

나노여과에 의한 중금속 함유 산성 폐에칭액의 재생(II) : 구리이온을 함유한 PCB 폐에칭액의 Dead-end 나노여과

남 상 원 · 장 경 선* · 염 경 호†

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)에스씨티 기술연구소
(2013년 2월 19일 접수, 2013년 2월 25일 수정, 2013년 2월 26일 채택)

Recycling of Acidic Etching Waste Solution Containing Heavy Metals by Nanofiltration (II) : Dead-end Nanofiltration of PCB Etching Waste Solution Containing Copper Ion

Sang-Won Nam, Kyung-Sun Jang*, and Kyung-Ho Youm†

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

*Research & Development Center of SCT Co. Ltd., Chungbuk 368-813, Korea

(Received February 19, 2013, Revised February 25, 2013, Accepted February 26, 2013)

요 약: 본 연구는 인쇄회로기판(PCB) 제조 시 에칭공정에서 발생하는 구리이온(Cu^{+2})을 고농도로 함유한 황산 폐에칭액을 NF 막분리법을 사용하여 에칭액 회수와 구리이온 처리를 효율적으로 수행하기 위한 NF 막여과 공정의 운전 조건을 설정하기 위한 기본 자료를 확보하는데 있다. 이를 위해 미국 Koch사의 SelRO MPS-34 4040 NF 막을 대상으로 구리이온을 고농도(5~25 g/L)로 함유한 모의 황산 폐에칭액의 회분식(dead-end) 나노여과 실험을 수행하여 투과 플럭스와 구리이온의 총괄 배제도를 측정하였다. 이 결과 황산용액에의 막 보관기간이 길수록, 황산용액의 pH가 낮을수록 황산에 의한 NF 막의 손상이 더 크게 발생하여 순수 투과 플럭스가 증가하였다. 황산 폐에칭액의 투과 플럭스는 황산용액 내 구리이온의 농도가 증가할수록 막 표면에의 구리이온 농축(농도분극)의 증가에 따라 감소하였으며, 구리이온의 배제도는 구리이온의 농도가 높을수록, pH가 낮을수록, 황산용액 내의 막 보관기간이 길수록 낮아져 초기 37%에서 최소 15% 수준으로까지 감소하였다.

Abstract: In this study the nanofiltration (NF) membrane treatment of a sulfuric acid waste solutions containing copper ion (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 dead-end membrane filtration laboratory system. The pure water flux was increased with the increasing storage time in sulfuric acid solution and lowering pH of acid solution because of the enhancement of NF membrane damage by sulfuric acid. The permeate flux of acid solution was decreased with the increasing copper ion concentration. Total rejection of copper ion was decreased with the increasing storage time in sulfuric acid solution and copper ion concentration, and lowering the pH of acid solution. The total rejection of copper ion was decreased from initial 37% to 15% minimum value.

Keywords: nanofiltration, acidic etching solution, recycling of etching solution, separation of copper ion

1. 서 론

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

에서 metal finishing 마무리 단계에 질산, 염산, 황산 등을 사용한 금속의 산세정 과정에서 다량 방출되며, 최근 전자 및 반도체 산업의 급속한 성장에 따라 각종 전자부품 소재의 에칭단계에서 산에 의한 에칭 또는 에칭된 부품 소재의 세정과정에서 중금속을 함유한 산성

† 교신저자(e-mail: khyoum@cbnu.ac.kr)

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 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 강산의 용해로 인해 유발되는 2차 오염으로 에칭액으로의 재활용이 곤란할 수 있다. 산 폐에칭액의 재활용 처리에 전기투석(electro-dialysis; ED)법의 적용도 고려해 볼 수 있다. 도금폐수 처리에 활용되고 있는 ED법은 이온교환막을 사용한 중금속 제거기술로서 화학약품의 추가 없이 양이온(중금속)과 음이온(산)의 막을 통한 확산과 정으로 산화수가 가능하기 때문에 전자 및 반도체 산업 폐에칭액의 재활용 기술로 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 2가지 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 분리특성을 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[8-10]. 일반적으로 NF 막의 활성층(능동층, active layer)은 폴리아미드로 이루어져 있고 막표면은 중성 및 알칼리 조건에서 음전하를 띠게 되며, 산성 조건에서는 양전하를 띠게 되는데 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. Cu^{+2} , 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 활용과 적용이 가능하다. 국내의 경우 산성 용액의 수처리에 막분리법을 적용한 사례는 Choi 등[11]이 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 중금속 함유 산성 폐에칭액의 처리에 NF 막분리법을 적용하여 에칭액 회수와 중금속 제거의 활용 가능성을 검토하였다. 이를 위해 전보(前報)의 연구[12]에서 산성 폐에칭액의 처리에 가장 적합한 것으로 평가된 Koch Co.의 SeIRO MPS-34 4040 NF 막을 대상으로 인쇄회로기판(PCB) 제조공정에서 배출되는 Cu^{+2} 중금속을 함유한 황산 폐에칭액의 회분식(dead-end) 막여과 실험을 실험실 규모의 막여과 시스템에서 수행하여 PCB 폐에칭액의 처리 효과를 검토하였다.

Table 1. NF Membrane Module Using for the Treatment of PCB Sulfuric Acid Etching Waste Solution

Module model	Flux	Rejection (%)	Max. Operating pressure (psi)	pH range
Koch Co. SelRO MPS-34 4040 4 inch × 40 inch	2,100 GPD* at 100 psi	35 (NaCl)	510	0 ~ 14

*GPD = gallon per day

Table 2. Typical Chemical Composition of the PCB Sulfuric Acid Etching Waste Solution in A Electric Company

Component	Cu	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

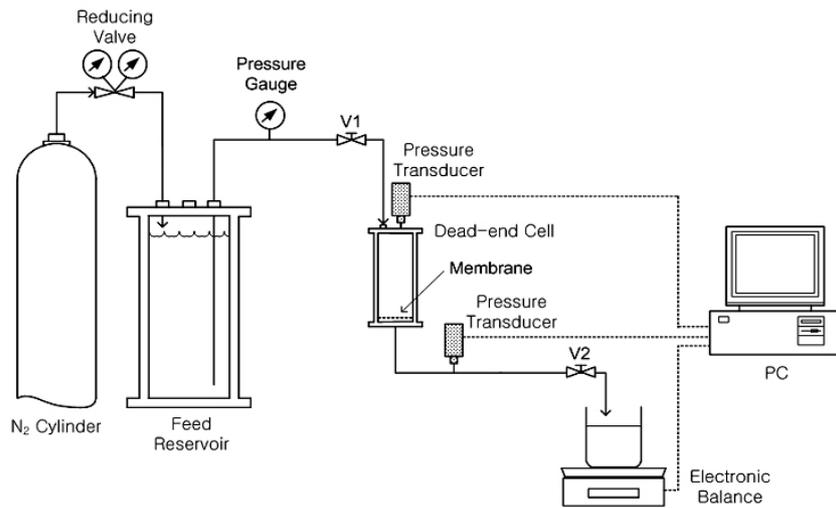


Fig. 1. Set-up for daed-end NF membrane filtration system.

2. 실험

2.1. 실험재료

인쇄회로기판(PCB) 제조공정에서 배출되는 구리(Cu²⁺) 이온이 함유된 황산 폐에칭액의 처리에 사용된 NF 막으로는 전보(前報)의 연구[12]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⁺/Q⁺ 장치(미국, Millipore Co.)

로부터 얻어진 초순수에 황산(한국, Samchun Co.)을 혼합하여 pH 0.5~3의 황산 수용액을 제조한 후 여기에 구리황산염(황산구리; CuSO₄, Junsei Co., 일본)을 첨가하여 Cu²⁺ 양이온을 5~25 g/L의 고농도로 함유시켰다.

2.2. 실험장치

구리이온이 함유된 황산 폐에칭액의 처리에 사용된 회분식(dead-end) NF 막여과 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. NF 막여과 실험장치의 가동 시 구동력인 압력차는 용액 저장조(용량 20 L) 상단에 압축질소를 가하여 조절하였으며, 투과 셀(dead-end cell, SUS 316 재질로 자체제작, 유효 막면적 83.8 cm²)의 용액 도입부와 투과부에 각각 압력 전달계(pressure transducer; Model CB 1020, 독일 Labom Co.)를 설치하여 도입부와 투과부의 압력을 PC에 실시간으로 기록하여 구동력인 압력

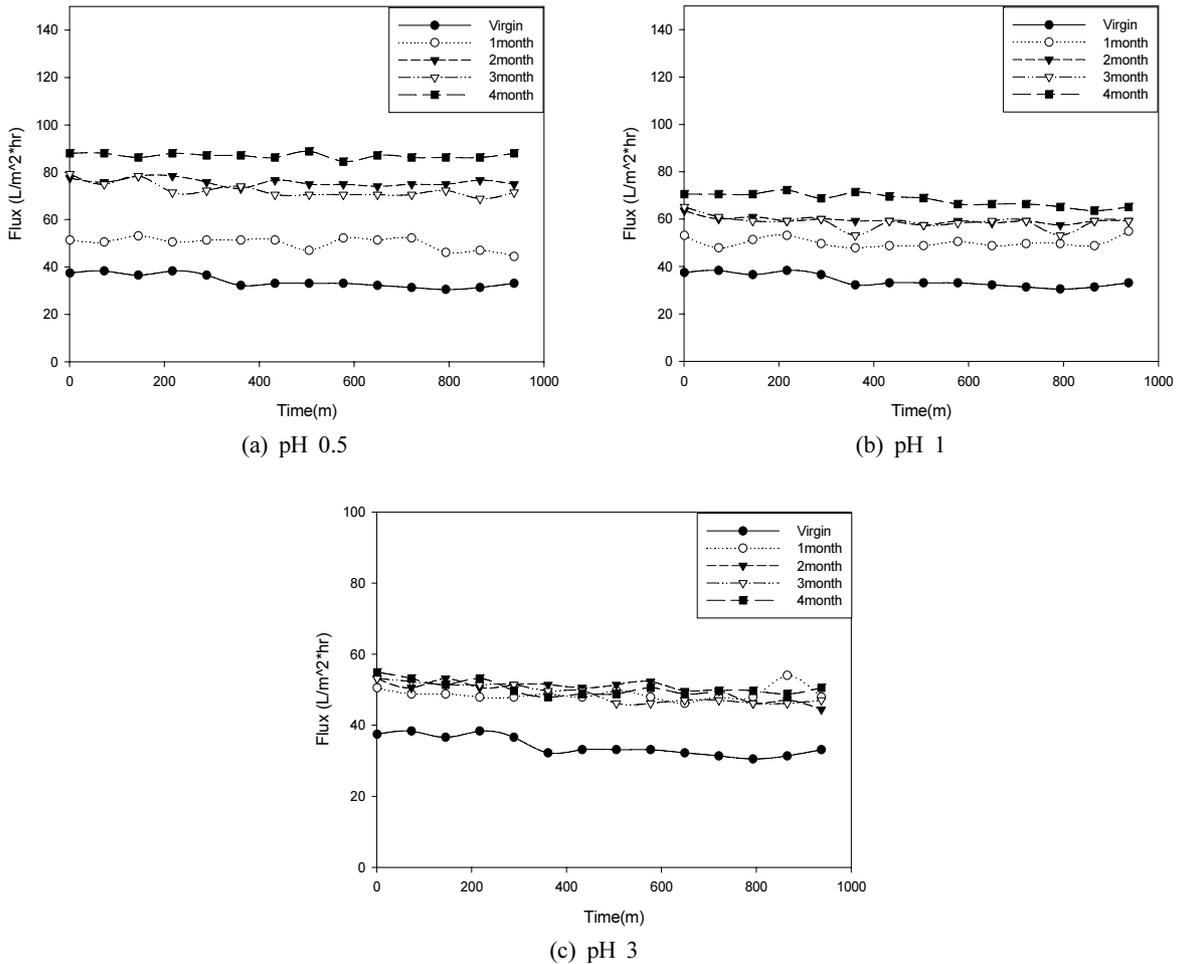


Fig. 2. Flux-time trends of pure water with change of the storage time and pH in H₂SO₄ solution (Dead-end NF filtration at ΔP = 20 bar).

차를 측정하였다. 막투과량은 전자저울(Model FX-3000, 일본 AND Co.)을 사용하여 PC에 실시간으로 시간에 따른 투과 액량의 질량 변화를 기록하여 측정하였다.

2.3. 실험방법

SelRO MPS-34 4040 나권형 막모듈로부터 해체시켜 얻어진 NF 막의 순수 투과 플럭스(pure water flux)를 측정하였으며, 또한 해체시켜 얻어진 막을 A4 용지 크기로 절단하여 pH 0.5, pH 1 및 pH 3을 유지하고 있는 각각의 황산용액에 잠기게 한 후 밀폐된 상태에서 보관하였다. NF 막을 강한 황산용액에 보관한 이유는 강산에 의한 NF 막의 손상에 따른 막성능 변화를 측정하기 위해서이다. pH 0.5, pH 1 및 pH 3의 각 황산용액의 NF 막 보관기간은 최대 4개월을 유지하였으며, 각각의 황산용액에 보관된 NF 막은 보관 시의 pH와 동일한 pH

를 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 꺼내 보관된 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 5~25 g/L 농도로 구리(Cu⁺²) 양이온이 함유되어 있는 모의 황산 폐에칭액을 대상으로 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.

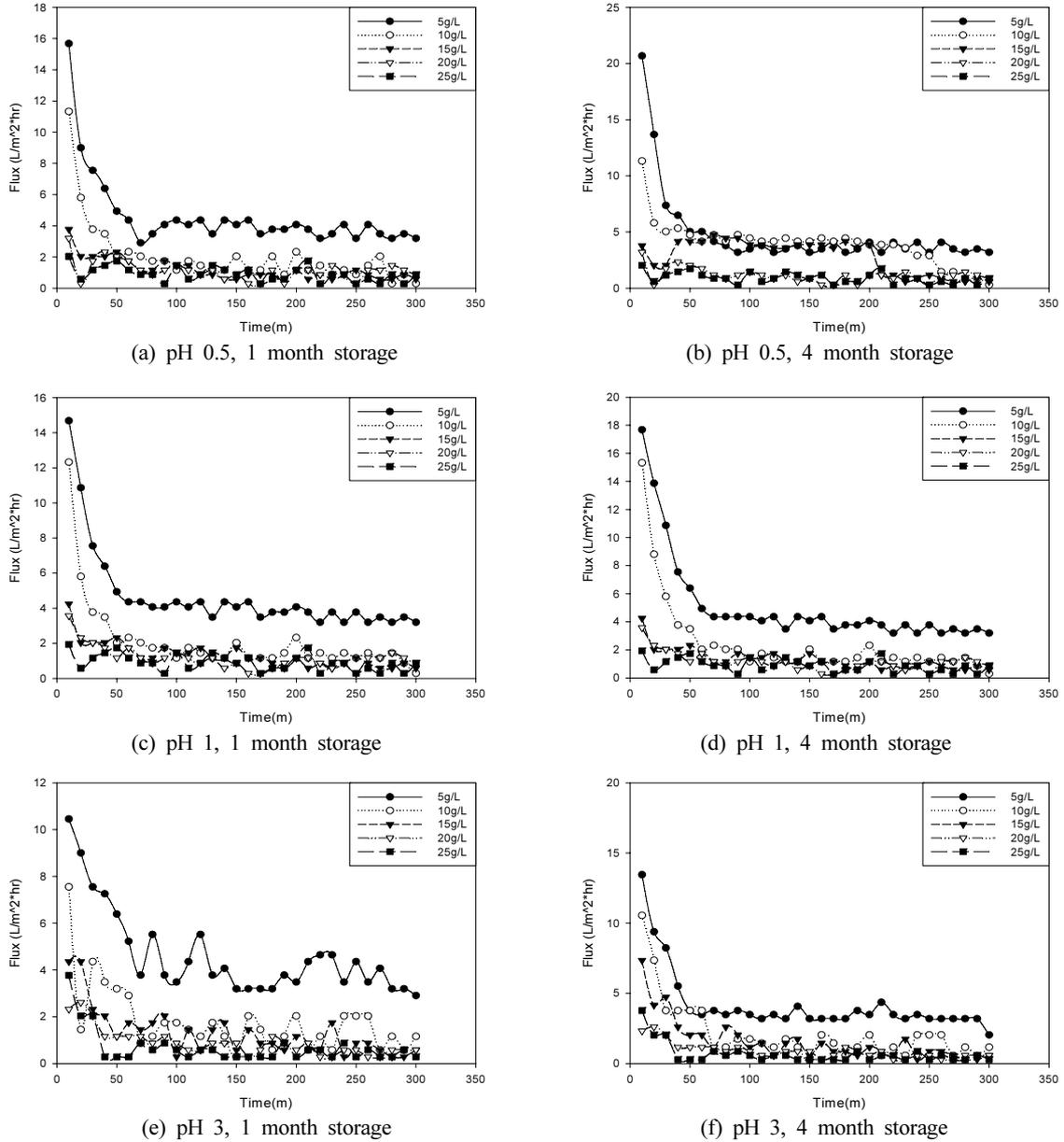


Fig. 3. Flux-time trends of etching waste solution with change of the storage time, pH and Cu concentration in H₂SO₄ solution (Dead-end NF filtration at ΔP = 20 bar).

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 투과 플럭스

SelRO MPS-34 4040 막을 pH 0.5, pH 1 및 pH 3의 황산용액 내에 각각 0개월(virgin 막), 1개월, 2개월, 3개월 및 4개월 보관한 후 꺼내어 순수 투과 플럭스(pure water flux)를 20 bar의 압력차 하에서 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과 황산용액에 보관된

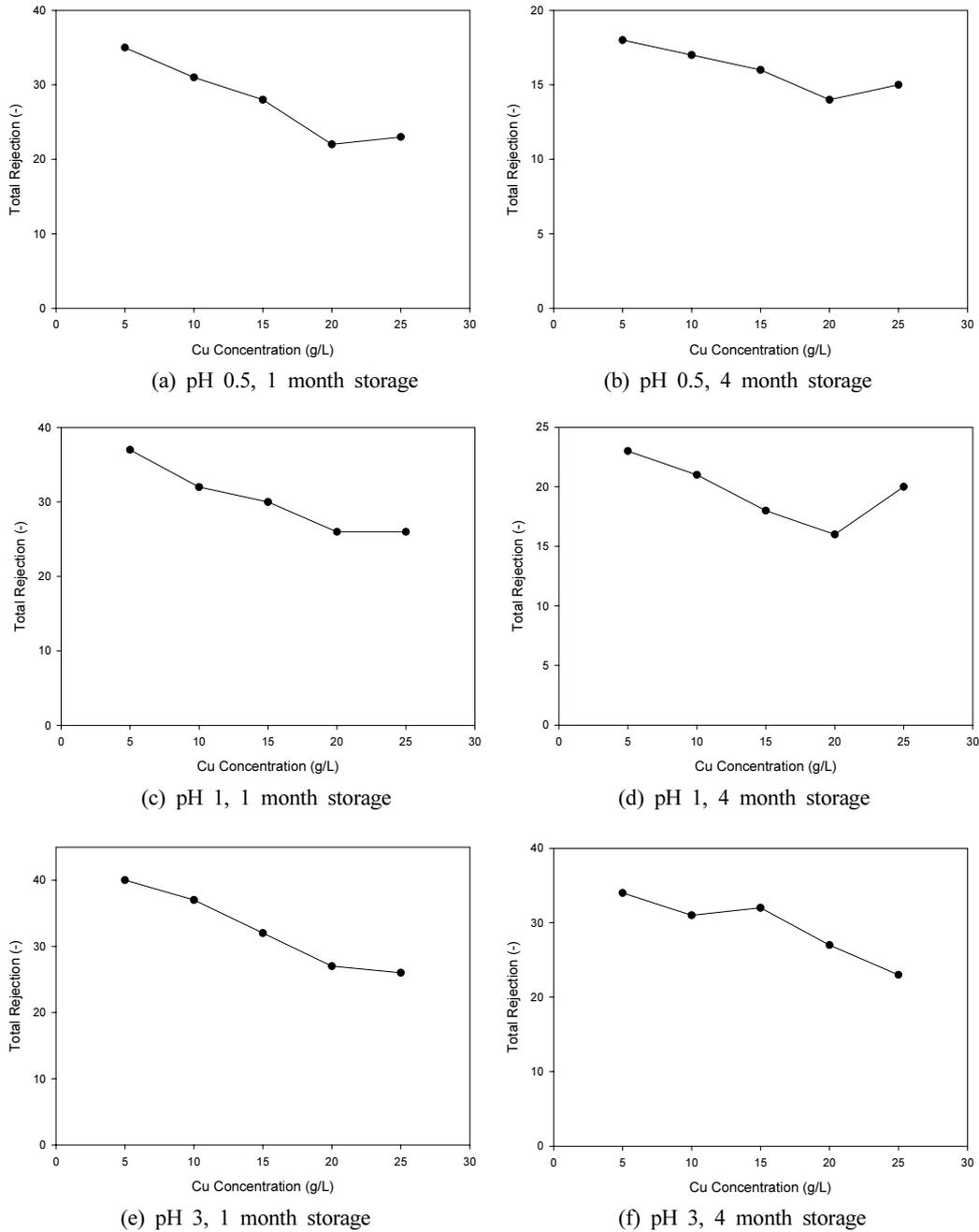


Fig. 4. Total rejection of copper ion with change of the storage time, pH and Cu concentration in H₂SO₄ solution (Dead-end NF filtration at $\Delta P = 20$ bar).

NF 막의 순수 투과 플럭스는 virgin한 NF 막의 순수 투과 플럭스 값인 약 35 L/m²·hr (LMH)에 비교하여 다소 경향성이 없는 경우가 있기는 하나 전체적으로는 NF 막을 보관한 황산용액의 pH가 낮을수록, 보관 기간이 길수록 순수 투과 플럭스가 증가하는 경향성을 나타내었다. 4개월 보관 후 pH 3에서의 순수 투과 플럭스는

virgin한 막의 순수 투과 플럭스에 비해 1.6배, pH 1에서는 2배, pH 0.5에서는 2.5배가 증가하였다. 이는 비록 SeIRO MPS-34 4040 막이 내산성 용도의 막모듈로 상품화되었으나 전보(前報)의 연구[12]에서 막 표면의 SEM 측정을 통해 관찰한 것과 같이 산 용액에의 보관기간이 길수록, 보관액의 pH가 낮을수록 NF 막의 표면 상태가

초기의 막(virgin 막) 보다 느슨(bulky)해지는 형태의 막 손상이 심해지기 때문으로 생각된다.

각각 pH 0.5, pH 1 및 pH 3을 유지하고 있는 황산용액 내에 1개월 및 4개월간 보관한 후 꺼내어 보관 용액과 동일한 pH를 유지하고 있는 구리이온의 농도가 다른 황산 모의 폐에칭액을 대상으로 압력차 20 bar 이하에서 측정된 투과 플럭스를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 SelRO MPS-34 4040 막의 황산 폐에칭액 투과 플럭스는 황산용액 내 구리이온의 농도가 증가할수록 감소하였는데, 이는 구리이온의 농도가 증가함에 따라 막 표면의 구리이온의 농축(농도분극)이 증가하기 때문으로 생각된다[13,14]. 또한 막여과 실험 시작 후 50분 이내에서의 투과 플럭스는 낮은 pH의 황산용액에 보관된 NF 막 및 황산용액에 보관기간이 길었던 NF 막의 경우에 더 컸으나, 100분 이후에서의 투과 플럭스는 막 보관 기간과 황산용액의 pH에 따른 유의할 수준으로는 변화가 없었다.

3.2. 구리이온의 제거율

황산 폐에칭액의 pH, 구리이온 농도 및 보관 기간에 따른 SelRO MPS-34 4040 NF 막에 의한 구리이온의 총괄 배제도(제거율) 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 구리이온의 배제도는 황산용액 내의 구리이온 농도가 높을수록, 황산용액의 pH가 낮을수록, 황산용액 내의 NF 막 보관 기간이 길수록 감소하는 경향성을 나타내었다. pH 3의 황산용액에서 1개월 보관된 NF 막을 사용하여 구리이온 농도가 5 g/L인 모의 폐에칭액을 처리한 경우의 구리이온 배제도는 37%이었다. 그러나 pH 0.5의 황산용액에서 4개월 보관된 NF 막을 사용하여 구리이온 농도가 20~25 g/L인 모의 폐에칭액을 처리한 경우의 구리이온 배제도는 15%로 낮아졌다.

본 연구의 구리이온 배제도 15~37%는 전보(前報)의 연구[12]에서 본 연구와 동일한 NF 막을 사용하여 납(Pb^{+2})이온을 함유한 질산 폐에칭액의 막여과에서 얻은 납이온 배제도 65~85% 보다 상당히 낮은 값이다. 전보의 연구 결과는 납이온이 500 ppm의 저농도로 함유된 질산 폐에칭액의 처리에 대한 결과로서 막 보관액인 질산용액의 pH와 보관 기간에 따른 어느 정도의 막 손상에도 불구하고 Donnan 효과때문에 Pb^{+2} 이온의 배제도가 65~85%의 상대적으로 높은 값을 나타낸 것이다. 그러나 구리이온이 5~25 g/L의 고농도로 함유된 본 연구에서 배제도가 15~37%의 낮은 값을 나타낸 것은

NF 막의 Donnan 효과가 지배하기 보다는, 구리이온이 고농도로 함유한 폐에칭액을 대상으로 한 막여과이므로 농도분극에 따른 막 표면에서의 구리 이온량의 급격한 증가로 인해 막을 통한 구리이온의 투과가 증가하기 때문으로 생각된다.

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 낮아야 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. 따라서 구리이온의 배제도를 65% 이상의 값으로 높이기 위해서는 막모듈 내 용액의 교반과 cross-flow 흐름(난류흐름) 도입 등의 방법을 사용하여 농도분극을 저감시키는 대책 또는 다단 NF 막여과 공정의 사용 등이 필요하며, 이는 후속 연구에서 수행될 예정이다.

4. 결 론

SelRO MPS-34 4040 내산성 NF 막을 대상으로 구리이온을 5~25 g/L의 고농도로 함유한 인쇄회로기판(PCB) 제조공정에서 배출되는 황산 폐에칭액의 모의 용액에 대한 회분식 NF 막여과 실험을 수행하여 투과 플럭스와 구리이온 배제도(제거율) 변화를 황산용액의 pH와 황산용액에의 NF 막 보관 기간 변화에 따라 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 황산용액에의 막 보관 기간이 길수록, 황산용액의 pH가 낮을수록 황산에 의한 SelRO MPS-34 4040 NF 막의 손상이 더 크게 발생함에 따라 순수 투과 플러그가 증가하여 virgin한 막의 순수 투과 플럭스에 비해 최대 2.5배까지 증가하였다.

2) 황산 폐에칭액의 투과 플럭스는 황산용액 내 구리이온의 농도가 증가할수록 막 표면의 구리이온 농축(농도분극)의 증가에 따라 감소하였으며, 구리이온의 배제도는 구리이온의 농도가 높을수록, pH가 낮을수록, 황산용액 내의 막 보관 기간이 길수록 낮아져 초기 37%에서 최소 15% 수준으로까지 감소하였다. NF 막에 의한 구리이온 배제도를 높이기 위해서는 막모듈에의 cross-flow 흐름(난류흐름) 유발 등을 통해 농도분극을 감소시키기 위한 방법 또는 다단 NF 막여과 공정의 적용

등이 요구된다.

감 사

본 연구는 한국생산기술연구원의 2008년도 에너지 및 자원순환기술개발 보급사업(과제번호 : 2008-K011-00)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Patterson, "Industrial waste reduction", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1032 (1989).
2. N. Meunier, J. Laroulandie, J. F. Blais, and R. D. Tyagi, "Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions", *Bioresource Technol.*, **90**, 255 (2003).
3. J. Wisniewski and S. Suder, "Water recovery from etching effluents for the purpose of rinsing stainless steel", *Desalination*, **101**, 245 (1995).
4. T. Mohammadi, A. Razmi, and M. Sadrzadeh, "Effect of operating parameters on Pb⁺² separation from wastewater using electrodialysis", *Desalination*, **167**, 379 (2004).
5. K. H. Lee, "Design and application of membrane separation processes", *Membrane Journal*, **3**(2), 14 (1993).
6. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", 2nd Ed., *Kluwer Academic Publishers* (1996).
7. R. W. Baker, "Membrane technology and applications", 2nd Ed., *John Wiley & Sons* (2004).
8. A. E. Childress and M. Elimelech, "Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **199**, 253 (1996).
9. A. E. Yaroshcuk, "Rejection mechanisms of NF membranes", *Membrane Technol.*, **100**, 9 (1998).
10. J. Tanninen, S. Platt, A. Weis, and M. Nyström, "Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions", *J. Membr. Sci.*, **240**, 11 (2004).
11. C. M. Choi, Y. H. Choi, J. H. Lee, H. J. Kim, N. J. Kim, B. J. Park, Y. K. Joo, J. S. Kang, and Y. K. Paik, "A Study on the fouling of ultrafiltration membranes used in the treatment of an acidic solution in a circular cross-flow filtration bench", *Membrane Journal*, **19**(3), 252 (2009).
12. H. S. Shin, C. D. Jin, and K. H. Youm, "Recycling of acid etching waste solution containing heavy metals by nanofiltration (I) : Evaluation of acid stability of commercial nanofiltration membranes", *Membrane Journal*, **19**(4), 317 (2009).
13. A. G. Fane, Seminar Materials on "Fouling in pressure-driven membrane processes", July 4~5, Lappeenranta University of Technology, Finland (1994).
14. I. H. Kim, E. H. Ji, J. W. Rhim, and S. I. Cheong, "Studies on the fouling reduction through the coating of poly (vinyl alcohol) on polyamide reverse osmosis membrane surfaces", *Membrane Journal*, **22**(4), 272 (2012).