가 클수록, 황산 폐에칭액의 pH가 낮을수록 플럭스가 작아졌다. 이는 구리이온의 농도가 클수록 그리고 황산 폐에칭액의 pH가 낮을수록 Donnan 효과에 의한 막표면에서의 Cu 양이온의 농축도가 크게 증가함에 따라 투과 플럭스가 감소하기 때문이다[10,15].

압력차를 20 bar, 황산용액 내 구리이온의 농도를 15 g/L로 일정하게 유지한 상태에서 각 pH의 황산용액 내에 3개월 보관한 NF 막들에 대한 정상상태 투과 플럭스(약 100 min 경과 이후의 플럭스 평균 값)를 황산 폐에칭액의 pH 및 순환유량 변화에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 황산용액의 순환유량이 증가할수록 플럭스가 증가하였으며, 이는 순환 cross-flow 흐름이 증가하면 막모듈 내에 난류 흐름의 유발정도가 커져 구리이온의 농도분극이 감소되기 때문이다.

3-2. 구리이온 배제도

황산용액 내에 보관 하지 않은 virgin한 SelRO MPS-34 4040 NF 막을 pH 1을 유지하고 있는 구리이온 농도가 각각 5, 15 및 30 g/L 인 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 하에서 공급액의 순환

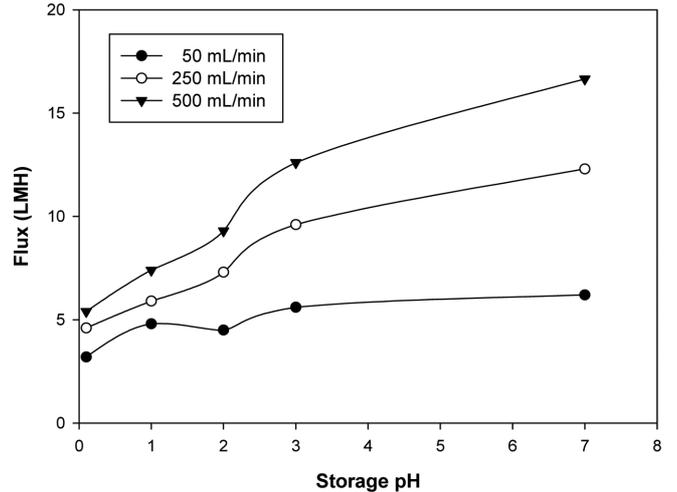


Fig. 5. Flux of waste etching solution with change of cross-flow rate for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (ΔP=20 bar, Cu ion concentration=15 g/L).

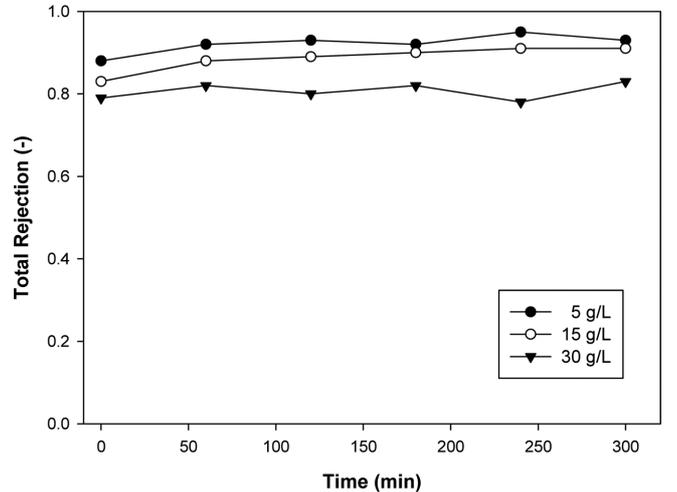


Fig. 6. Cu<sup>2+</sup> rejection-time trends of waste etching solution with change of Cu ion concentration for virgin SelRO MPS-34 4040 NF membrane in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 1. (ΔP=20 bar, Q=500 mL/min).

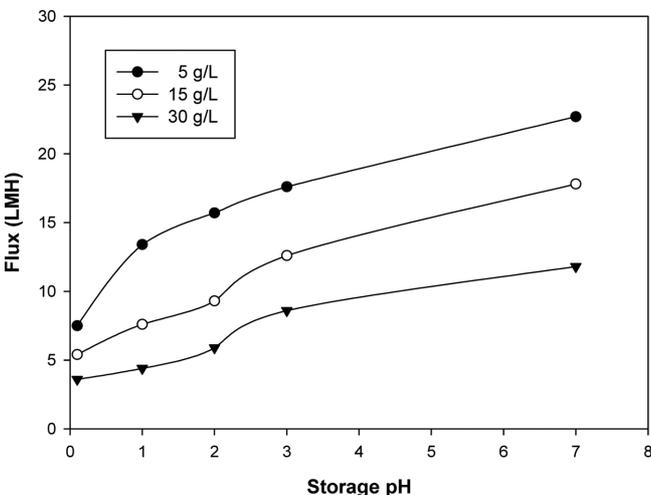


Fig. 4. Flux of waste etching solution with change of Cu ion concentration for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (ΔP=20 bar, Q=500 mL/min).

유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 측정된 구리이온 총 배제도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 또한 pH 1을 유지하고 있는 황산용액 내에 NF 막을 3개월 보관한 후 꺼내어 보관 용액과 동일한 pH 1을 유지하고 있는 구리이온 농도가 각각 5, 15 및 30 g/L 인 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 하에서 공급액의 순환유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 측정된 구리이온 총 배제도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과 구리이온의 배제도는 NF 막의 황산용액에의 보관 기간에는 관계가 없었으며, 구리이온 농도에 따른 배제도 변화는 황산 폐에칭액 내의 구리이온 농도가 5 g/L인 경우에는 평균 92% 수준, 10 g/L인 경우에는 90% 수준, 30 g/L인 경우에는 80% 수준으로 용액 내 구리이온의 농도가 증가할수록 감소하였다.

압력차를 20 bar, 공급액의 순환유량을 500 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 각 pH의 황산용액 내에 3개월 보관한 NF 막들에 대한 구리이온 총 배제도를 황산 폐에칭액의 pH 및 구리이온 농도

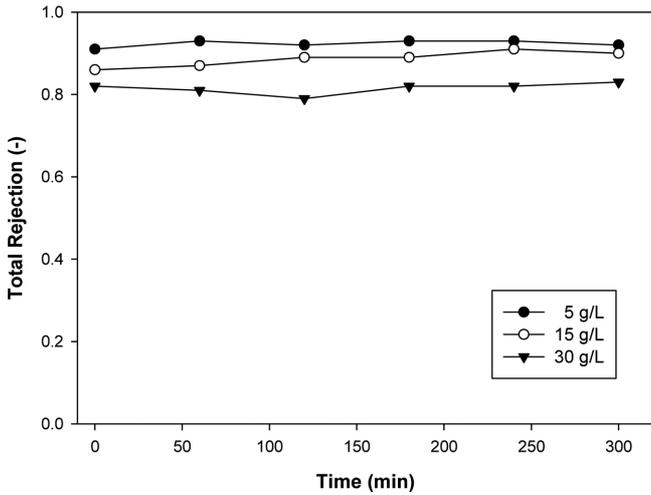


Fig. 7.  $\text{Cu}^{+2}$  rejection-time trends of waste etching solution with change of Cu ion concentration for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at pH 1. ( $\Delta P=20$  bar,  $Q=500$  mL/min).

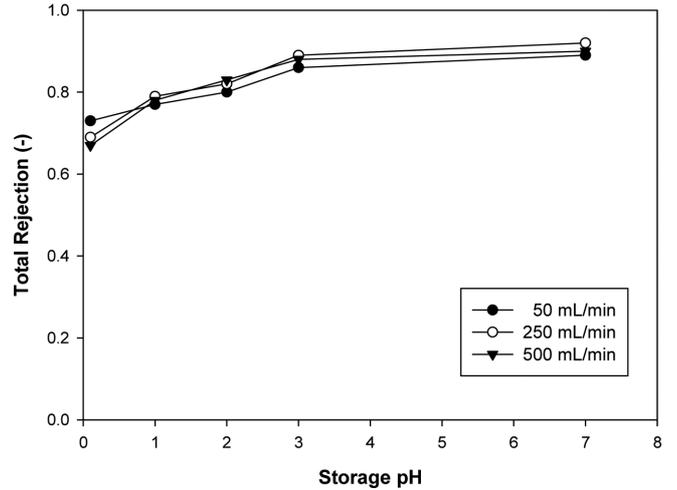


Fig. 9.  $\text{Cu}^{+2}$  rejection of waste etching solution with change of cross-flow rate for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution ( $\Delta P=20$  bar, Cu ion concentration=15 g/L).

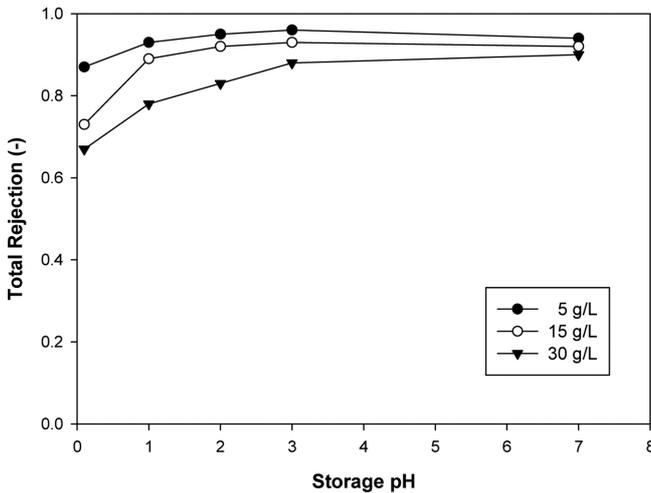
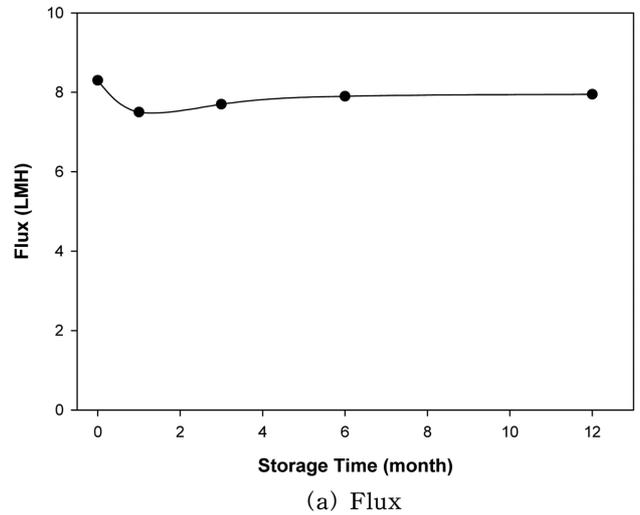
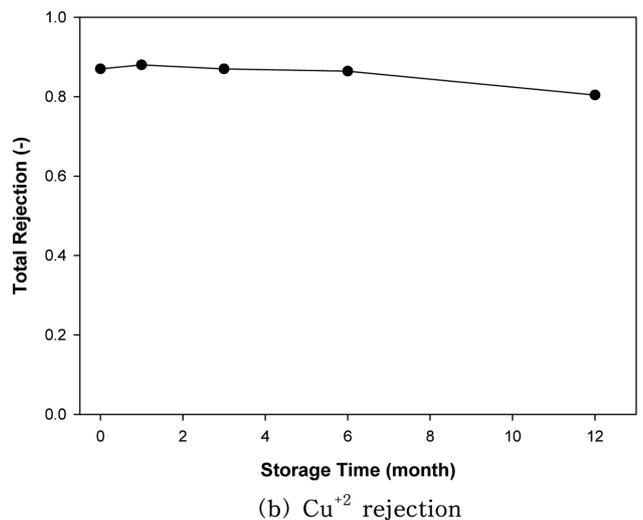


Fig. 8.  $\text{Cu}^{+2}$  rejection of waste etching solution with change of Cu ion concentration for SelRO MPS-34 4040 NF membrane stored for 3 months in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution ( $\Delta P=20$  bar,  $Q=500$  mL/min).



(a) Flux



(b)  $\text{Cu}^{+2}$  rejection

Fig. 10. Trends of (a) flux and (b)  $\text{Cu}^{+2}$  rejection for SelRO MPS-34 4040 NF membrane with change of storage time in in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at pH 1 ( $\Delta P=20$  bar,  $Q=500$  mL/min, Cu ion concentration=15 g/L).

변화에 대해 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과 황산 폐에칭액 내 구리이온의 농도가 클수록, 황산 폐에칭액의 pH가 낮을수록 구리이온의 배제도가 낮아졌다. 또한 압력차를 20 bar, 황산용액 내 구리이온의 농도를 15 g/L로 일정하게 유지한 상태에서 각 pH의 황산용액 내에 3개월 보관한 NF 막들에 대한 구리이온 총 배제도를 황산 폐에칭액의 pH 및 순환유량 변화에 대해 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과 황산용액의 순환유량이 증가할수록 구리이온 배제도가 증가하였으며, 이는 순환 cross-flow 흐름이 증가하면 막모듈 내에 난류흐름의 유발정도가 커져 구리이온의 농도분극이 감소되었기 때문이다.

Table 2에 나타낸 국내 PCB 제조업체인 A사의 실증자료에 따르면 PCB 제조공정에서 배출되는 황산 폐에칭액 중의 구리이온 농도는 최대 30 g/L이며, 이 폐에칭액을 에칭액으로서 재활용하기 위해서는 구리이온의 농도가 10 g/L 이하의 수준으로 낮아져야 한다. 즉, 구리이온이 30 g/L의 농도로 함유된 폐에칭액을 NF 막으로 처리할

경우 구리이온의 배제도가 65%[ $\approx(1-0.3) \times 100$ ] 이상이 되어야만 막 투과액의 에칭액으로의 재활이 가능해진다. 본 연구의 cross-flow NF 막여과에 의한 구리이온의 총괄 배제도는 용액의 pH가 1 이상이면 구리이온의 배제도(제거율)를 70% 이상으로 유지할 수 있었으며, 따라서 구리이온이 30 g/L의 고농도로 함유된 폐에칭액을 cross-flow NF 막으로 처리한 용액은 구리이온의 농도가 10 g/L 이하이므로 에칭액으로서 충분히 재활용이 가능함을 알 수 있다.

### 3.3. 장시간 운전에서 따른 막 특성 변화

SelRO MPS-34 4040 막을 A4 용지 크기로 절단하여 pH 1의 황산용액 내에 각각 0개월(virgin한 막), 1개월, 3개월, 6개월 및 12개월 보관한 후 꺼내어 보관된 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 15 g/L 농도로 구리( $\text{Cu}^{2+}$ ) 양이온이 함유되어 있는 황산 폐에칭액을 대상으로 압력차를 20 bar, 공급액의 순환유량을 500 mL/min로 일정하게 유지시킨 상태에서 막투과 플럭스와 구리이온 배제도(분리도)를 측정하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

이 결과 NF 막을 12개월 동안 황산용액 내에 보관하여도 투과 플럭스 값의 유의한 변화 없이 약 8 LMH의 일정한 값을 유지하였으며, 구리이온 배제도는 초기의 배제도(제거율) 수준을 유지하고 있어 SelRO MPS-34 막모듈을 강산 조건에서 1년 이상 막모듈의 교체 없이 산성 폐에칭액 처리에의 사용이 가능함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

SelRO MPS-34 4040 내산성 NF 막을 대상으로 구리이온을 고농도(5~30 g/L)로 함유한 황산 폐에칭액의 cross-flow NF 막여과 실험을 수행하여 투과 플럭스와 구리이온 배제도(제거율) 변화를 황산용액의 pH와 황산용액에의 막 보관기간 변화에 따라 측정하고, 또한 NF 막모듈의 장시간 운전에서 따른 막 특성의 변화를 실험한 결과는 다음과 같다.

Cross-flow NF 막여과 실험의 투과 플럭스는 황산 폐에칭액 내 구리이온의 농도가 증가할수록, 황산 폐에칭액의 pH가 낮을수록 작아졌으며, 그 값은 최소 4.5 L/m<sup>2</sup>·h에서 최대 23 L/m<sup>2</sup>·h이었다. 황산 폐에칭액 내 구리이온의 총 배제도는 구리이온의 농도가 클수록, 용액의 pH가 낮을수록 그리고 폐에칭액의 순환유량이 작을수록 낮아졌으며, 황산 폐에칭액의 pH가 1 이상인 상태에서 70% 이상의 구리이온 배제가 가능하였다. NF 막을 12개월 동안 황산용액 내에 보관하여도 투과 플럭스와 구리이온 배제도의 유의한 변화가 없어 SelRO MPS-34 막모듈을 강산 조건에서 1년 이상 막모듈의 교체 없이 산성 폐에칭액 처리에의 사용이 가능하였다.

## 감 사

이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원

에 의하여 연구되었습니다(This work was supported by the research grant of Chungbuk National University in 2012).

## References

- Patterson, J. W., "Industrial Waste Reduction," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1032(1989).
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J. F. and Tyagi, R. D., "Cocoa Shells for Heavy Metal Removal from Acidic Solutions," *Biore-sour. Technol.*, **90**, 255(2003).
- Wisniewski, J. and Suder, S., "Water Recovery from Etching Effluents for the Purpose of Rinsing Stainless Steel," *Desalina-tion*, **101**, 245(1995).
- Mohammadi, T., Razmi, A. and Sadrzadeh, M., "Effect of Operating Parameters on Pb<sup>+2</sup> Separation from Wastewater Using Elec-trodialysis," *Desalinatrin*, **167**, 379(2004).
- Hwang, S. T., "Fundamentals of Membrane Transport," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 1(2011).
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1996).
- Baker, R. W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, NY(2004).
- Childress, A. E. and Elimelech, M., "Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nano-filtration Membranes," *J. Membr. Sci.*, **199**, 253(1996).
- Yaroshchuk, A. E., "Rejection Mechanisms of NF Membranes," *Membrane Technol.*, **100**, 9(1998).
- Tanninen, J., Platt, S., Weis, A. and Nyström, M., "Long-term Acid Resistance and Selectivity of NF Membranes in Very Acidic Conditions," *J. Membr. Sci.*, **240**, 11(2004).
- Kang, S. H., Lee, E. G. and Chang, Y. K., "A Study on the Char-acteristics of Ion Separation by Nanofiltration," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **37**(5), 713(1999).
- Al-Zoubi, H. and Omar, W., "Rejection of Salt Mixture from High Saline by Nanofiltration Membranes," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 799(2009).
- Choi, C. M., Choi, Y. H., Lee, J. H., Kim, H. J., Kim, N. J., Park, B. J., Joo, Y. K., Kang, J. S. and Paik, Y. K. "A Study on the Fouling of Ultrafiltration Membranes Used in the Treatment of an Acidic Solution in a Circular Cross-flow Filtration Bench," *Membrane J.*, **19**(3), 252(2009).
- Shin, H. S., Jin, C. D. and Youm, K. H., "Recycling of Acid Etching Waste Solution Containing Heavy Metals by Nanofiltration(I): Evaluation of Acid Stability of Commercial Nanofiltration Mem-branes," *Membrane J.*, **19**(4), 317(2009).
- Tanninen, J., Mänttari, M. and Nyström, M., "Nanofiltration of Concentrated Acidic Copper Sulphate Solutions," *Desalination*, **189**, 92(2006).