

염화철 에칭 용액 재생을 위한 액상 및 고상 산화제를 이용한 산화공정에 대한 연구

김대원¹, 박일정^{1,*}, 김건홍¹, 채병만², 이상우², 최희락³, 정항철¹

¹고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
²(주)케이엠씨
39414 경북 구미시 3공단3로 40
³부경대학교 재료공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2016년 12월 7일 접수; 2017년 1월 18일 수정본 접수; 2017년 1월 18일 채택)

Oxidation Process for the Etching Solution Regeneration of Ferric Chloride Using Liquid and Solid Oxidizing Agent

Dae-Weon Kim¹, Il-Jeong Park^{1,*}, Geon-Hong Kim¹, Byung-man Chae², Sang-Woo Lee², Hee-Lack Choi³, and Hang-Chul Jung¹

¹Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)
175-28 Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi, 17180, Korea
²KMC CO., LTD.

40 3gongdan 3-ro, Gumi-si, Gyeongbuk, 39414, Korea

³Division of Materials Science and Engineering, Pukyong University
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea

(Received for review December 7, 2016; Revision received January 18, 2017; Accepted January 18, 2017)

요 약

철, 구리, 알루미늄, 니켈 등의 금속을 에칭하기 위한 에칭액으로 FeCl₃ 용액이 사용되며, 에칭 과정에서 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되면서 에칭속도를 저하시키고, 에칭효율이 감소하게 된다. 또한 에칭 후 발생하는 염화철 에칭폐액은 환경적, 경제적으로 문제를 지니기 때문에 에칭액을 재생하여 재사용 할 필요가 있다. 본 연구에서는 FeCl₂ 용액에 HCl을 첨가한 후, 산화제로 H₂O₂, NaClO₃를 첨가하여 용액 내 Fe²⁺를 산화시켰으며, 산화과정에서 산화-환원전위(ORP)와 산화율간의 관계를 조사하였다. ORP는 H₂O₂와 NaClO₃의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 산화가 진행되면서 점차 감소하여 산화가 완료된 후에 일정한 ORP를 유지하였다. Nernst 식과 일치하는 결과를 보였다. 또한 충분한 양의 HCl 및 H₂O₂, NaClO₃를 첨가하였을 경우, 약 99% 이상 산화가 이루어짐을 알 수 있었다.

주제어 : 염화철, 산화제, 재생, 에칭액, 산화-환원전위

Abstract : FeCl₃ solution has been used as an etchant for metal etching such as Fe, Cu, Al and Ni. In the etching process, Fe³⁺ is reduced to Fe²⁺ and the etching efficiency is decreased. Waste FeCl₃ etchant has environmental, economic problems and thus the regeneration of the etching solution has been required. In this study, HCl was mixed with the FeCl₂ solution and then, H₂O₂, NaClO₃ were added into the mixed solution to oxidize the Fe²⁺. During the oxidation process, oxidation-reduction potential (ORP) was measured and the relationship between ORP and oxidation ratio was investigated. The ORP is increased with increasing the concentration of H₂O₂ and NaClO₃, and then the ORP is decreased with oxidation progress. Such a behavior was in good agreement with Nernst's equation. Also, the oxidation efficiency was about 99% when a sufficient amount of HCl and H₂O₂, NaClO₃ were added.

Keywords : Ferric chloride, Oxidation agent, Regeneration, Etching solution, Oxidation-reduction potential

* To whom correspondence should be addressed.

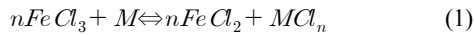
E-mail: ij0678@iae.re.kr; Tel: +82-31-330-7482; Fax: +82-31-330-7111

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.158 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

현재 디스플레이 산업의 대형화와 관련하여 shadow mask 는 열팽창계수가 적은 니켈 합금을 사용하고 있으며, 이러한 제품 생산과 관련한 에칭 가공 공정에서는 강력한 산화력을 나타내는 염화제1철(ferric chloride, FeCl₃) 농축 수용액을 사용하고 있다. 그러나 에칭이 진행됨에 따라 FeCl₃ 용액 내의 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되면서 에칭속도가 감소하게 되고 에칭효율이 떨어져 에칭 용액으로서 기능을 하지 못하게 되며, 일반적인 FeCl₃ 용액에 의한 금속의 식각반응은 Equation (1)과 같이 나타낼 수 있다[1].



상기와 같이 에칭능력이 저하되어 사용이 불가능한 염화철 에칭폐액은 무단 방류 시 환경적인 제약을 받기 때문에 이를 무해화 처리하는데 많은 노력을 하고 있다. 이러한 부분을 해결하기 위해 에칭폐액을 재사용하는 연구가 진행되고 있으며, 이를 위해서는 에칭액의 저하된 산화력을 증가시키기 위해 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시켜 재생하는 기술이 필요하다.

에칭폐액의 산화를 위해 많은 화학적 방법들이 제시되어 왔으며, 산화제로서 기상을 이용한 산화, 액상을 이용한 산화, 고상을 이용한 산화 방법들이 알려져 있다[2,3]. NaClO₃와 HCl용액을 첨가하여 산화시키는 방법, 염소가스를 주입하는 방법, 전기분해를 통한 산화, 오존을 첨가하는 방법 등의 다양한 산화 방법들이 제시되어 왔다. 이러한 방법들은 매우 반응성이 높고, 독성을 가진 화합물을 사용하기 때문에 유해성과 같은 환경적 문제 및 효율성과 같은 경제성 문제 등이 발생하게 된다. 또한 산소를 주입하여 산화시키는 방법이 제시되었지만, 재생 속도가 매우 느리기 때문에 많은 양의 에칭폐액을 처리하는데 효율적이지 않다[4-7]. 따라서 에칭폐액의 재생 공정 적용 시, 효과적이며 경제적인 공정 개발 및 유해물질 발생을 최소화 할 수 있는 최적화된 방법을 통하여 공정 운영을 할 필요가 있다.

본 연구에서는 금속의 식각 공정을 위하여 사용되는 염화철 에칭 용액에 대하여 에칭이 진행됨에 따라 에칭력의 저하로 인하여 폐기되고 있는 에칭 용액을 재생하는 공정의 하나인 산화공정에 대하여 산화제로서 과산화수소와 염소산나트륨을 이용하여 액상 및 고상에 의한 산화공정에 대하여 비교 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 사용된 시료는 염화철 에칭 용액의 산화 반응을 이해하기 위해 시약급 FeCl₃·6H₂O (DAEJUNG, 98%)과 FeCl₂·4H₂O (DAEJUNG, 99%)을 이용하였으며, 산화를 위하여 HCl (DAEJUNG, 35%), H₂O₂ (DAEJUNG, 30%) 및 NaClO₃ (DUKSAN, 98%)를 이용하여 실험을 실시하였다. 용액 내의 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되었는지 확인하기 위해 각각의 산화제 첨

가에 따른 반응식에 Nernst식을 적용하여 산화환원전위(oxidation-reduction potential, ORP)의 거동을 예측하고, 이를 검증하기 위한 실험을 진행하였다.

에칭력을 상실한 에칭용액은 산화 공정을 거쳐 [Fe²⁺]에서 [Fe³⁺]로 변화하게 되며 용액 내 [Fe²⁺]와 [Fe³⁺]의 농도 변화에 따른 Nernst식은 Equation (3)과 같으며, 재생이 진행되면서 [Fe³⁺]의 농도가 증가하므로 산화환원전위는 증가하게 된다[8,9].



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (3)$$

여기서, E = ORP (V), R은 기체상수(8.31 J mol⁻¹ K⁻¹), T는 절대 온도(K), n은 반응에 관여한 전자 수, F는 Faraday 상수 (96485 C mol⁻¹), [Fe²⁺]와 [Fe³⁺]는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 농도이다.

먼저 시약급 염화제1철 및 염화제2철의 농도에 따른 용액의 비중, pH 및 ORP를 분석하였으며, FeCl₂ 15.8%가 함유된 용액을 이용하여 산화제 첨가에 의한 영향을 살펴보았다. 또한 산화제 역할을 하는 염산, 과산화수소 및 염소산나트륨의 첨가량에 따른 Fe²⁺ 산화 실험을 진행하였고, 시간에 따른 ORP 거동을 분석하였다. 산화 반응 전후의 용액 내 Fe²⁺ 및 Fe³⁺의 함량 변화를 계산하여 산화율을 살펴보았다. 염화철용액 함량 측정법(KS M 1118)을 이용하여 염화철 폐용액의 Fe²⁺이 Fe³⁺로 산화되어 재생되었는지 확인하였으며, 또한 용액의 ORP는 ORP meter (pH-240 L, iSTEK)를 이용하여 측정함으로써 그 변화를 살펴보았다. 그리고 염화철 용액의 산화에 따른 변화를 분석하기 위하여 비중(Hydrometer set), pH meter (pH-240 L, iSTEK)를 이용하여 그 상관관계를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

우선 시약급 염화제1철 및 염화제2철의 농도에 따른 기본적인 물성인 비중, pH 및 ORP를 측정하였으며, 이에 대한 결과를 Table 1과 Figure 1, 2에 정리하였다. 염화제1철 및 염화제2철의 농도에 따라 비중 및 ORP는 증가하였으며, pH는 감소하는 경향을 나타내었다. Fe³⁺ 및 Fe²⁺에 의한 ORP 값은 Fe³⁺에 의한 ORP 값이 크게 나왔으며, Fe의 농도가 증가함에 따라 ORP의 차이가 점점 커짐을 알 수 있었다. 또한, Fe³⁺ 및 Fe²⁺에 의한 pH는 Fe³⁺에 의한 pH가 낮게 나왔으며, Fe의 농

Table 1. Summary of characteristics for the FeCl₂ solution

	Amount of FeCl ₂ in solution (%)					
	2.2	11.5	15.8	19.5	29.9	38.0
S.G.	1.019	1.104	1.154	1.194	1.316	1.438
ORP (mV)	421	454	464	471	493	503
pH	2.32	1.69	1.51	1.38	0.99	0.76

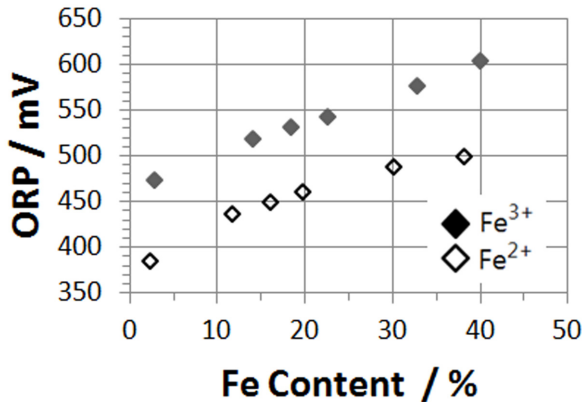


Figure 1. The relationship of oxidation-reduction potential (ORP) and Fe content for chemical reagent grade.

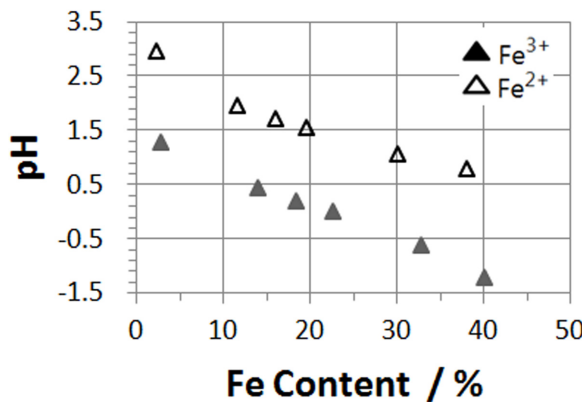
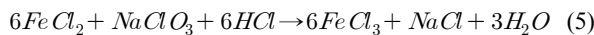
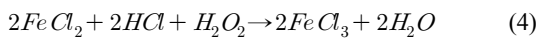


Figure 2. The relationship of pH and Fe content for chemical reagent grade.

도가 증가함에 따라 pH의 차이가 ORP의 차이와 마찬가지로 점점 커짐을 알 수 있었다.

산화제 첨가에 의한 영향을 살펴보기 위하여 시약으로 제조된 약 15.8% FeCl₂가 함유된 용액을 이용하여 실험을 실시하였다. 우선, 산화제 역할을 하는 염산, 과산화수소와 염소산나트륨을 이용한 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



이 반응식에 대한 Nernst식을 적용하면 다음과 같다.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2 [H^+]^2 [H_2O_2]} \quad (6)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6 [H^+]^6 [NaClO_3]} \quad (7)$$

과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 Fe²⁺의 산화가 진행되는 경우, Equation (6), (7)에 의하면 ORP의 변화는 [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 농도 비 뿐만 아니라 염산에 의한 pH 및 [H₂O₂] 그리고 [NaClO₃]의 농도도 산화반응에 관여함을 알 수 있다. ORP는 [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 농도 비가 증가함에 따라 감소하게 된다. 이러한 결과는 [Fe³⁺] 및 [Fe²⁺]의 반응에 의한 Equation (3)에서 언급한 [Fe³⁺]의 농도가 증가함에 따라 ORP가 증가하는 이론과 반대로 반대로 해석되어지며, 이는 염산과 과산화수소 및 염소산나트륨이 반응에 관여한 산화반응에 의한 것이라 판단된다. 그리고 Equation (6), (7)에 의하면, 염산 첨가에 의해 pH가 감소함에 따라 ORP는 증가하게 되며, 또한 Fe²⁺의 산화반응을 위하여 과산화수소와 염소산나트륨을 첨가하면 [H₂O₂] 및 [NaClO₃]의 농도증가로 인하여 ORP가 증가하게 됨을 알 수 있다.

실질적인 과산화수소에 의한 Fe²⁺의 산화반응을 확인하기 위하여 시약급 FeCl₂·4H₂O 분말을 이용하여 약 15.8%의 FeCl₂의 용액을 제조하여 산화 실험하였다. Fe²⁺의 용액의 pH는 1.76이며, ORP는 약 456 mV이었다. 염산에 의한 ORP변화는 염산이 첨가됨에 따라 pH는 감소하여 ORP는 증가하는 것으로 나타났으며, 선형적 [Y(ORP) = -51.277 × x(pH) + 533.99, R² = 0.9957]으로 변환을 알 수 있었다.

또한, 산화제로 과산화수소와 염소산나트륨을 사용하여 Fe²⁺의 산화실험을 진행하였으며, 그 결과를 Table 2 및 Figure 3에 비교하였다. [Fe²⁺]의 산화를 위하여 반응식을 살펴보면 염산이 필요하기 때문에 먼저 필요한 염산 양의 1.4배를 첨가하였으며, 그 후에 과산화수소 및 염소산나트륨을 필요한 양 대비 약 1.2배를 첨가하여 산화실험을 실시하였다. Figure 3의 결과를 살펴보면, 과산화수소에 의한 산화반응에 필요한 염산의 첨가량은 약 20 mL로 ORP는 약 591 mV이고, 염소산나트륨에 의한 산화반응에 필요한 염산의 첨가량은 약 15 mL로 ORP는 약 580 mV가 측정되었다. 이 차이는 염산의 첨가량에 의한 pH 변화량 [0.21]에 대한 것으로 pH와 ORP의 관계식에서 계산한 ORP의 차이는 약 10.8 mV와 거의 유사하다.

Table 2. The ORP and pH values according to the oxidation-reduction reaction with HCl, H₂O₂ and NaClO₃

	H ₂ O ₂ reaction			NaClO ₃ reaction		
	pH	ORP (mV)	ORP variation (%)	pH	ORP (mV)	ORP variation (%)
Initial solution State	1.76	456	-	1.76	456	-
Addition of HCl (15 mL)	-	-	-	-0.74	580	27.2
Addition of HCl (20 mL)	-0.95	591	29.6	-	-	-
Addition of oxidizing agent	-1.44	617	4.4	-0.94	590	1.7
Final solution state	-0.81	584	5.1	-0.52	568	3.7

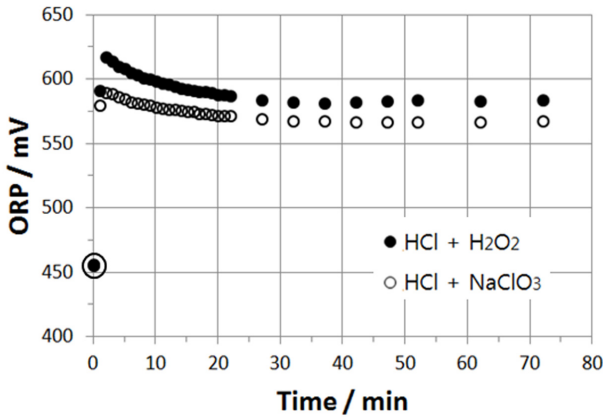


Figure 3. The relationship of oxidation-reduction potential (ORP) and time with the addition of H₂O₂ and NaClO₃.

산화반응을 위하여 과산화수소 및 염소산나트륨을 각각 산화반응에 필요한 양 대비 1.2배를 첨가하였을 경우, 과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 ORP의 증가는 각각 약 4.4% 및 약 1.7%로 나타났으며, 이는 과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 산화반응식 Equation (6), (7)에서 보는 바와 같이 [H₂O₂] 및 [NaClO₃]의 농도 증가에 따른 ORP가 증가하는 경향과 일치함을 알 수 있다. 그러나 과산화수소 및 염소산나트륨의 첨가 후 시간에 따라 ORP가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 [H₂O₂] 및 [NaClO₃]의 농도가 증가함에 따라 산화가 진행되어 [Fe³⁺]의 농도가 증가함에 따라 ORP가 감소하는 것으로 판단되며, 이는 염산 및 과산화수소를 이용한 산화환원 반응과 마찬가지로 염산 및 염소산나트륨에 의한 산화반응도 유사한 결과를 나타내고 있어 Equation (6), (7)에 언급한 Nernst 식과 실험 결과가 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

과산화수소 및 염소산나트륨을 첨가 후 약 30분 정도에서 ORP의 변화량이 거의 없었으며, 이때의 ORP의 감소량은 약 5.1%과 약 3.7%이었다. 산화환원 반응이 완료된 시점에서의 산화반응의 정도를 분석하기 위하여 염화철용액 함량 측정법 (KS M 1118)을 이용하여 Fe²⁺ 함량을 분석한 결과 과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 산화반응으로 약 0.06%로 측정되었으며, 이는 산화율 99% 이상으로 거의 산화가 완료되었음을 알 수 있었다.

최종적으로 과산화수소 및 염소산나트륨에 의하여 산화가 완료된 염화철 용액의 ORP 및 산화반응 전 염화철 용액의 ORP의 값의 비교하여 보면 각각 약 28% 및 약 24% 정도 증가된 용액으로 변화하였음을 알 수 있었다. Figure 1에서 [Fe³⁺]의 함량과 ORP 관계에서 선형회귀식은 $Y(\text{ORP}) = 3.4173 \times (\text{Fe 함량}) + 461.5$ ($R^2 = 0.9941$)에서 Fe 함량 15.8%의 농도에서는 약 516 mV의 ORP 값을 유추할 수 있다. 이는 실제 Fe²⁺의 과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 산화실험에서는 약 584 mV 및 약 568 mV의 ORP값을 나타내어 약 11.6% 및 9.2% 정도 차이가 나타남을 알 수 있다. 이는 과산화수소 및 염소산나트륨에 의한 산화반응에 따른 용액과 염화제이철 용액 사이의 pH에 의한 차이로 판단되며, 과산화수소 및 염소

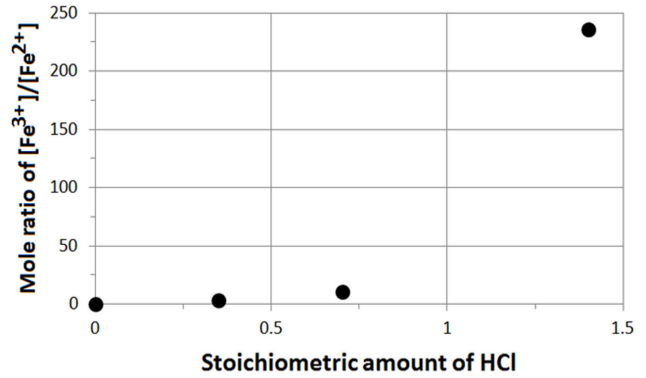


Figure 4. The relationship of mole ratio of [Fe³⁺]/[Fe²⁺] and amount of HCl at the condition of 1.2 the stoichiometric amount of H₂O₂.

산나트륨에 의한 pH의 값의 차이는 각각 약 [1.4] 및 약 [1.1] 약 1.4에 의한 ORP의 변화량 값 약 72 mV 및 약 56 mV를 감안하면 약 5.6% 및 약 7.1% 차이가 있음을 알 수 있었으며, 이는 pH값을 고려하면 거의 유사함을 알 수 있었다.

Figure 4는 산화반응에 필요한 염산의 양에 따른 [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 몰 비를 나타내었다. 과산화수소는 필요한 양의 약 1.2배 첨가하였다. 약 15.8%의 Fe²⁺의 농도를 가지는 용액에 염산이 당량 대비 1.4배로 과량으로 첨가한 경우, [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 몰 비는 약 235였으며, Fe²⁺의 함량은 0.05%로 측정되었다. 반응 전/후에 Fe²⁺의 함량 변화량으로서 산화율을 계산하여 보면 약 99%로 거의 산화가 완료되었음을 알 수 있었다. 그러나 염산의 양을 당량 대비 0.7로 첨가한 경우에는 Fe²⁺의 함량은 0.82%로 [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 몰 비는 약 11로 산화율은 약 73%로 측정되었다. 마지막으로 염산의 양을 당량 대비 0.35로 첨가하여 Fe²⁺의 농도가 약 1.9% 분석되었으며, 이를 산화량으로 환산하여 보면 약 37%로 [Fe³⁺]/[Fe²⁺]의 몰 비는 약 3으로 분석되었다. 결론적으로 산화에 필요한 염산의 양은 당량 대비 1.4배 이상을 첨가한 후 산화제를 첨가하여야만 99% 이상의 산화가 이루어짐을 알 수 있었다.

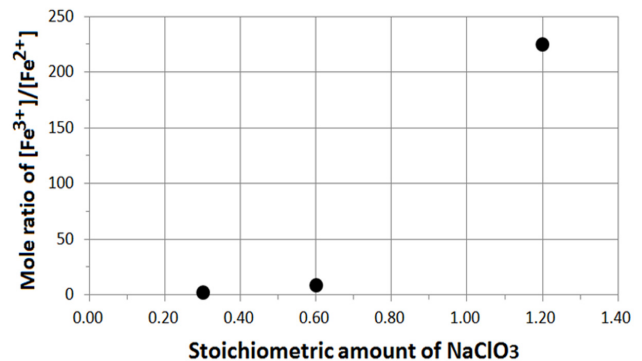


Figure 5. The relationship of mole ratio of [Fe³⁺]/[Fe²⁺] and amount of NaClO₃ at the condition of 1.4 the stoichiometric amount of HCl.

Figure 5는 산화반응에 필요한 염산의 양을 당량 대비 1.4 배로 고정할 후, 산화제로서 염소산나트륨 양의 변화에 따른 결과를 나타내었다. 염소산나트륨을 당량 대비 0.3배 및 0.6 배를 첨가하였을 경우, Fe^{2+} 의 함량을 측정된 결과는 각각 1.8% 및 1.0이었으며, $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ 의 몰 비는 약 3 및 9로 산화가 완전하게 이루어지지 않았다. 그러나 염소산나트륨을 당량 대비 1.2배를 첨가하였을 경우에는 Fe^{2+} 의 함량 및 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ 의 몰 비는 0.06% 및 225로서 거의 산화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 금속에칭에 이용되는 $FeCl_3$ 용액이 사용 후 환원되어 재사용을 못하는 상태일 경우, 산화제로 과산화수소와 염소산나트륨을 이용하여 에칭폐액을 재사용할 수 있는 산화공정의 메커니즘에 대하여 연구를 실시하였다. 산화공정에 있어서 용액의 ORP 변화를 통해 반응이 완료되었는지 알 수 있으며, 용액의 ORP 변화는 산화반응에 대한 Nernst식을 이용하여 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ 의 농도 비 뿐만 아니라 염산에 의한 $[H^+]$ 및 $[H_2O_2]$ 그리고 $[NaClO_3]$ 의 농도 변화에 의해 결정되는 것을 확인하였다. 산화반응에 대한 Nernst식에 의하면 염산에 의한 pH 변화 및 산화반응을 위한 과산화수소, 염소산나트륨의 농도에 의해 산화환원 전위가 증가하며, 산화가 바로 진행되면서 산화환원 전위가 감소하는 것으로 나왔으며, 실험을 통하여 그 결과를 확인할 수 있었다. 또한 염산 및 산화제 투입량을 당량 대비 1.4배 및 1.2배로 첨가하였을 경우 약 99% 산화가 이루어짐을 알 수 있었다. 에칭폐액의 재사용을 위한 액상 및 고상 산화제를 이용한 산화공정에서 완전한 산화를 위해서는 충분한 양의 산화제를 첨가해야하며 ORP 값의 변화를 측정하여 반응완료 시점을 파악할 수 있는 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20165020301150).

References

1. Lee, H. M., Park, M., Park, G. H., and Park, C., "Wet Etching of Stainless Steel Foil by Aqueous Ferric Chloride Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 211-216 (2012).
2. Allen, D. M., and Ler, L. T., "Increasing Utilisation Efficiency of Ferric Chloride Etchant in Industrial Photochemical Machining," *J. Environ. Monit.*, **1**, 103-108 (1999).
3. Lee, H., Ahn, E., Park, C., and Tak, Y., "Regeneration of Waste Ferric Chloride Etchant HCl and H_2O_2 ," *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 67-71 (2013).
4. Ler, L. T., "Oxygen as a Potential Etchant Regenerator," MS Dissertation, Cranfield Institute of Technology, Bedford (1993).
5. Allen, D. M., and Ler, L. T., "The Potential for Oxygen Regeneration of Spent Ferric Chloride Etchant Solutions," *PCMI J.*, **59**, 3-7 (1995).
6. Ler, L. T., "Measurement and Reduction of the Environmental Impact of Industrial Photochemical Machining," Ph.D. Dissertation, Cranfield Institute of Technology, Bedford (1998).
7. Peter, A., "Automated Oxygen Regeneration of Ferric Chloride Etchant," Ph.D. Dissertation, Cranfield Institute of Technology, Bedford (1999).
8. Allen, D. M., and Almond, H. J. A., "Characterisation of Aqueous Ferric Chloride Etchants Used in Industrial Photochemical Machining," *J. Mater. Process Technol.*, **149**, 238-245 (2004).
9. Yoo, K., Jha, M. K., Kim, M. S., Yoo, J. M., Jeong, J., and Lee, J. C., "Separation of Ni and Fe from H_2SO_4 Leaching Solution of Scrapped Fe-Ni Alloy," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **17**(1), 80-87 (2008).