

분리막을 이용한 무전해 PCB 도금 폐수의 재활용

이 동 훈 · 김 래 현 · 정 건 용[†]

서울산업대학교 화학공학과
(2002년 11월 27일 접수, 2003년 2월 13일 채택)

Wastewater Recycling from Electroless Printed Circuit Board Plating Process Using Membranes

Dong Hoon Lee, Lae Hyun Kim, and Kun Yong Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Nowon-ku, Seoul 139-743, Korea

(Received November 27, 2002, Accepted February 13, 2003)

요 약: 무전해 PCB 도금 공정 수세액을 분리막으로 처리하여 투과수는 공업용수로 재사용하고 유가금속인 금(Au)을 회수하는 방법에 관하여 연구하였다. 역삼투 분리막 테스트 셀을 이용하여 수세액 처리에 적합한 분리막을 선정하였으며 scale-up을 위한 나권형 모듈 투과 실험을 실시하였다. 먼저, (주)새한에서 생산되는 RO-TL(tap water, low pressure), RO-BL(brackish water, low pressure), RO-normal(for water purifier)막으로 투과실험하였으며 그 중 RO-TL막이 soft etching, 촉매 및 Ni 수세액 처리에 우수한 것으로 판명되었다. 따라서 RO-TL막으로 제작한 나권형 가정용 정수기 모듈로 7bar, 25°C에서 scale-up 실험을 수행하였다. Au수세액의 투과 유속은 약 30 LMH로서 가장 높았으나 Au 제거율이 80% 미만이었다. Pd, Ni 및 soft etching 수세액의 투과유속은 각각 약 22, 17, 10 LMH 정도이며 Pd의 제거율은 85% 이상, Ni 및 Cu 제거율은 97% 이상이었다. 또한 Au, Ni 및 Cu 이온이 함유된 수세액 중 유가금속인 Au를 선택적으로 회수하기 위하여 NF막을 사용하였다. Au수세액 중 Ni 및 Cu 이온은 대부분 제거되었으며 투과액 중에 Au이온이 81.9% 존재하였고 계속하여 RO-TL막으로 Au를 농축 회수하였다. 마지막으로 4"직경의 NF 및 RO-TL 나권형 모듈을 연속적으로 사용하여 Au를 효과적으로 회수할 수 있음을 재확인하였다.

Abstract: Membrane process was investigated to recover process water and valuable gold from washing water of electroless PCB plating processes. The filtration experiments were carried out using not only a RO membrane test cell to determine suitable membrane for washing water but also spiral wound membrane modules of nanofiltration and reverse osmosis for scale-up. At first, RO-TL(tap water, low pressure), RO-BL(brackish water, low pressure) and RO-normal(for water purifier) sheet membranes made by Saehan Co. were tested, and the performance of RO-TL membrane showed most suitable for recovery of soft etching, catalyst and Ni washing waters. As a result of RO test cell, the experiments for scale-up were carried out using RO-TL modules for water purifier at 7bar and 25°C. The permeate flux for Au washing water was about 30 LMH, but Au rejection was less than 80%. The permeate fluxes for Pd, Ni and soft etching washing water were about 22, 17 and 10 LMH, respectively. The Pd, Ni and Cu rejections showed more than 85, 97 and 98% respectively. The nanofiltration module for water purifier was introduced to recover Au selectively from Au, Ni and Cu ions in Au washing water. Most of Ni and Cu ions in the feed washing water were removed, and only Au ion was existed 81.9% in the permeate. Furthermore, Au ion in the permeate was concentrated and recovered by RO-TL membrane module. Finally, Au was also able to recover effectively by using 4 inch diameter spiral wound modules of NF and RO-TL membranes, in series.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, gold recovery, printed circuit board, washing water recovery

[†]Corresponding author (e-mail : kychung@snut.ac.kr)

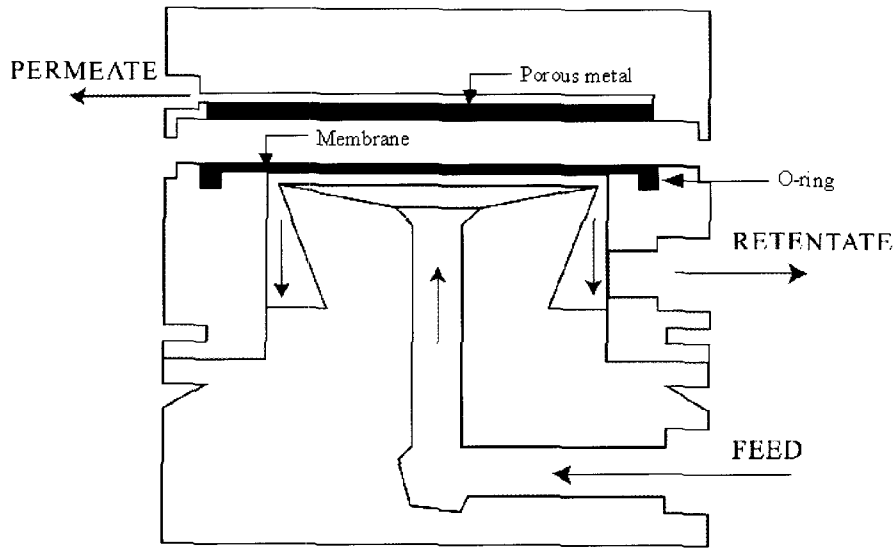


Fig. 1. Test cell for reverse osmosis membrane.

1. 서론

최근 반도체 및 전자산업은 세계 및 국내 산업에서 매우 큰 비중을 차지하게 되었으며, 그 핵심부품 중 하나인 PCB(Printed Circuit Board, 인쇄회로기판)제조 산업 역시 급성장하고 있다. PCB란 절연기판의 단면 또는 양면에 전기배선을 하고 각 부품간을 연결하여 고정시킨 회로기판을 말한다. 그 중 PCB 표면처리 단계인 무전해 도금공정은 크게 PCB 표면의 탈지와 soft etching 및 산세척 등의 전처리 공정과 촉매 공정, 무전해 Ni도금, Au도금 및 수세 등의 후처리 공정으로 구성되어 있다[1]. 이 공정의 역할을 간략히 설명하면 soft etching공정은 산화된 동표면을 제거하고 기판 표면을 균일하게 etching하여 도금의 밀착성을 향상시키기 위한 것이며 촉매공정은 PCB 동표면에 Ni가 잘 도금되도록 촉매 역할을 하는 Pd를 부여하는 것이다. 그리고 무전해 Ni도금공정은 촉매로 활성화된 PCB 동표면에 Ni를 도금하는 공정이며 무전해 Au 도금공정은 Ni도금된 PCB 동표면에 Au를 도금하는 공정이다. 또한 각각의 공정 다음에는 PCB 표면을 물로 세척하는 이른바 수세공정이 포함되어 상당량의 공업용수를 사용하고 있으며 특히 발생한 폐수 중에는 Cu, Ni 등의 중금속 물질과 인체에 매우 유독한 화학성분이 함유되어 수질오염에 큰 요인이 되고 있다. 종전에는 도금 내지는 세척 폐수를 침전, 이온교환, 흡착, 중화 내지는 증발 등의 물리, 화학적 방법으로 처리하였으나 이

경우 금속 수화물로 구성된 슬러지의 발생이 불가피하여 소각 등의 번거로운 처리 공정이 추가되어 있다.

결국 도금공정 중 수세수를 처리하여 재사용하고 표면처리용 화학약품을 농축 재활용하여 도금 폐수의 발생량 및 화학약품의 사용량을 최소화시키는 공정의 개발이 필요하게 되었다. 이에 W. Byrne은 활성탄 필터와 역삼투막을 이용하여 PCB 도금공정 중 Ni세척수 회수공정을 소개하였다[2]. 본 연구에서는 무전해 PCB 도금 중 세척공정에서 발생하는 soft etching, Pd, Ni 및 Au세척수를 처리하여 공정수로 재활용하고 세척수에 함유되어 있는 유가금속인 Au를 회수할 수 있는 가능성을 규명하기 위하여 실험실적 규모의 역삼투 평막 테스트 셀과 나권형 모듈 시스템을 제작하고 국내에서 생산되는 역삼투막과 나노여과막으로 투과 실험을 실시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 운전방법

2.1.1 역삼투 평막 테스트 셀

역삼투 평막 테스트 셀은 적절한 막을 선정하기 위하여 평막 형태의 분리막을 실험하는 장치로서 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 최고 100 bar까지 운전할 수 있도록 스테인레스 스틸(stainless steel)로 제작하였고 원료용액은 하부에서 공급되어 직경이 4.7 cm 크기의 분리막 중앙으로부터 원주방향으로 균일하게 분사되며

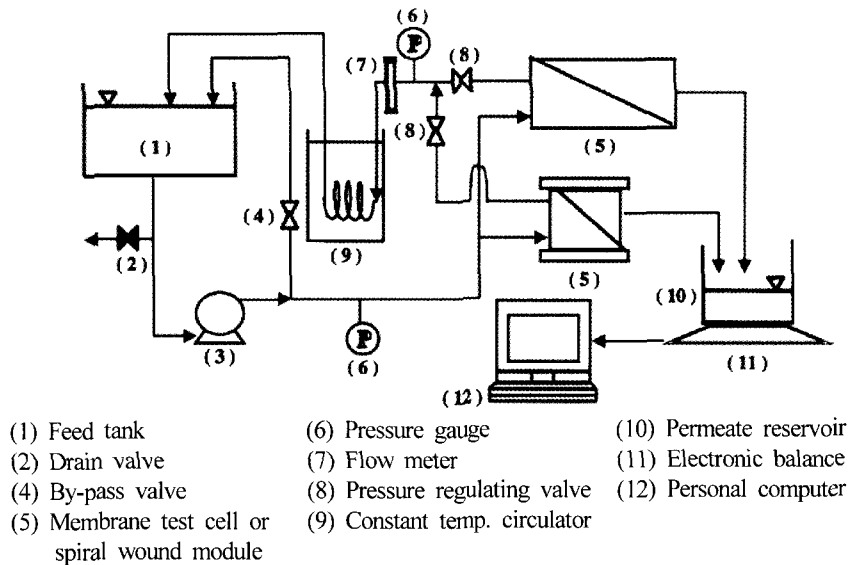


Fig. 2. Schematic flow diagram for reverse osmosis membrane test cell and spiral wound module.

농축액은 셀의 중간에서 배출된다. 분리막 뒷면에는 분리막을 지지할 수 있도록 다공성 스테인레스 스틸 (stainless steel)이 있으며 분리막을 통과한 용액은 상부로 배출된다.

Fig. 2에는 이러한 역삼투 테스트 셀을 장착한 시스템의 흐름을 나타내었고 운전방법은 다음과 같다. 먼저 8 L 정도의 원액을 원료탱크(1)에 넣은 후 공급펌프(3)로 원하는 압력까지 가압시킨다. 공급펌프는 고압에서 운전할 수 있는 Hydra-Cell®(Wanner Eng., USA) diaphragm pump를 사용하였고 우회밸브(4)와 압력조절밸브(8)를 사용하여 원하는 압력과 유량으로 조절하였다. 테스트 셀(5)의 분리막을 통과한 투과액은 전자저울(11)에 놓여진 저장조(10)에 수집되며 매 1분 간격으로 무게를 측정하여 컴퓨터(12)로 전송하였다. 또한 테스트 셀(5)에서 농축된 용액은 유량조절밸브(8) 및 유량계(7)를 통과한 후 항온 순환조 (9)를 경유하여 원료 탱크(1)로 재 순환되었다.

2.1.2 정수기용 나권형 모듈 시스템

나권형 모듈 시스템은 이상의 소규모 역삼투 테스트 셀의 투과성능을 scale-up하기 위한 실험장치이다. 모듈 하우징은 Fig. 3과 같으며 20 bar까지의 고압에서도 운전이 가능하도록 스테인레스 스틸(stainless steel)로 제작하였고 한쪽 끝은 용접되었으며 나머지 끝은 플랜지(flange) 형태로 밀봉하도록 되어 있다. 또한 가정용 나권형 정수기 모듈은 직경이 1.8 내지 2.0 inch이며

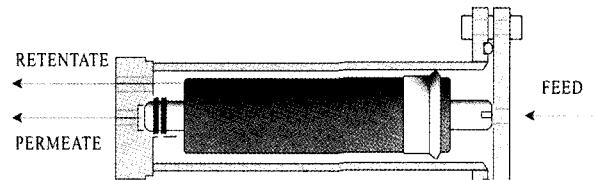


Fig. 3. Spiral wound module housing for home water purifier.

길이가 10 내지 12 inch로 변화하지만 이상의 모듈을 모두 장착할 수 있도록 설계하였다. 시스템의 흐름과 핵심장비는 Fig. 2의 역삼투 테스트 셀 투과실험과 동일하나 정수기용 분리막 모듈의 최대 운전압력이 10 bar 미만이므로 중저압 펌프인 Procon®(Standex, USA) centrifugal pump를 사용하였다. 운전방법 또한 역삼투 투과실험 셀 시스템과 동일하다.

2.2. 실험용액 및 분리막

2.2.1 실험용액

우선 각 도금공정 수세액의 조성을 보면 soft etching 수세액은 soft etching공정에서 발생하는 것으로 Oxone®(DuPont, USA)과 황산 그리고 Cu로 되어있다. Oxone®은 monopersulfate 화합물로 soft etching공정에서 핵심적인 약품이다. 촉매수세액은 촉매공정에서 발생하는 것으로 Pd와 Cu가 주성분이며, Ni와 Au수세액은 무전해 도금공정 수세액으로 Ni와 Au, Ni, Cu 등이 각각 함유되어있다. 실험용액은 수세조의 수세액을 사용하는 것이 좋으나 운전조건에 따라서 농도가 크게 변화

Table 1. Feed Solution Concentration for Membrane Cell and Module Tests

Processes		Cell test	Module test
Soft etching	Oxone®	3~4 g/L	4 g/L
	Cu	260~280 mg/L	390 mg/L
Catalyst	Pd	3.8~3.9 mg/L	3.6 mg/L
	Cu	3.5~3.6 mg/L	3.4 mg/L
Ni plating	Ni	280~290 mg/L	222.5 mg/L
Au plating	Au	21~22 mg/L	29~30 mg/L
	Ni	27~28 mg/L	5~7 mg/L
	Cu	0.2~0.3 mg/L	0.1~0.3 mg/L

Table 2. Specification of Spiral Wound Module used in Membrane Test Cell and Module Test System

	RE2010Coway	NE1812	RE4040TL	NE4040
Type	TFC (Thin Film Composite)			
Material	Polyamide (PA)			
Charge	Negative			
Configuration	Spiral-wound			
Effective membrane area	0.6 m ²	0.5 m ²	7.9 m ²	7.0 m ²

하고 부피가 크므로 실험여건상 도금액을 20배 가량 희석하여 수세액과 비슷한 농도로 제조하여 사용하였다.

Table 1에는 실험용액 농도를 나타내었다. 평막 테스트셀 및 나권형 모듈 투과실험에서 사용한 수세액의 농도는 거의 비슷하였다. 그러나 Au수세액의 경우 나권형 모듈 투과실험에서 Ni 함량이 평막 테스트셀 투과실험의 경우보다 20% 정도로 매우 낮으나 이는 사용초기의 농축 Au도금액을 희석하였기 때문이다.

2.2.2 분리막

역삼투 평막 테스트 셀 투과실험에서는 (주)새한에서 생산되는 역삼투막인 RO-TL, RO-BL, RO-normal을 사용하였다. 이들 막의 재질은 polyamide(PA)이며 형태는 polysulfone을 지지층으로 하는 복합막이다. RO-normal막은 일반적인 가정용 정수에 사용되는 역삼투막이며, RO-TL과 RO-BL막은 저압에서 투과유속이 많은 역삼투막으로, 주로 산업현장에서 일반 역삼투막보다 투과수질은 낮으나 많은 투과유속을 얻고자 할 때 사용되는 역삼투막이다[3].

나권형 모듈 투과실험에 사용한 모듈은 (주)새한에서 시판하는 것으로, 모듈의 사양은 Table 2에 나타낸 바와 같다. RE2010-Coway는 정수기용 모듈로서 역삼투 평막 테스트 셀 실험에서 우수한 투과성능을 나타낸 RO-TL막으로 구성되어 있다. 또한 Au용액 투과실험에서는 나노여과(NF)막인 NE1812 정수기용 나권형 모듈과 RO-TL막과 NF막의 산업용 나권형 모듈인 RE4040-TL과 NE4040도 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 역삼투 평막 테스트 셀 투과실험

투과유속 또는 분리막 저항은 순수의 투과유속에 관하여 나타낸 Darcy의 법칙을 기초로 하여 해석하였다. Darcy의 법칙에서 표면과 기공 내에 오염이 없는 깨끗한 막을 통과하는 순수의 투과유속 J 는 다음 식으로 기술된다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (1)$$

여기서 ΔP 는 막간차압(TMP), μ 는 절대점도이고 R_m 은 막두께를 포함한 깨끗한 막의 투과저항이다. 이 식에 의하면 투과유속 J 는 막간차압 ΔP 에 비례하고 점도 μ 에 반비례한다. 점도 μ 는 온도에 반비례하므로 운전온도의 증가는 점도의 감소를 가져오고 이로 인하여 투과유속 J 는 영향을 받을 것이다[4,5]. 이에 본 실험에서 RO-TL, RO-BL 그리고 RO-normal막은 역삼투 테스트 셀을 이용하여 원료액의 운전온도를 25℃로 유지시키고 투과압력을 증가시키는 실험 및 투과압력을 20 bar로 유지시키고 원료액의 온도를 증가시켜 각 수세액에 가장 적합한 분리막을 선정하고자 하였다.

3.1.1 압력의 영향

(1) 투과유속

원료액의 공급유량은 1.5 ± 0.1 L/min, 운전온도는

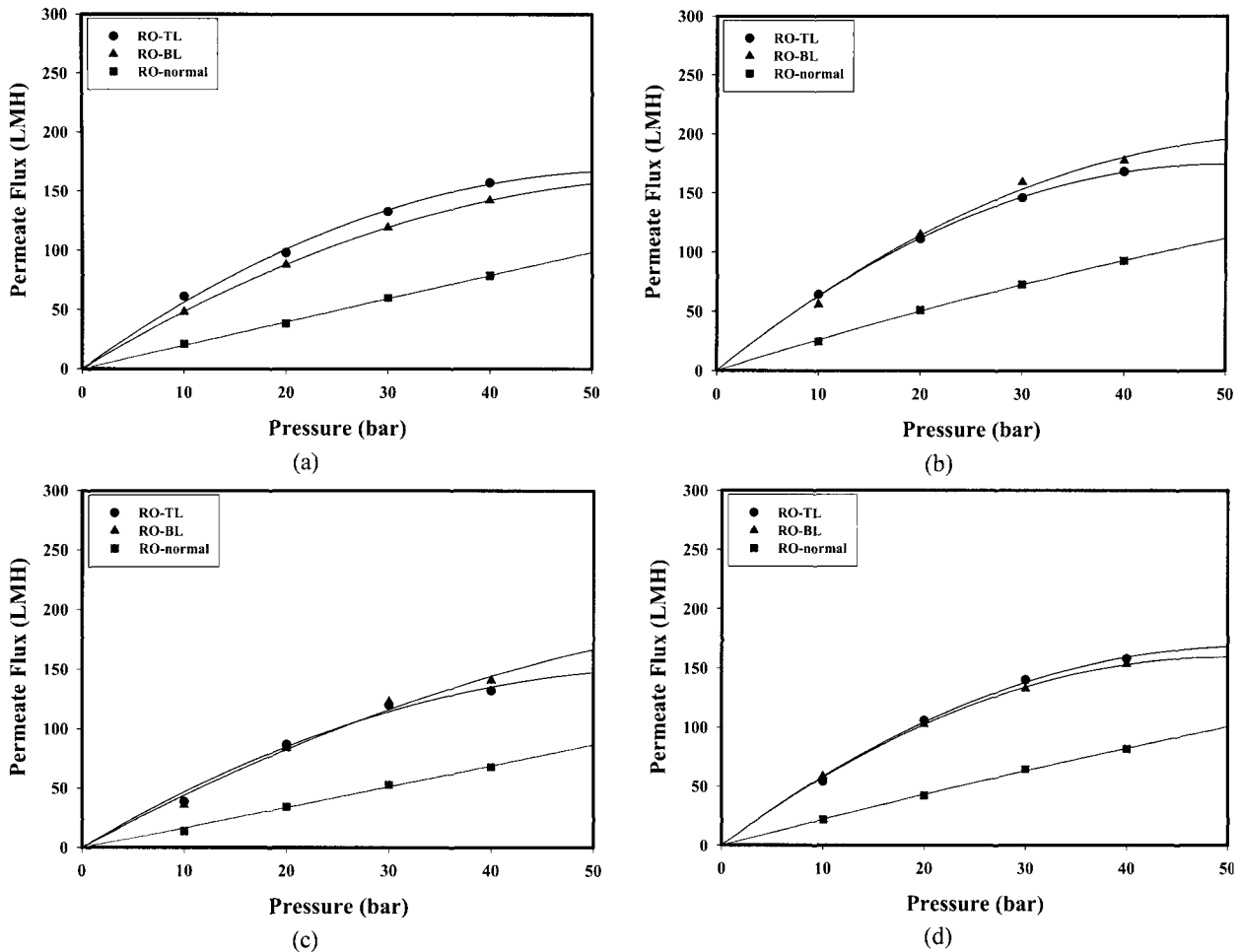


Fig. 4. Permeate fluxes of RO-TL, RO-BL and RO-normal membranes for (a) soft etching, (b) catalyst(Pd), (c) nickel and (d) gold plating washing waters at 25°C.

25±1°C로 일정하게 유지시켰으며 투과압력을 10, 20, 30 그리고 40±2 bar로 점차적으로 증가시켰다. Fig. 4는 soft etching, 촉매, Ni 및 Au수세액 투과실험 결과에서 투과 압력에 따른 투과유속의 변화를 나타낸 것이다. 이에 대한 투과성능을 비교하면 투과유속이 적은 RO-normal막의 경우는 각각의 원료액 모두에서 투과압력 40 bar까지 투과유속이 직선형으로 증가하였고 기울기인 투과율은 soft etching 수세액은 2.0, 촉매수세액은 2.7, Ni수세액은 1.7 그리고 Au수세액은 2.3 L/m²·hr/bar로서 촉매수세액의 투과도가 가장 높으며 Ni수세액이 가장 낮았다. 투과유속이 높은 RO-TL 및 RO-BL막의 경우는 투과압력이 높아질수록 투과유속이 곡선형으로 증가하여 압력의존 뿐만 아니라 물질전달 영역이 공존하는 것으로 나타났다. 각 원료용액별로 살펴보면 soft etching 수세액에서 RO-TL막이 RO-

BL막보다 투과유속이 우수하게 나타났고(Fig. 4a), 촉매수세액과 Ni수세액에서는 10, 20 bar에서 RO-TL막이 RO-BL막과 동일한 투과유속을 보였으나 20 bar 이상에서는 RO-BL막이 RO-TL막보다 투과유속이 높게 나타났으며(Fig. 4b, 4c), Au수세액은 10, 20 bar에서 RO-TL막이 RO-BL막과 동일한 투과유속을 보였으나 20 bar 이상에서 RO-TL막이 RO-BL막보다 높은 투과유속을 보였다(Fig. 4d). 투과유속과 투과압력의 측면에서 살펴보면 최대 운전압력인 40 bar 이내에서 투과압력이 높을수록 투과유속이 높게 나타났으므로 막에 문제가 발생하지 않는 운전조건하에서 가능한 운전압력을 높게 하는 것이 바람직하다.

(2) 배제율

각 공정 수세액 투과실험의 원료액, 투과액, 농축액

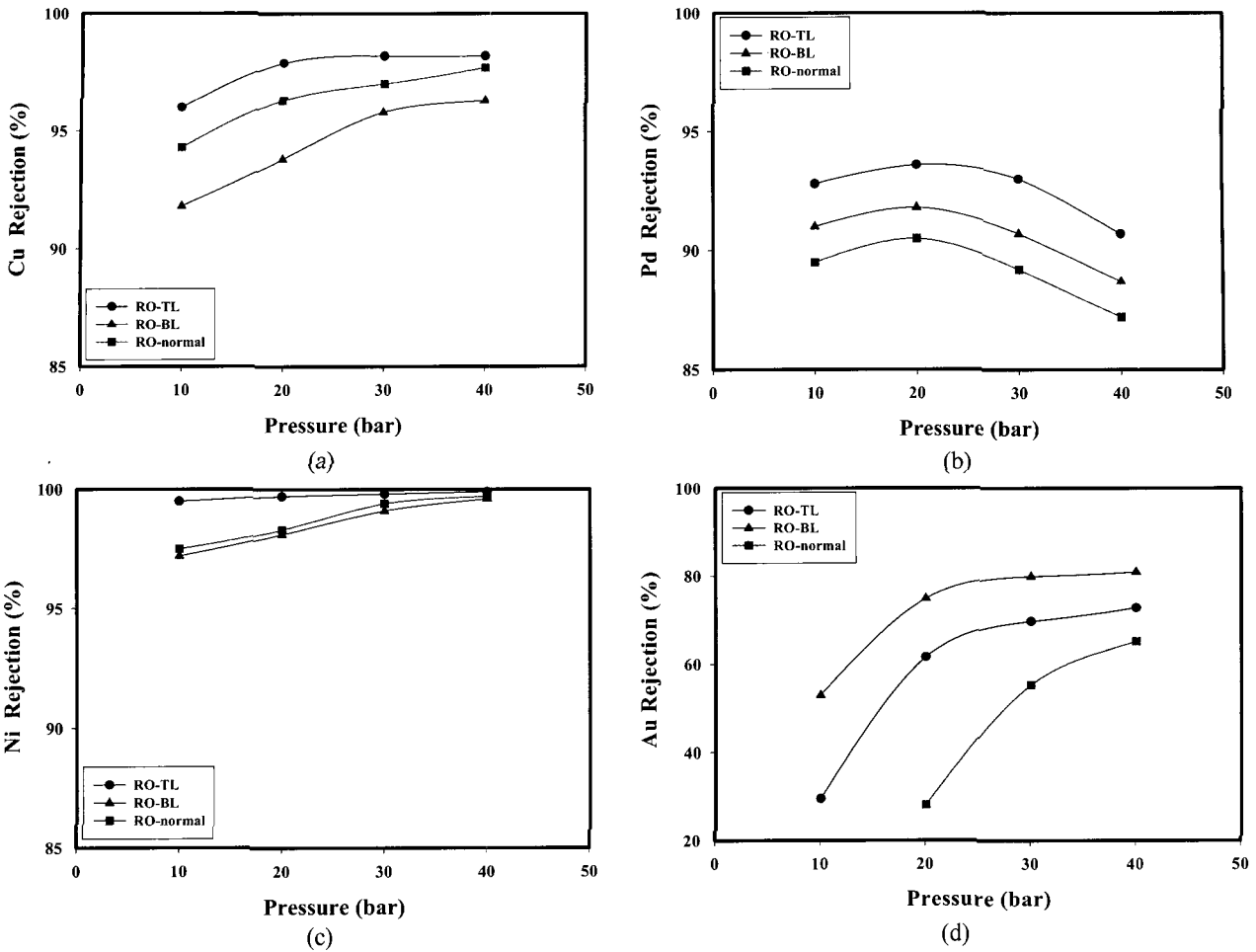


Fig. 5. Metal ion rejections of RO-TL, RO-BL and RO-normal membranes for (a) soft etching, (b) catalyst(Pd), (c) nickel and (d) gold plating washing waters at 25°C.

을 AAS(원자흡수분광분석법, SpectrAA 220FS, Varian, USA)으로 분석한 결과로 Cu, Pd, Ni, Au이온의 배제율을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. Soft etching 수세액 투과실험 결과에서 각 막에 대한 Cu이온의 배제율을 살펴보면 RO-TL, RO-normal 그리고 RO-BL막의 순서로 배제율이 투과압력이 10 bar에서 30 bar로 증가할 때, 각각 96.0%, 91.8%, 94.3%에서 98.2%, 95.8%, 97.0%로 비교적 크게 증가하였으나 30 bar 이상에서는 배제율의 증가가 미비하였다(Fig. 5a). 또한 soft etching 수세액 중 Oxone[®]은 습식분석법(Technical information, Dupont, USA)으로 분석하였다. 습식분석으로는 0.1 g/L까지 분석이 가능하며, 투과액 중의 Oxone[®]성분을 확인할 수 없었으므로 99% 이상 제거된 것으로 볼 수 있다. 촉매수세액 투과실험 결과에서 각각의 막에 대한 Pd이온의 배제율을 살펴보면 RO-TL, RO-BL 그리고

RO-normal막의 순서로 배제율이 높았다. 투과압력이 10 bar에서 20 bar로 증가할 때는 배제율이 각각 92.8%, 91.0%, 89.5%에서 93.6%, 91.8%, 90.5%로 증가하였으나 20 bar 이상에서는 배제율이 30bar에서 각각 93.0%, 90.7% 89.2%로, 40 bar에서 90.7% 88.7%, 87.2%로 오히려 감소하였다. 촉매수세액 투과실험 후 막 표면을 살펴보면 다른 공정 수세액들의 투과실험 이후와는 달리 케이크층이 많이 쌓인 것을 확인할 수 있었으며 그 원인을 규명하기 위하여는 지속적인 실험이 요구된다(Fig. 5b). Ni수세액 투과실험 결과, 각막에 대한 Ni이온의 배제율로서 RO-TL, RO-BL 그리고 RO-normal막의 순서로 배제율이 높게 나왔다. RO-TL 막은 투과압력에 따라 거의 동일한 배제율을 나타냈고 RO-BL과 RO-normal막은 투과압력이 10 bar에서 30 bar로 증가할 때는 배제율이 97%에서 99%로 증가하였으

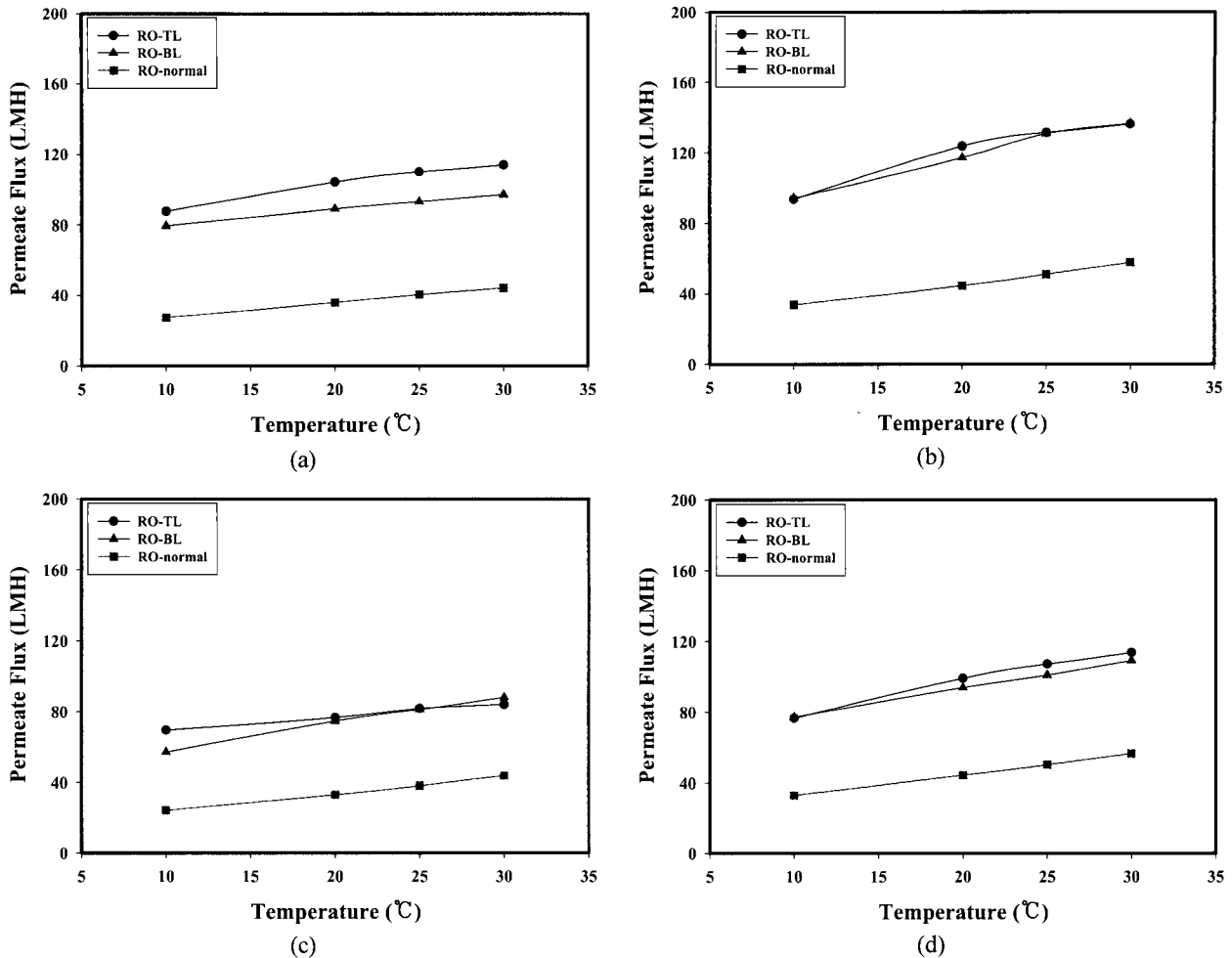


Fig. 6. Permeate fluxes of RO-TL, RO-BL and RO-normal membranes for (a) soft etching, (b) catalyst(Pd), (c) nickel and (d) gold plating washing waters at 20 bar.

나 30 bar 이상에서는 배제율의 증가가 적었다(Fig. 5c). Au 수세액 투과실험 결과에서 각각의 막에 대한 Au이온의 배제율은 RO-BL, RO-TL 그리고 RO-normal막의 순서로 배제율이 높았다. RO-normal막의 경우는 최대 배제율인 40bar의 압력에서도 65.2%의 배제율을 나타냈으나 RO-TL과 RO-BL막은 40 bar에서 각각 72.8%, 82.9%로 다른 공정 수세액 투과실험시 보다 현저히 낮은 배제율을 보였다(Fig. 5d). 상대적으로 매우 낮은 투과유속을 나타낸 RO-normal막의 금속이온 배제율이 오히려 상대적으로 낮았으며 원인규명을 위한 연구가 진행중이다.

3.1.2 온도의 영향

(1) 투과유속

본 실험에서는 원료액의 공급유량을 1.5 ± 0.1 L/min,

그리고 운전압력을 20 ± 2 bar로 유지시키면서 운전온도를 10, 20, 25 그리고 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 증가시켰다. 각각의 공정 수세액에 대한 투과 유속을 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 운전온도가 증가함에 따라서 대체적으로 선형적으로 증가하였다.

(2) 배제율

각 온도에 대한 각 수세액의 원료액, 투과액, 농축액을 AAS로 분석하여 Cu, Pd, Ni, Au이온의 배제율을 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. Soft etching 수세액 투과실험 결과에서 Cu이온의 배제율을 살펴보면 RO-normal막의 경우, 10°C에서 30°C까지 일정하게 96% 정도의 배제율을 나타냈고 RO-TL, RO-BL막의 경우는 20°C 이상에서는 95% 이상, 거의 일정한 배제율을 나타내었다(Fig. 7a). 촉매수세액 중 Pd이온의 배제율

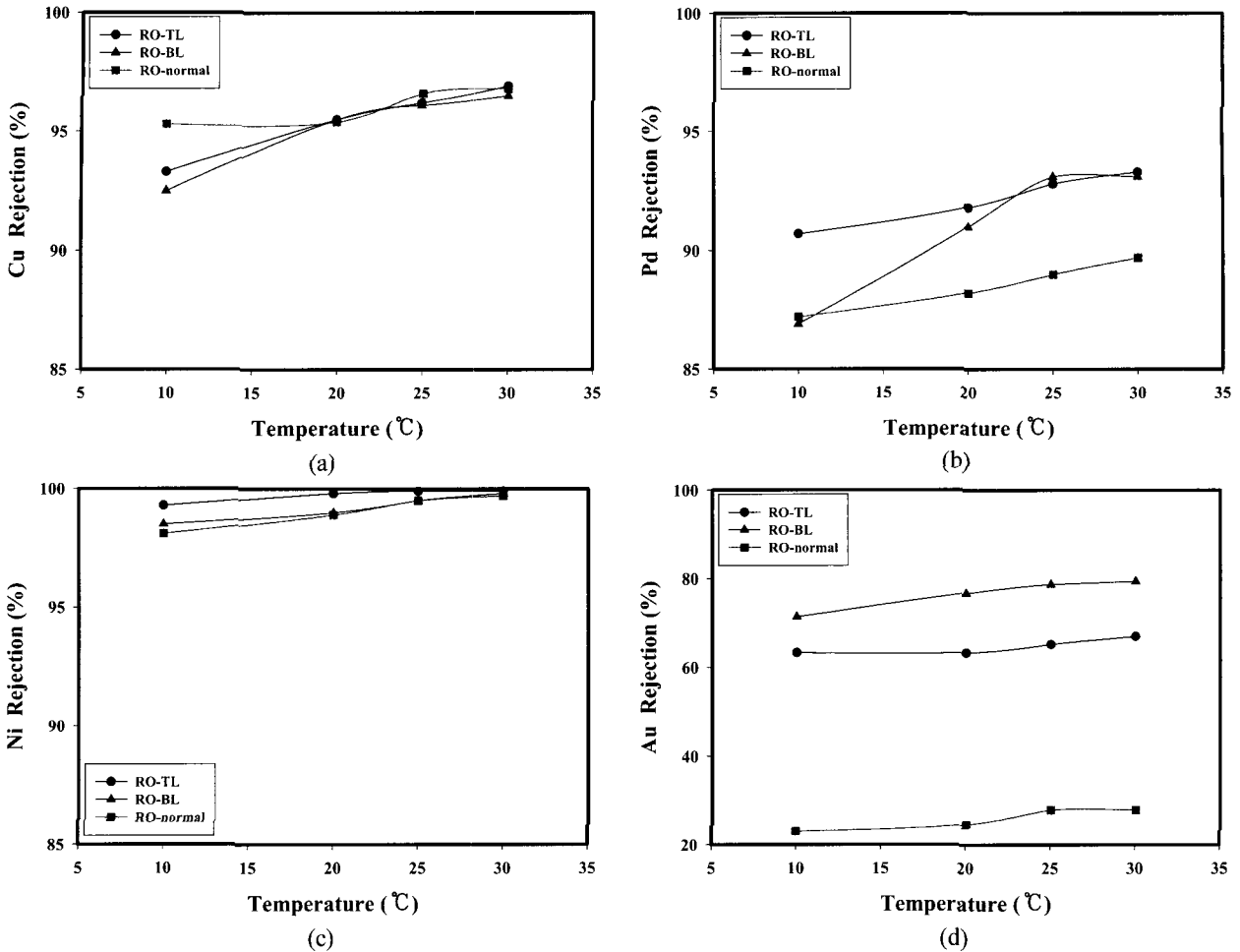


Fig. 7. Metal ion rejections of RO-TL, RO-BL and RO-normal membranes for (a) soft etching, (b) catalyst(Pd), (c) nickel and (d) gold plating washing waters at 20 bar.

을 살펴보면 RO-TL, RO-BL 그리고 RO-normal막의 순서로 배제율이 높았고 운전온도의 증가에 대한 Pd 이온의 배제율은 10 내지 30°C 범위에서 RO-TL, RO-normal막은 0.5 내지 1% 가량 증가하였고 RO-BL막은 10, 20, 25, 30°C에서 각각 86.9, 91.0, 93.1, 93.1%를 나타내었다(Fig. 7b). Ni수세액 중 Ni이온의 배제율은 RO-TL, RO-BL 그리고 RO-normal막이 98% 이상의 높은 배제율을 나타내었고 운전온도의 증가는 Ni이온의 배제율에 크게 영향을 주지 않았다(Fig. 7c). Au수세액 중 Au이온의 배제율은 RO-BL, RO-TL 그리고 RO-normal막의 순서로 높았고 10 내지 30°C 범위에서 Au이온 배제율이 약 5 내지 10% 가량 증가하였다(Fig. 7d).

이상에서와 같이 soft etching, 촉매, Ni, Au수세액을 RO-TL, RO-BL, RO-normal막을 사용하여 평막 테스트

트 셀로 투과한 실험결과를 살펴보면 첫 번째로, 투과 유속은 모든 공정 수세액에서 투과압력과 운전온도의 증가에 따라서 증가하는 결과를 나타냈다. RO-normal막의 경우는 가장 적은 투과유속을 나타내었으나 투과압력과 운전온도가 증가함에 따라 투과유속이 선형적으로 증가하였다. RO-TL, RO-BL막 역시 투과압력과 운전온도가 증가함에 따라 투과유속이 증가하였으나 막오염 또는 농도분극현상이 일어나 선형적으로 증가하지는 못하였다. 그러나 RO-normal막보다 월등히 높은 투과유속을 보였고 RO-TL, RO-BL막은 거의 비슷한 투과유속을 나타내어 투과유속 측면에서 우수한 막임을 알 수 있었다. 두 번째로, AAS 분석에 의한 각 금속이온 배제율을 보면 투과압력과 운전온도 변화실험에서 동일하게 soft etching, 촉매, Ni수세액의 Cu, Pd, Ni이온 배제율은 RO-TL막이, Au수세액의 Au이온

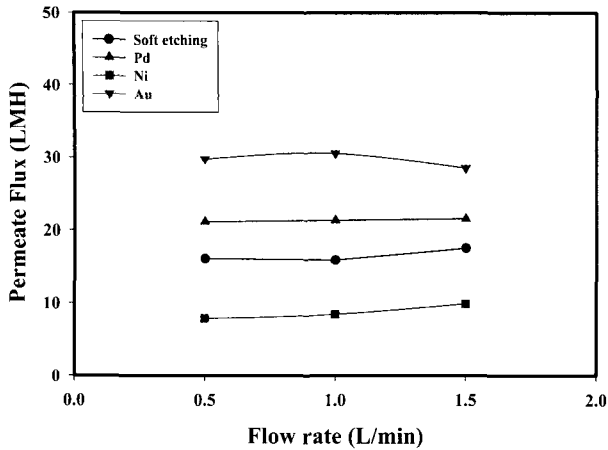


Fig. 8. Permeate fluxes of RO-TL(RE2010-coway) module for soft etching, catalyst(Pd), nickel and gold plating washing waters at 7 bar and 25°C.

배제율은 RO-BL막이 가장 우수한 것으로 나타났다. 수화물의 반경이 매우 작은 Au수세액에 대한 투과성능은 나머지 수세액의 경우와는 특이하였으며 3.2.2절에 보다 집중적으로 재활용에 관한 검토를 실시하였다. 이러한 cell test 결과를 토대로 투과유속과 PCB 도금공정의 각 공정별 유가금속의 배제율(Au수세액 제외)을 함께 고려해 볼 때 RO-TL막이 무전해 PCB 도금공정에서의 최적의 분리막임을 확인할 수 있었다.

3.2 분리막 시스템 적용

앞절에서와 같이 soft etching, 촉매, Ni 및 Au수세액을 역삼투 평막 테스트 셀로 투과실험한 결과를 기초로 하여 시판 중인 정수기용 나권형 모듈(RO-TL막, RE2010-Coway)을 이용한 분리막 시스템으로 scale-up 연구를 수행하여 각각의 공정에서 투과유속 및 배제율 등을 실험으로 알아보았다.

3.2.1 Soft etching, 촉매, Ni, Au수세액

운전온도는 25°C로 일정하게 유지하였으며 정수기용 모듈의 최대운전압력이 8.6 bar이므로 본 실험에서는 7 bar로 운전압력을 고정시켜 운전시켰다. RO-TL막의 경우, Cu, Pd, Ni이온에 대한 배제율이 90% 이상이었으므로 soft etching, 촉매, Ni수세액으로부터 금속이온을 제거하고 분리막을 투과한 투과액을 공정용수로 재활용하는데 중점을 두고 투과실험을 진행하였다. Fig. 8은 수세액 공급유량에 대한 각각의 용액의 투과유속을 나타낸 것이다. 공급유량을 0.5에서 1.5 L/min

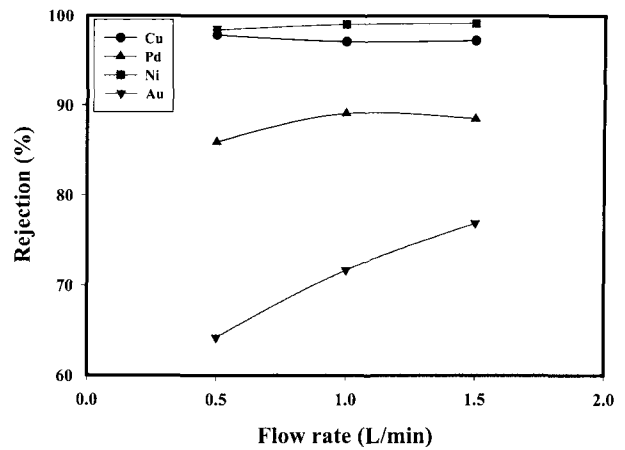


Fig. 9. Metal ion rejections of RO-TL(RE2010-coway) module for soft etching, catalyst(Pd), nickel and gold plating washing waters at 7 bar and 25°C.

로 증가하여도 soft etching, 촉매, Ni, Au수세액의 투과유속은 크게 증가하지 않았다. 투과유속은 Ni, soft etching, 촉매, Au수세액 순서로 높았으며 이는 역삼투 테스트 셀의 투과유속 보다는 낮았다. 또한 Fig. 9에는 각 금속의 배제율을 계산하여 나타내었다. 투과수 중 Cu이온의 배제율을 분석하면 공급유량 0.5, 1.0, 1.5 L/min에서 모두 97% 이상의 높은 배제율을 나타냈으며 soft etching수세액 투과액 중 Oxone®성분은 0.1 g/L 이하로 나타나 습식으로는 측정할 수 없었다. Ni수세액의 경우 투과유량은 Au수세액의 1/3에 불과하였지만 Ni이온 배제율은 유량에 관계없이 98% 이상으로 매우 높았다. Pd이온의 배제율은 85% 이상으로 유량이 증가함에 따라서 다소 증가하였다. 마지막 Au수세액의 경우는 0.5 L/min일 때 64%에서 1.5 L/min일 때 78%로 배제율이 증가하였으며 역삼투 평막 투과에 대한 배제율보다는 훨씬 높게 나타났다.

3.2.2 Au수세액 재활용

앞의 실험에서와 같이 Au수세액을 역삼투막으로 처리할 경우 Au이온 배제율은 매우 낮았다. 따라서 본 실험에서는 투과수 중 유가금속인 Au를 회수하여 무전해 도금액으로 재사용하고 동시에 금도금에 악영향을 미치는 Cu와 Ni이온을 제거하기 위하여 나노여과막(NF)을 사용하였다.

(1) 정수기용 모듈

실험에는 정수기용 NE1812 모듈을 사용하였으며,

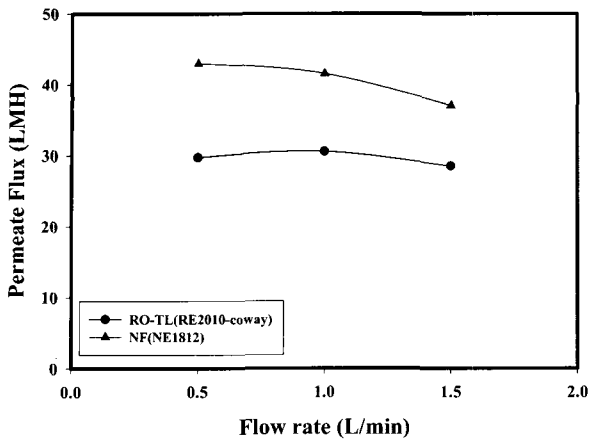


Fig. 10. Permeate fluxes of NF(NE1812), RO-TL(RE2010-coway) modules for gold plating washing water at 7 bar and 25°C.

운전 조건은 이전의 실험들과 동일하게 실시하였다. Fig. 10에는 NF막 나권형 모듈과 이전 실험에서의 RO-TL막 나권형 모듈의 공급유량에 대한 투과유속의 변화를 비교하여 나타내었는데, RO-TL막 나권형 모듈은 공급유량에 영향을 크게 받지 않았으나 NF막 나권형 모듈은 공급유량의 증가에 투과유속이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반복되는 투과실험으로 나권형 모듈이 오염되어 공급유량이 증가하더라도 투과유속이 증가하지 않는 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 투과유속이 높아 막오염 현상이 상대적으로 큰 NF막에 경우 더 심각하였다. NF막 나권형 모듈 투과 실험

에 사용한 Au수세액 및 농축액, 투과액의 AAS 분석 결과를 Table 3에 요약하였고 투과액 중 Au이온의 함량을 보면 공급유량 0.5 L/min에서 27.7 mg/L, 1.0 L/min에서 26.8 mg/L 그리고 1.5 L/min에서 26.0 mg/L이며 이는 각각 8.5, 8.5 그리고 11.3%의 Au 이온 배제율에 해당된다. 또한 투과액 중에는 Cu, Ni 이온 성분은 전혀 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 1가 이온은 투과시키고 다가 이온을 제거하는 NF막의 특성상 1가인 Au이온은 투과시키고 2가인 Cu와 Ni이온은 투과하지 못한 결과라고 판단된다[6].

(2) 산업용 모듈

위의 실험 결과에 따라 산업용 나권형 모듈을 이용하여 Au의 회수실험을 실시하였으며 실험에 사용된 모듈은 NE4040 및 RE4040TL이고, 실험방법은 Fig. 11에서와 같이 먼저 NF모듈을 투과한 투과수를 다시 RO-TL모듈에 투과시켰다. 이에 대한 AAS 분석결과와 운전조건을 Table 4에 요약하였는데 이를 살펴보면 6.23 mg/L의 Au이온을 함유한 원료액을 10 bar에서 NF모듈로 처리한 결과, 투과한 투과수에서는 5.10 mg/L의 Au이온 함량을 나타냈으나 Cu, Ni이온은 전혀 나타나지 않았다. 다음으로 Cu, Ni이온이 제거되고 Au 이온만을 함유한 NF모듈 투과수를 RO-TL모듈로 7 bar에서 처리한 투과수에서는 1.36 mg/L, 농축수에서는 9.56 mg/L의 Au이온의 함유량을 나타내었고, 이

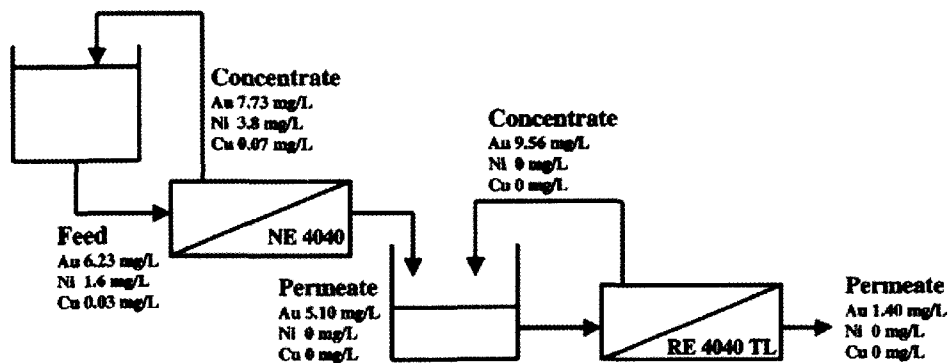


Fig. 11. Schematic flow diagram of NF(NE4040) and RO-TL(RE4040TL) industrial module test for gold plating washing water.

Table 3. Analysis of Gold Plating Washing Water at NF(NE1812) Membrane Permeation

	Feed	Permeate			Concentrate			
		0.5 (L/min)	1.0 (L/min)	1.5 (L/min)	0.5 (L/min)	1.0 (L/min)	1.5 (L/min)	
NF	Au (mg/L)	29.3	27.7	26.8	26.0	27.9	28.3	28.7
	Cu (mg/L)	0.14	0.00	0.00	0.00	0.12	0.14	0.13
	Ni (mg/L)	5.71	0.00	0.00	0.00	5.11	5.79	6.57

Table 4. Atomic Absorption Spectrometry(AAS) Analysis of NF(NE4040) and RO-TL(RE4040TL) Industrial Module Test for Gold Plating Washing Water

	Solution	Pressure (bar)	Flow rate (L/min)	Au (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)
NF	Feed		7	6.23	1.6	0.03
	Permeate	10	3	7.73	3.8	0.07
	Concentrate		4	5.10	0.0	0.00
RO-TL	Feed		8	5.10	0.0	0.00
	Permeate	7	3	9.56	0.0	0.00
	Concentrate		5	1.40	0.0	0.00

경우 Au이온의 배제율은 73.3%이었다. 따라서 Au이온을 함유한 RO-TL농축수를 무전해 도금조로 회수시켜 재활용할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국산업기술평가원 신기술실용화개발사업(과제번호:00011659)에 의하여 수행되었기에 감사드립니다. 또한 분리막시료를 제공하여 주신 (주)새한에 감사드립니다.

4. 결 론

분리막을 이용한 무전해 PCB도금공정 수세수 재활용의 가능성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) Soft etching, 촉매 및 Ni공정 수세액에 적절한 역삼투막은 RO-TL막이었으며 각 수세액 중의 Cu, Pd 및 Ni이온을 제거하고 투과수는 공정용수로 재활용할 수 있었다.
- (2) Au도금공정 수세액의 경우는 먼저 Au도금조에 악영향을 미치는 Cu, Ni이온을 나노여과막을 이용하여 제거하고 투과수 중에 함유된 유가금속인 Au를 역삼투막으로 농축 회수하여 공정수로의 재활용과 Au의 재활용이 가능함을 확인하였다.

이상의 분리막 공정을 무전해 PCB도금공정에 도입하면 중금속의 농축에 의하여 무전해 PCB도금 공정상의 폐수 및 각종 유해 폐기물의 방류를 극소화시킬 수 있다. 또한 무전해 PCB도금공정 원료비 중 상당부분을 차지하는 공정용수 및 유가금속인 Au를 재활용하여 공정용수 절감에 의한 안정적 무전해 PCB도금공정 확립과 원가절감을 이룩할 수 있다. 더 나아가서 본 연구결과를 기초로 하여 각 공정별로 보다 자세한 경제성 평가를 실시한 후 무전해 도금공정에 적용하면 PCB산업에 경쟁력을 제고시킬 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 김남일, 장시성, “무전해 도금”, 동화기술 (1996).
2. W. Byrne, “Reverse Osmosis”, Tall Oaks Publishing, USA (1995).
3. 김노원, “역삼투 분리막 표면 특성의 내오염성 상관 관계연구”, *멤브레인*, **12**, 28 (2002).
4. M. R. Wiesner, *Water Treatment Membrane Processes*, “Principles of Rejection in Pressure Driven Membrane Processes”, eds. J. Mallevalle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner, 5.1-5.16, McGraw-Hill, USA (1996).
5. M. R. Wiesner, P. Aptel, *Water Treatment Membrane Processes*, “Mass Transport and Permeate Flux and Fouling in Pressure Driven Processes”, eds. J. Mallevalle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner, 4.1-4.28, McGraw-Hill, USA (1996).
6. J. S. Taylor, E. P. Jacobs. *Water Treatment Membrane Processes*, “Reverse Osmosis and Nanofiltration.” eds. J. Mallevalle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner, 9.1-9.68, McGraw-Hill, USA (1996).