

철 샘플에 따른 구리 함유 폐에칭액의 시멘테이션 반응에 대한 연구

김보람, 장대환, 김대원*

고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

(2021년 8월 20일 접수; 2021년 9월 7일 수정본 접수; 2021년 9월 7일 채택)

A Study on the Cementation Reaction of Copper-containing Waste Etching Solution to the Shape of Iron Samples

Bo-Ram Kim, Dae-Hwan Jang, and Dae-Weon Kim*

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)
175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, Republic of Korea

(Received for review August 20, 2021; Revision received September 7, 2021; Accepted September 7, 2021)

요 약

COF (Chip on film)용 폐에칭용액 내 구리가 약 3.5% 함유되어 있으며, 철 시편을 사용한 시멘테이션을 통해 구리를 회수하고자 하였다. 철 시편 3종류(플레이트, 칩, 분말)에 따른 시멘테이션 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 구리의 회수율을 높이 고자 구리에 대한 철의 몰 비를 변수로 하였다. 반응 전·후 용액 내 시간에 따른 구리 농도의 변화를 확인하였으며, 몰 비를 증가시킬수록 초기 용액 내 구리 함량이 급격히 줄어드는 경향이 나타났다. 상온에서 1시간의 시멘테이션 반응 후 철 시편의 비 표면적 값이 큰 플레이트, 칩, 분말 순으로 구리의 회수율이 증가하였다. 회수된 분말은 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD), 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDM) 분석을 통해 결정상과 결정 형태를 확인하였으며, 철 분말의 경우에는 회수된 구리 분말에 미반응된 철 성분이 혼재하였다. 구리에 대한 철의 몰 비 4의 조건으로 철 칩을 사용하였을 때, 구리 회수율 약 98.4%로 최적 조건으로 달성하였다.

주제어 : 에칭폐액, 철 시편, 구리 회수, 시멘테이션

Abstract : The waste etching solution for chip on film (COF) contained about 3.5% copper, and it was recovered through cementation using iron samples. The effect of cementation with plate, chip, and powder iron samples was investigated. The molar ratio (m/r) of iron to copper was used as a variable in order to increase the recovery rate of copper. As the molar ratio increased, the copper content in the solution rapidly decreased at the beginning of the cementation reaction. Before and after the reaction, the copper content of the solution was determined by Inductively Coupled Plasma (ICP) using copper concentration according to time. After cementation at room temperature for 1 hour, the recovery rate of copper had increased the most in the iron powder sample, having the largest specific surface area of the samples, followed by the chip and plate samples. The recovered copper powder was characterized for its crystalline phase, morphology, and elemental composition by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively. Copper and unreacted iron were present together in the iron powder samples. The optimum condition for recovering copper was obtained using iron chips with a molar ratio of iron to copper of 4 giving a recovery rate of about 98.4%.

Keywords : Waste etching solution, Iron samples, Copper recovery, Cementation

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@iae.re.kr; Tel: +82-31-330-7458; Fax: +82-31-330-7116

doi: 10.7464/ksct.2021.27.3.240 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

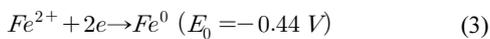
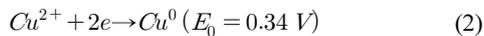
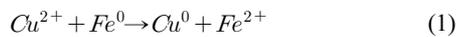
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

디스플레이 산업의 발전과 더불어 COF (Chip on Flexible (Film) Printed Circuit)의 경우 국내 기업이 세계 시장의 60%를 차지하는 수출효과가 큰 아이템으로 그 수요량이 점점 증가하고 있다. 이에 따라 습식에칭공정에 사용되는 에칭액은 사용 후 폐액으로 반출하게 된다. 폐액과 같은 산업폐기물의 발생은 필수불가결한 부분으로 처리의 중요성이 부각되고 있으며, 국내외 환경규제가 보다 강화되면서 유가 자원의 회수 및 분리하는 청정기술에 대한 기술 연구가 많이 요구되고 있는 실정이다[1-4]. 본 연구와 관련 있는 일반적인 산업 폐액 중 하나인 구리 에칭폐액의 위탁 처리비용은 약 10,000원/톤으로 재활용 시 폐액 처리로 원가절감과 동시에 구리와 같은 중금속의 함유량에 따라 자원 부족인 우리나라에서는 자원 확보로 이익을 얻을 수 있다[5].

구리를 다량 포함하고 있는 폐에칭용액에서 구리를 회수하고자 하는 연구는 많은 연구자들에 의하여 수행되었다[6-8]. 예를 들면, Lee et al. [9]은 인쇄회로기판 폐에칭액에 구리 분말을 투입하여 염화구리분말을 얻어 수산화나트륨 용액과 반응시켜 산화제1동 분말 형태로 최종적으로 회수하였다. Stefanowics et al. [10]은 구리 함유 황산염 기반의 전기도금 폐액 및 질산폐액으로부터 철 스크랩을 이용한 시멘테이션에 의해 구리 회수율 99% 달성하였다고 보고하였다. Nam et al. [11]은 구리 이온을 고농도로 함유한 황산 폐에칭액을 NF분리막을 사용하여 에칭액 및 구리이온을 회수하는 연구를 하였다. Eltaweel et al. [12]은 철 로드를 사용하여 시멘테이션하여 동폐액으로부터 구리회수에 대한 반응속도에 대한 연구를 실시하였다.

철을 사용하여 구리를 함유한 폐에칭용액의 시멘테이션 반응은 비교적 단순한 공정으로 구리와 철의 전위차로 구리 이온이 금속 상태로 환원되고, 철 금속은 이온화된다. 구리와 철에 대한 금속치환 반응으로 Equation (1)과 같이 간단하게 표시할 수 있다. 구리와 철의 표준 환원 전위는 각각 0.34 V 및 -0.74 V로 두 금속의 전위차로 인하여 쉽게 금속을 환원시킬 수 있다.



본 연구에서는 기존 연구와는 달리 구리를 회수하기 위한 시멘테이션의 반응제로 여러 종류의 철 시편을 이용하여 그 차이점을 보고자 하였다. 즉, 구리를 함유하고 있는 염산계 폐에칭용액으로부터 시멘테이션을 통해 구리를 회수하며, 반응에 사용되는 철의 형태 및 농도에 따라 구리 회수율에 대해 평가하고자 하였으며, 회수된 구리의 형태 및 형상을 분석하였다.

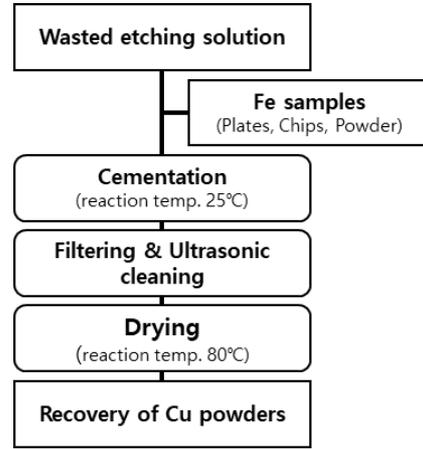


Figure 1. Experimental procedure for cementation of waste etching solution for copper recovery.

2. 실험 방법

사용된 에칭폐액은 에칭공정 후 구리가 약 3.5% 함유된 염산계 폐액을 이용하였으며, 구리를 회수하기 위하여 시멘테이션 반응제로 3종의 철 시편을 이용하였다. 3종의 철 시편은 플레이트(30 × 30 × 1 mm), 칩(3 × 3 × 1 mm) 그리고 철 분말(Kanto, D₅₀ = 117.2 μm)을 사용하였다. 구리 회수를 위하여 시멘테이션 반응의 가장 핵심 요소라 생각되는 철 시편의 표면적을 분석하고자 하였으며, 철 칩 및 분말 샘플은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 통해 물리적 흡착 분석 장비(Trixtar II, Micromeritics)로 비표면적을 분석하였다. 플레이트의 경우 BET 셀 크기로 인해 측정이 불가하여 겉면적 및 무게를 측정하여 비표면적을 산출하였다. 반응은 600 mL 비이커에 교반기를 사용하여 교반속도 500 rpm으로 일정하게 유지하였다. 반응 온도는 상온에서 진행하였으며, 철 시편은 폐에칭용액 내 구리 함량 기준 몰 비(molar ratio, m/r) 1~8배로 계산하여 투입하였다.

시멘테이션은 철 시편을 투입함과 동시에 교반을 시작하였으며, 일정시간마다 시료를 채취하여 용액 내 금속성분의 농도를 유도결합플라즈마분광기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP, 4200 MP-AES, Agilent Tech.)로 측정하였다. 시멘테이션 후 고액 분리하여 30 min 초음파 세척을 통해 회수된 구리분말과 미반응된 철 시편을 분리 및 회수하였으며, 본 실험의 공정 흐름도는 Figure 1에 나타내었다. 최종적으로 회수된 구리 분말은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Mira3, TESCAN)과, X-선 회절분석법(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu)을 통해 석출물의 형상 및 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

폐에칭용액으로부터 구리를 회수하기 위해 시멘테이션에 사용된 3종의 철 샘플의 순도는 약 97%로 XRF 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 각각 철 샘플의 표면 형상 및 결정상을 확인한 SEM 및 XRD 분석한

Table 1. Chemical composition of iron samples (%)

| | Fe | Mn | Al | Si | Cr | Ni | Cu | Ca | P |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Plate & Chip | 97.93 | 0.22 | 0.17 | 0.09 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| Powder | 97.07 | 0.76 | 0.23 | 1.50 | 0.12 | 0.04 | 0.26 | 0.02 | 0.11 |

Table 2. Specific surface area in iron samples

| | Plates | Chips | Powder |
|--|---------|---------|---------|
| Specific surface area ($m^2 g^{-1}$) | 0.00028 | 0.00640 | 0.56400 |

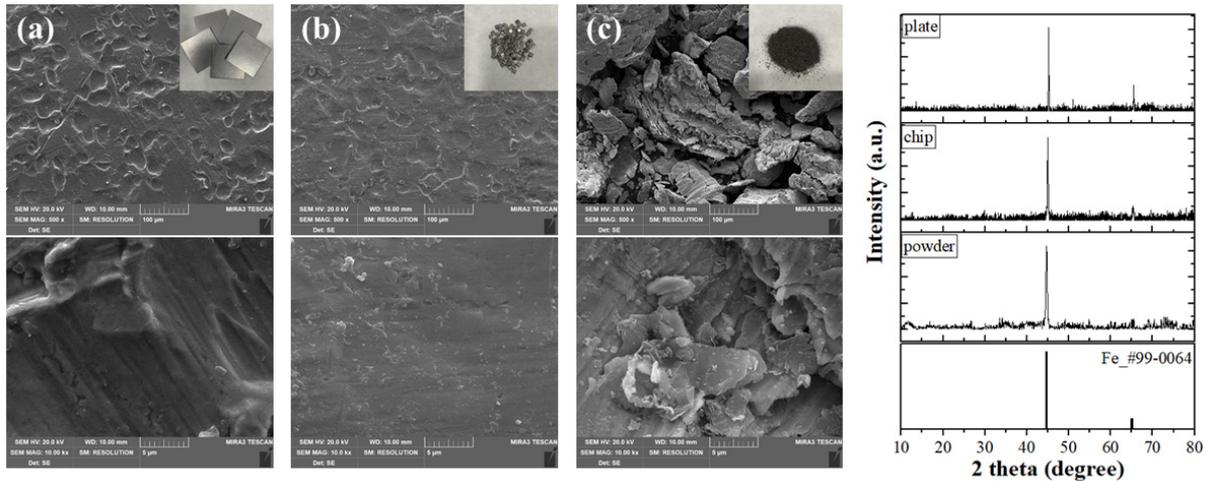


Figure 2. FE-SEM images and XRD patterns of iron samples; (a) Plates, (b) Chips, (C) Powder.

결과를 Figure 2에 나타내었다. SEM 이미지에서 플레이트 및 칩 샘플의 표면은 대체적으로 균질한 반면, 분말의 형상은 무정형의 형상이었다. 또한 3종의 샘플은 XRD 분석결과 결정성의 철(JCPDS #99-0064)로서 그 외의 불순물에 의한 피크는 발견되지 않았다.

시멘테이션은 전위차에 의한 금속 표면반응으로, 철 샘플의 비표면적 차이에 따라 구리 회수율 영향이 발생하므로, 3종의 철 샘플인 플레이트, 칩, 분말의 비표면적 값을 Table 2에 나타내었다. 비표면적을 분석한 결과, 철 분말 $0.5640 m^2 g^{-1}$ 으로 상대적으로 비표면적 값이 칩에 비하여 약 88배 그리고 플레이트에 비하여 약 2,000배로 현저히 높은 것을 확인하였다. 칩의 경우에는 플레이트의 경우와 같이 표면적을 계산하여 단위 무게로 계산한 경우에는 $0.00044 m^2 g^{-1}$ 으로 나왔는데 단순 계산한 값이 실질적으로 분석된 값보다 낮은 값으로 확인된다. 이는 SEM 이미지에서 확인되는 요철 및 미세 기공에 대한 영향까지 질소 가스를 흡착시켜 비표면적을 분석하기에 값에서 차이가 나타난 걸로 사료된다.

3종의 철 샘플을 이용한 시멘테이션 반응은 폐에칭용액 내 구리 함량 대비 철 샘플 몰 비(m/r)를 조절하여 구리를 회수하였다. 구리회수를 위한 시멘테이션 반응에 사용되는 철 플레이트는 구리에 대한 철의 몰 비를 각각 1, 4 그리고 8의 조건으로, 칩 샘플은 몰 비 1과 4의 조건으로 그리고 철 분말의 경우에는 몰 비 1과 2 조건으로 실험하였다.

Table 3은 폐에칭용액 내 구리와 3종의 철 시편과의 시멘테

이션 반응 후 고액분리를 통하여 구리를 회수한 여액에서 남아 있는 구리의 함량을 ICP를 이용하여 얻은 분석결과이다. 그리고 Figure 3은 여액에 남아 있는 구리 함량 분석을 통하여 구리 회수율을 나타낸 결과이다.

구리에 대한 철의 몰 비 1의 조건(m/r = 1)에서 실온으로 철 플레이트로 60 min 동안 시멘테이션 하였을 때, 구리 회수율은 약 18.7%이고, 철 칩의 경우에는 약 25.2%, 그리고 철 분말의 경우에는 약 67.6%을 얻었다. 최대한 구리를 회수하기 위해 시멘테이션 반응에 이용되는 철 시편의 양을 증가시켜 실험을 한 결과, 철 플레이트를 이용한 경우 몰 비 8까지 증가시켜도 1 h 반응하였음에도 불구하고 구리는 약 26.6%의 회수율로 그 효과는 약 142% 정도 증가하였다. 그러나 철 칩을 사용할 경우 몰 비를 1에서 4로 증가시키기에 따라 용액 내 남아있는 구리농도는 약 10,282 ppm에서 223 ppm까지 감소하였고, 회수율은 약 98.4%로 몰 비 1 대비 약 390% 증가하였다. 한편 비표면적이 가장 높은 분말의 경우, 구리에 대한 철의 몰 비 2의 조건에서 약 97.9%의 회수율을 얻을 수 있었다. 90% 이상의 구리를 회수하기 위하여 철 시편 형상에 대한 효과를 분석하여 보면, 철 플레이트의 경우에는 달성할 수 없었으며, 철 칩의 경우에는 몰 비 4의 조건에서 40 min 정도의 반응시간이 필요하였으며, 철 분말의 경우에는 몰 비 2의 조건에서 25 min 정도의 반응시간이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

시멘테이션이 진행되는 시간에 따라 용액 내 구리 농도 변화를 Figure 4에 나타내었다. 여기서 C₀는 반응 초기 용액 내 구

Table 3. Values of copper (ppm) according to iron sample types and molar ratio of Fe to Cu

| | | Plate m/r 1 | Plate m/r 4 | Plate m/r 8 | Chip m/r 1 | Chip m/r 4 | Powder m/r 1 | Powder m/r 2 |
|---------------|----|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| Time (min) | 0 | 13,742 | | | | | | |
| | 5 | 13,443 | 12,224 | 12,166 | 13,612 | 13,293 | 11,700 | 11,091 |
| | 10 | 13,180 | 11,894 | 11,682 | 12,383 | 12,075 | 10,260 | 7,321 |
| | 15 | 12,843 | 11,795 | 11,248 | 12,205 | 10,572 | 9,395 | 2,510 |
| | 20 | 12,780 | 11,727 | 11,179 | 11,838 | 9,255 | 9,019 | 1,567 |
| | 25 | 12,443 | 11,594 | 11,036 | 11,818 | 6,190 | 7,986 | 1,105 |
| | 30 | 12,402 | 11,316 | 11,077 | 11,299 | 2,781 | 7,820 | 958 |
| | 40 | 12,003 | 11,077 | 11,051 | 10,933 | 689 | 6,620 | 704 |
| | 50 | 11,550 | 10,669 | 10,718 | 10,542 | 458 | 5,509 | 308 |
| | 60 | 11,170 | 10,524 | 10,092 | 10,282 | 223 | 4,456 | 283 |

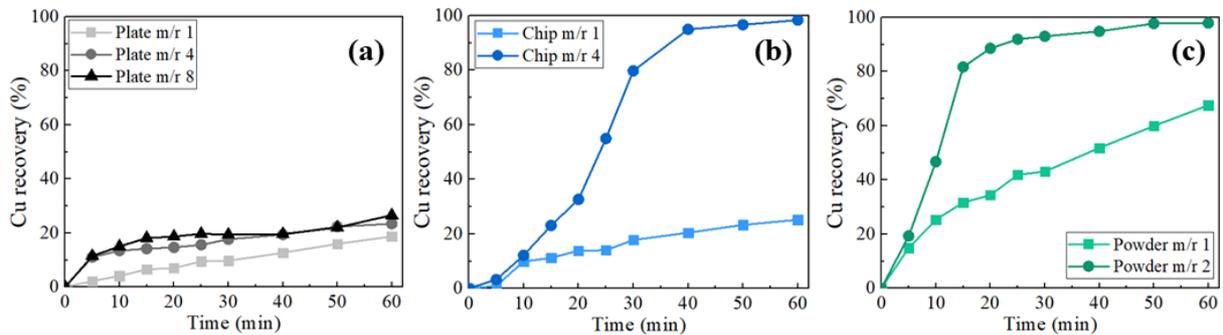


Figure 3. Copper recovery of cementation as a function of iron sample type and Fe to Cu molar ratio (m/r); (a) iron plates, (b) iron chips, (c) iron powder.

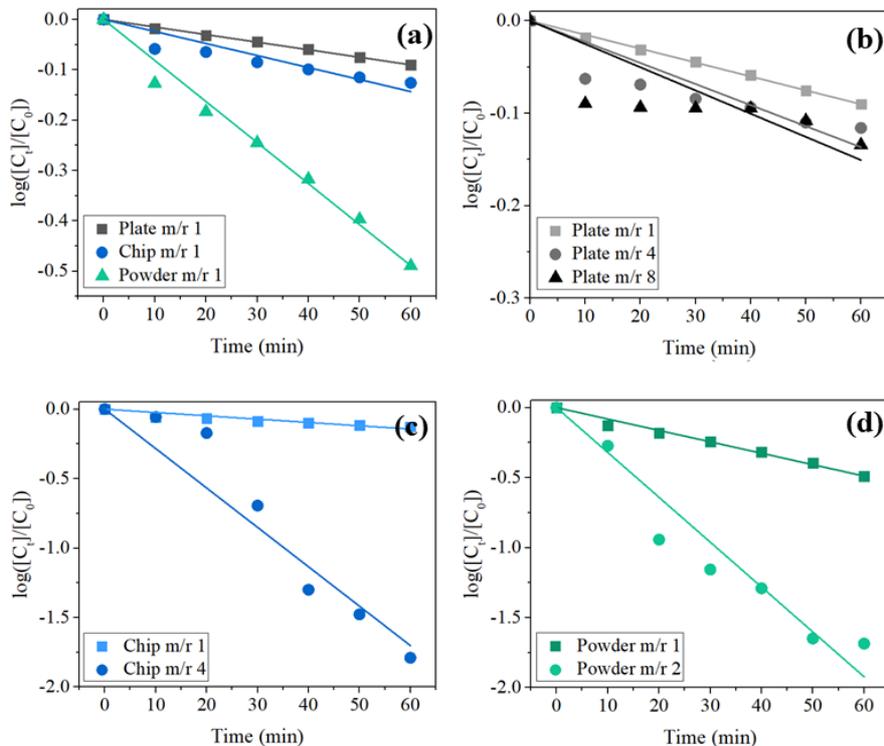


Figure 4. Variation of $\log [Cu_t] / [Cu_0]$ ratio with time for cementation according to iron sample types and Fe to Cu molar ratio (m/r); (a) iron samples at molar ratio 1, (b) iron plates, (c) iron chips, (d) iron powder.

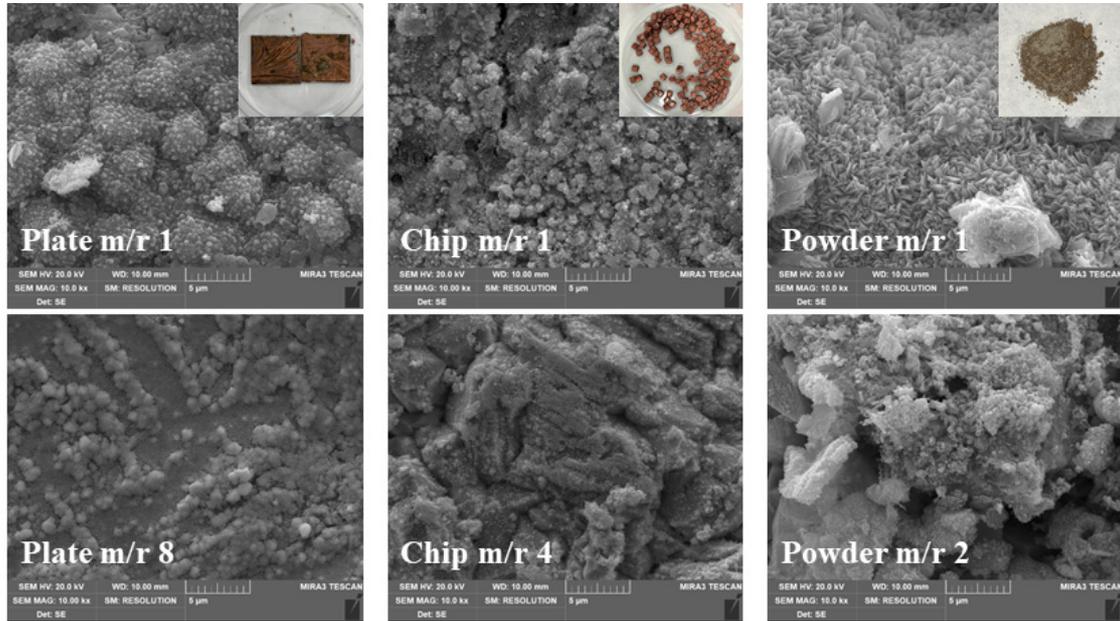


Figure 5. FE-SEM morphology of cementation products by Fe to Cu molar ratio conditions and iron samples.

리의 농도(ppm)이며, C는 반응 시간(t, min) 후의 용액 내 구리의 농도(ppm)을 나타낸다. $\log [C_t]/[C_0]$ 에 대한 시간의 그래프는 기울기의 절대 값이 커질수록 시간에 따른 농도 차이가 큰 것을 나타낸다.

Figure 4(a)와 같이 철 샘플 종류에 따른 그래프를 보면, 플레이트, 칩 및 분말 순으로 기울기의 절대 값이 증가하는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 샘플 종류에 따라 반응에 노출되는 철 샘플의 비표면적이 높을수록 반응속도가 빨라 구리 농도의 감소량이 급증하기 때문이다. 또한 플레이트 및 칩에 비해 표면적이 상대적으로 큰 철 분말은 구리에 대한 철의 몰 비에 의한 영향도 크다는 것을 확인하였다. Figure 4(b)는 철 플레이트를 활용하여 구리에 대한 철의 몰 비를 1에서 8로 증가시켰을 때, 반응 초반 10 min 이내에 급격한 반응속도가 증가하는데, 이는 시멘테이션 반응이 표면에서 일어나기 때문이다. 철 샘플이 구리로 뒤덮인 약 20 min 후에는 구리 농도의 큰 변화 없이 용액 내 구리의 농도가 유지되었으며, 이는 생성된 구리가 철 표면에 붙어서 시멘테이션의 반응을 저하시키기 때문이라고 판단된다. Figure 4(c)와 (d)를 보면 비교적 비표면적이 높은 철 칩 그리고 철 분말의 경우에는 시간에 따라 급격한 기울기를 나타내고 있는데 이는 시멘테이션이 계속적으로 일어나고 있으며, 철 플레이트와는 다르게 교반에 따라 철 표면에 붙어 있는 구리 입자들이 확률적으로 떨어져 나가기 쉬워 연속적으로 시멘테이션 반응이 일어나기 때문이라고 판단된다.

시멘테이션 후 회수된 구리 분말의 SEM 이미지를 Figure 5에 나타내었다. 회수된 구리 분말의 형상은 철 플레이트와 철 칩을 사용한 경우 둥근 입자들이 뭉쳐져 있는 형태로 비슷하게 확인되었다. 이는 Murr et al.[13]의 철과 구리의 시멘테이션 시 핵형성 연구에 대한 결과와 마찬가지로 용액 접촉 시간 동안 철 표면의 구리 침전물은 조밀한 포도송이 형상으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 철 플레이트보다 철 칩 샘플에 의

해 생성된 구리 입자의 크기는 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있었다. Jhajharia et al.[14]의 연구에 의하면 시멘테이션에 이용한 철 분말에 대하여 불밀을 사용하여 분쇄 시 어떤 영향을 미치는지 조사하였는데, 그 결과 분쇄에 의해 표면적을 증가시키면서 입자의 그레인(grain)이 감소하며 생성된 격자 결함으로 인해 철 분말의 용해속도를 증가시킨다고 하였다. 이는 시멘테이션에 동역학적으로 입자의 크기 및 형태에 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 따라서 플레이트 샘플을 절단하여 제조한 칩 샘플의 경우 절단 과정에서 새로운 표면을 생성하는 과정에서 잔류응력 및 격자결함이 증가하여 철 시편 표면에 구리 입자 형성 시 영향을 미친 것으로 사료된다.

또한 철 분말을 사용하여 회수한 구리 분말의 경우 니들 형상으로 나타났다. 철 샘플 종류에 상관없이 철의 비율이 증가할수록 입자들이 조대해지는 경향을 확인할 수 있었으며, 특히 분말을 사용하여 회수된 구리의 경우 Figure 6의 EDS 맵핑 이미지와 같이 구리와 철이 혼합되어 있는 입자들도 확인할 수 있었다.

Figure 7은 구리에 대한 철의 몰 비 1의 조건으로 시멘테이션하여 회수한 분말의 XRD 패턴이며, 철 샘플 종류에 상관없이 모두 구리 상(JCPDS #99-0034)의 메인 피크와 일치하는 것으로 확인되었다. 그러나 철 분말로 구리를 회수한 경우, 빠른 금속 표면반응의 영향으로 일부 산화철(JCPDS #76-0957)이 생성됨을 확인하였다.

Jhajharia et al.[14]의 연구에서는 분쇄에 의한 철분말의 비표면적 차이에 따른 시멘테이션 반응 속도에 미치는 영향만 확인하였다. 하지만 철분말을 사용하여 회수할 경우 구리와 철이 함께 혼재하여 분리하기 어려운 문제점이 있다. 이에 본 연구에서는 구리가 함유된 폐에칭용액에서 구리를 회수하기 위하여 3종 철 시편을 이용한 시멘테이션 반응에 미치는 영향 및 회수율을 확인하였다. 비표면적이 제일 큰 철 분말이 이전 연

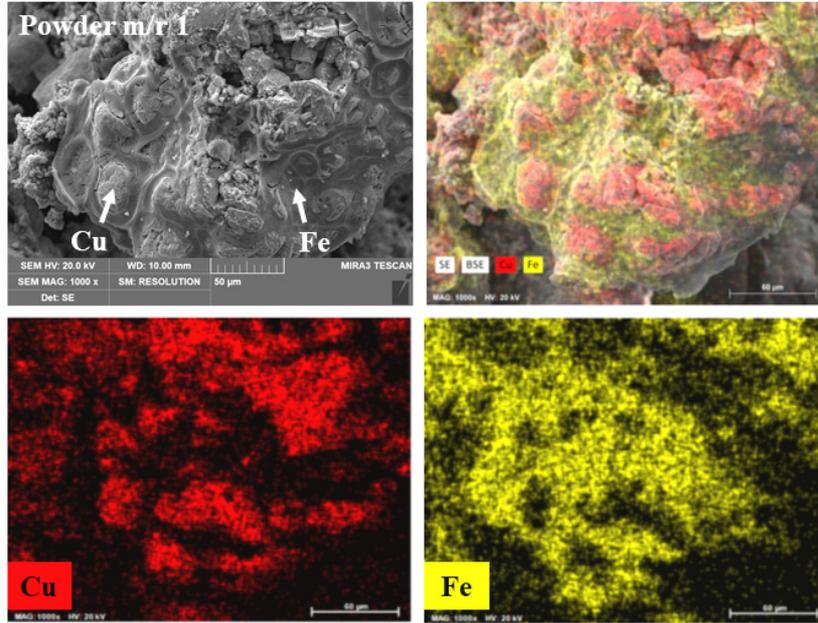


Figure 6. EDS map of the product cemented under the condition of a molar ratio of Fe to Cu of 1.

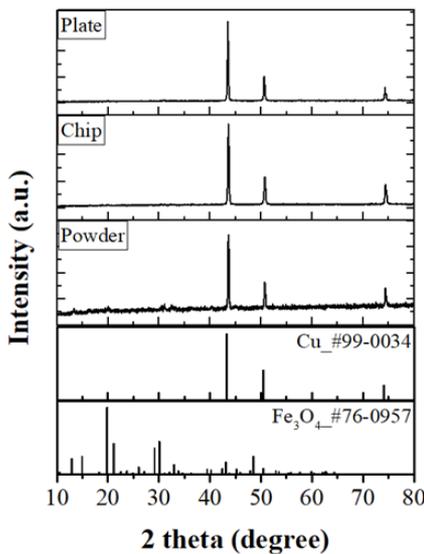


Figure 7. XRD patterns of obtained copper powder by cementation according to iron sample types of a molar ratio of Fe to Cu of 1.

구와 마찬가지로 구리를 회수하는데 제일 유리하였지만, 회수되는 분말에는 미반응된 철 성분이 남아 있어 고순도의 구리를 회수하는 데에 비효율적이었다. 그러나 철 시편의 형상으로 플레이트 및 칩의 경우에는 회수되는 구리분말을 고순도로 회수할 수 있었으나, 시멘테이션의 반응속도를 높이기 위하여 비표면적이 크면 클수록 구리 회수율에 매우 유리함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

구리가 약 3.5% 함유되어 있는 폐에칭용액에 3종류의 철 시

편을 사용한 시멘테이션을 통해 구리를 회수하였다.

시멘테이션 반응은 금속 치환반응으로, 플레이트, 칩 및 분말 형태인 3종의 철 샘플을 사용하였으며, 반응에 영향을 미칠 것으로 예상되는 철 샘플의 표면 형상 및 결정상, 비표면적을 확인하였다. 각 철 샘플의 비표면적을 고려하여 구리에 대한 철의 몰 비 조건을 달리하여 구리를 회수하고자 하였으며, 철 시편의 비표면적 값에 비례하여 같은 시간 내 시멘테이션 시 구리의 회수율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 철 플레이트보다 약 2,000배 비표면적이 높은 분말 샘플은 구리에 대한 철의 몰 비 2의 조건에서 25 min 만에 90% 이상 회수율에 도달하였고, 1 h 반응 후에는 약 97.94%의 회수율을 나타냈다.

회수율 관점에서 보면 철 분말이 가장 효율이 높지만, 구리와 미반응된 철이 혼재되어 있어 분리가 어렵다는 문제가 있다. 회수율과 구리 분말의 형태를 고려하였을 때, 철 칩을 사용하여 구리를 회수하는 것이 적합한 것으로 생각된다. 이와 같이 철 칩을 이용한 구리의 회수율은 구리에 대한 철의 몰 비 4의 조건에서 약 98.4%의 회수율을 달성하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 재원으로 중소기업기술정보진흥원(TIPA)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (중소기업기술혁신개발사업 No. S2962230).

References

1. Yang, S. H., and Kim, Y., "Application of Ferrate (VI) for Selective Removal of Cyanide from Plated Wastewater," *Clean Technol.*, **27**(2), 168-173 (2021).
2. Chun, H. D., Roh, Y. M., Park, S. K., Kim, J. H., Shin, C.

- H., Kim, J. Y., and Ahn, J. W., "Separation of Nitric Acid and Acetic Acid from the Waste Acid in LCD Etching Process," *Clean Technol.*, **14**(2), 123-128 (2008).
3. Kim, J. H., Lee, C. H., and Lee, C. H., "A Study on The Coagulation Characteristics of The Aluminium Etching Waste," *Clean Technol.*, **10**(1), 1-7 (2004).
 4. Xie, F., and Wang, W., "Recovery of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solutions Using Emulsion Liquid Membrane with LIX 7950 as the Carrier," *Environ. Technol.*, **38**(15), 1961-1968 (2017).
 5. Park, S. H., "Phosphoric Acid Recycling Technology of Waste Etchant Using Crystallization Process," *Plant J.*, **5**(2), 6-13 (2009).
 6. Mdlovu, N. V., Chiang, C. L., Lin, K. S., and Jeng, R. C., "Recycling Copper Nanoparticles from Printed Circuit Board Waste Etchants Via a Microemulsion Process," *J. Clean Prod.*, **185**, 781-796 (2018).
 7. Cakir, O., "Copper Etching with Cupric Chloride and Regeneration of Waste Etchant," *J. Mater. Process. Technol.*, **175**(1-3), 63-68 (2006).
 8. El-Nasr, R. S., Abdelbasir, S. M., Kamel, A. H., and Hassan, S. S., "Environmentally Friendly Synthesis of Copper Nanoparticles from Waste Printed Circuit Boards," *Sep. Purif. Technol.*, **230**, 115860 (2020).
 9. Lee, S. H., Yoo, K., and Lee, J. C., "Preparation of Cu₂O Powder in NaOH solution Using CuCl Obtained from Spent Printed Circuit Boards Etchant," *JKSMER*, **55**(3), 194-199 (2018).
 10. Stefanowicz, T., Osińska, M., and Napieralska-Zagozda, S., "Copper Recovery by the Cementation Method," *Hydrometallurgy*, **47**(1), 69-90 (1997).
 11. Nam, S. W., Jang, K. S., and Youm, K. H., "Recycling of Acidic Etching Waste Solution Containing Heavy Metals by Nanofiltration (II): Dead-end Nanofiltration of PCB Etching Waste Solution Containing Copper Ion," *Membr. J.*, **23**(1), 92-99 (2013).
 12. Eltaweel, Y. A., Nassef, E. M., and Hazza, R. A., "Recovery of Copper from Wastewater by Cementation Technique," *World Environment*, **4**(5), 199-205 (2014).
 13. Murr, L. E., and Annamalai, V., "An Electron Microscopic Study of Nucleation and Growth in Electrochemical Displacement Reactions: A Comparison of the Cu/Fe and Cu/Al Cementation Systems," *Metallurgical Transactions B*, **9**(4), 515-525 (1978).
 14. Jhajharia, R., Jain, D., Sengar, A., Goyal, A., and Soni, P. R., "Synthesis of copper powder by mechanically activated cementation," *Powder Technol.*, **301**, 10-15 (2016).