

# 붕소함유 염수와 간수로부터 고순도 calcium borate를 합성하는 반응에 황산이 미치는 영향

서효진\* · † 김명진

\*한국해양대학교 해양과학기술전문대학원 해양과학기술융합학과, † 한국해양대학교 환경공학과

## Effects of Sulfuric Acid on the Synthesis of Highly Pure Calcium Borate in the Boron-Containing Brine and Bittern

Hyo-Jin Seo\* · † Myoung-Jin Kim

\*Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Ocean Science and Technology School, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

† Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

**요 약** : 본 연구에서는 붕소함유 인공염수(간수)를 수산화칼슘으로 포화시켜 calcium borate를 합성하는 반응에서, 첨가하는 황산이 미치는 영향을 알아보았다. 다양한 조건(반응온도, 반응시간, 가열반응 후 방냉온도)에서 calcium borate 합성을 시도하였고, 각 조건에서 황산 첨가유무에 따른 calcium borate의 회수율과 순도 변화를 알아보았다. XRD 분석을 통해 황산의 첨가유무에 상관없이 calcium borate( $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ )가 생성되었음을 확인하였고, 황산을 첨가하면 부산물로 황산칼슘( $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ )이 생성되었다. 황산을 첨가하지 않았을 때, 실험한 모든 반응온도와 반응시간 조건에서 calcium borate의 회수율과 순도가 황산을 첨가했을 때보다 더 높았다. 황산을 첨가하면 수산화칼슘의 용해도는 높아지지만, 부산물로 생성되는 황산칼슘이 calcium borate의 생성을 방해하여 그 회수율과 순도가 낮아진다고 판단된다. 본 연구에서는 붕소함유(500 mg-B/L) 인공염수(간수)에 황산을 첨가하지 않고 수산화칼슘으로 포화시켜서 80-105 °C에서 10분 이내로 가열하여 calcium borate를 합성하였고, 그 회수율과 순도는 각각 최대 80 %, 96 %로 매우 높았다.

**핵심용어** : 붕소, 염수, 간수, calcium borate, 황산, 수산화칼슘

**Abstract** : In this study, we investigated the effects of sulfuric acid on the synthesis of calcium borate in the artificial boron-containing brine (bittern) saturated with calcium hydroxide. For the study, we attempted to synthesize calcium borate under various conditions such as reaction temperature, reaction time, and cooling temperature after heating, and then to examine the recovery and purity of the calcium borate according to the presence or absence of sulfuric acid at each condition. The XRD analysis confirmed that, regardless of the presence of sulfuric acid, the calcium borate ( $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ ) was synthesized, while, in the presence of sulfuric acid, the calcium sulfate ( $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ) was produced as a by-product. In all the experiments performed by varying the reaction temperature and time, the recovery and purity of the calcium borate without sulfuric acid were observed higher than those with it. The results indicated that the addition of sulfuric acid increased the solubility of the calcium hydroxide, but the calcium sulfate produced as a by-product could decrease the recovery and purity of the calcium borate by preventing the synthesis. In this study, the artificial boron-containing brine (bittern) (500 mg-B/L) was saturated with calcium hydroxide in the absence of sulfuric acid, and then the solution was heated at 80-105 °C for less than 10 minutes to synthesize the calcium borate. The recovery and purity of calcium borate were measured as high as 80 % and 96 %, respectively.

**Key words** : boron, brine, bittern, calcium borate, sulfuric acid, calcium hydroxide

### 1. 서 론

붕소는 주기율표에서 3A족에 속하는 준금속이고, 자연계에서 주로 붕산[B(OH)<sub>3</sub>]과 붕산염(borates) 또는 붕규산(boro-silicate)의 형태로 존재한다. 붕산은 수용액에서 붕산

[B(OH)<sub>3</sub>]과 붕산이온[B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>]의 형태로 존재하며, 두 화학종의 존재비율은 pH에 의존한다(Tagliabue et al., 2014). pH 9.24 이상에서는 붕산이온이 주된 화학종이고, 그 이하에서는 붕산이 주된 화학종이다.

해수, 간수, 염수에서 붕소의 농도는 모두 다르다. 해수에는

† Corresponding author : 연희원, kimmj@kmou.ac.kr 051)410-4433

\* 연희원, achshj417@kmou.ac.kr 051)410-4982

(주) 이 논문은 “수산화칼슘 포화용액을 이용한 고순도 calcium borate 합성에서 황산의 영향”이란 제목으로 “2015 추계지질과학연합 학술대회 대한지질학회 초록집(라마다프라자 제주호텔, 2015.10.28-31, p. 296)”에 발표되었음.

붕소가 미량(약 4.5-5.0 mg/L) 존재한다(Güler et al., 2015). 그리고 해수로부터 소금을 제조하고 난 여액, 즉 간수(bittern) 중 붕소농도는 15-120 mg/L 정도이다(Ismail et al., 2014; Kim et al., 1992; Lozano et al., 1999). 전 세계 염수(brine) 중 붕소농도는 3-710 mg/L로 매우 다양하다(An et al., 2012). 그 중 볼리비아에 있는 Salar de Uyuni 염수의 붕소농도가 710 mg/L로 가장 높다.

붕소화합물은 전 세계적으로 유용하게 쓰이는 산업재이다. 천연으로 산출되는 붕산염은 유리, 살충제, 세제 등에 사용되고, 가공한 붕산 및 붕소화합물은 반도체용, 유리 섬유 단열재, 붕규산 유리, 고급연마재, 세제나 페인트 첨가물 등에 사용된다(Power and Woods, 1997). 이 중 천연으로 산출된 붕산염은 다량의 불순물(Ca, Na, Mg, Fe, Si를 포함하는 산화물)을 함유하고 있어 가공하지 않고 사용하기에는 한계가 있다(Choi et al., 2004). 따라서 다양한 산업에 이용 가능한 고순도 붕소화합물을 얻기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

대부분 붕산염 광물의 물에 대한 용해도는 매우 낮다. 대표적인 calcium borate에는 colemanite( $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $K_{sp}=2.9 \times 10^{-18}$ ), inyoite( $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $K_{sp}=2.9 \times 10^{-18}$ ), nobleite( $\text{CaB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $K_{sp}=1.7 \times 10^{-48}$ ) 등이 있다(Parks and Edwards, 2005). 물에 불용성인 특성을 이용하여 이전 연구에서는 용액 중 붕소를 제거하기 위해 calcium borate의 형태로 붕소를 석출하는 침전반응을 진행하였다. 예를 들어, Itakura et al.(2005)은 인공붕소폐수에 고체 수산화칼슘과 인산을 첨가한 다음, 130 °C에서 14시간 동안 가열하여 99 %의 붕소를 calcium borate( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )로 석출하였다. 또 다른 연구자들은 인공붕소용액(0.70 g/L)에 황산(50 g/L)과 고체 수산화칼슘(50 g/L)을 첨가한 다음, 90 °C에서 2시간 동안 가열하여 calcium borate를 석출해서 용액 중 붕소농도를 50 mg-B/L 이하로 낮추었다(Remy et al., 2004). 한편, Yilmaz et al.(2012)은 calcium borate 회수율에 대한 초기 pH의 영향을 알기 위해 인공붕소폐수에 황산을 첨가하여 초기 pH를 달리하였다. 황산을 사용하여 초기 pH가 1.0이 되도록 조절하고 고체 수산화칼슘을 넣어 80 °C에서 가열하였을 때, 생성된 calcium borate[inyoite,  $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]의 회수율이 약 96 %이었다.

대부분의 이전 연구에서는 calcium borate를 합성하기 위해 붕소용액에 황산을 넣어 초기 pH를 낮춘 다음, 고체 수산화칼슘을 넣어 가열하였다. 이 때 calcium borate의 회수율은 90 % 이상으로 높았으나 황산칼슘과 수산화칼슘이 부산물로 석출되어 순도가 매우 낮았다. 본 연구에서는 인공붕소염수(간수)를 수산화칼슘으로 포화시킨 다음 가열하여 calcium borate를 합성하는 반응을 진행하였고, 이 때 황산의 첨가유무가 생성된 calcium borate의 회수율과 순도에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 재료 및 방법

실험에 사용한 붕산, 수산화칼슘, 황산, 질산은 JUNSEI(Japan)로부터 구매하였고, 모든 용액은 초순수를 이용하여 제조하였다. 각 용액의 붕소농도를 측정하기 위해 Azomethine-H method(Bingham, 1982)를 이용하였고, 분광광도계(UV mini-1240, SHIMADZU)의 파장 420 nm에서 측정하였다. 각 용액의 칼슘농도는 원자흡수분광계 (AAAnalyst 200, PerkinElmer)를 이용하여 측정하였다. 생성된 고체의 성분분석을 위해 X-ray diffractometer (XRD, Bruker D2 Phaser, CuK $\alpha$  radiation of radiation of  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )를 이용하였다.

황산의 첨가유무가 calcium borate의 합성에 미치는 영향을 알고자 다양한 조건(반응온도, 반응시간, 가열반응 후 방랭온도)에서 실험할 때, 다음 두 가지로 나누어서 각각 실험하였다: 1) 황산을 첨가했을 때와 2) 첨가하지 않았을 때. 두 가지 경우에 calcium borate 회수율 및 순도, XRD 분석결과를 비교하였다. 수산화칼슘은 고체가 아닌 포화용액 상태로 사용하였고, 모든 실험은 동일한 방법과 조건으로 두 번씩 실시하여 재현성을 확인하였다.

### 2.1 반응온도

#### 2.1.1 황산을 첨가한 경우

0.05 M 황산 250 mL에 붕산 0.72 g을 용해시켜 500 mg-B/L 인공염수(간수)를 제조하였다. 이 용액에 고체 수산화칼슘 2.50 g을 첨가하여 250 rpm에서 1시간동안 교반한 다음, 용해되지 않은 수산화칼슘을 0.45  $\mu\text{m}$  여과지를 이용하여 제거하였다. 0.05 M 황산을 사용한 것은 pH를 낮추어 고체 수산화칼슘의 용해도를 증가시키기 위해서였다. 붕산과 수산화칼슘이 용해된 여과액을 다양한 온도(50-105 °C)에서 교반하면서(150 rpm) 80분 동안 반응시켰다. 반응이 진행되는 동안 흰색 고체가 생성되었다. 반응이 완료된 후, 용액의 온도가 70 °C가 될 때까지 방랭하여 여과하였다. 생성된 고체를 초순수로 씻은 후, 가열건조기를 이용하여 105.5 °C에서 12시간동안 건조시켰다. 여과액의 잔류 붕소농도를 측정하여 calcium borate의 회수율을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{calcium borate 회수율 (\%)} = \frac{[C_o - C_e]}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$C_o$  : 초기 붕소 농도 (mg/L)

$C_e$  : 최종 붕소 농도 (mg/L)

건조된 고체 0.20 g을 1 M 질산 50 mL에 용해하여 붕소농도를 측정하였고, 이것을 이용하여 calcium borate의 순도를 계산하였다.

#### 2.1.2 황산을 첨가하지 않은 경우

0.05 M 황산을 사용하지 않고 붕산을 초순수에 용해시켜 500 mg-B/L 인공염수(간수) 250 mL를 제조하였다. 이 용액에 고체 수산화칼슘 2.50 g을 첨가하여 250 rpm에서 1시간동안 교반한 다음, 용해되지 않은 수산화칼슘을 0.45 μm 여과지를 이용하여 제거하였다. 다른 세부적인 실험방법 및 조건은 '2.1.1 황산을 첨가한 경우'에서 기술한 바와 같다.

### 2.2 반응시간

붕산과 수산화칼슘이 용해된 여과액을 100 °C에서 가열하는 시간을 0-120분으로 변화시키면서 각각 실험을 실시하였다. 다른 세부적인 실험방법 및 조건은 '2.1.1 황산을 첨가한 경우'와 '2.1.2 황산을 첨가하지 않은 경우'에서 기술한 바와 같다.

### 2.3 가열반응 후 방랭온도

Calcium borate를 생성하는 가열반응이 끝난 후, 방랭온도를 50-100 °C로 달리하여 각각 실험을 실시하였다. 다른 세부적인 실험방법 및 조건은 '2.1.1 황산을 첨가한 경우'와 '2.1.2 황산을 첨가하지 않은 경우'에서 기술한 바와 같다.

## 3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서 동일한 실험을 두 번 실시한 결과의 오차는 ± 0.22~7.39 %였다.

Calcium borate를 합성하는 가열반응에서, 반응초기 인공염수(간수)에 존재하는 붕소와 칼슘농도, 그리고 붕소와 칼슘의 몰 비율을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Boron and calcium concentrations, and mole ratios between B and Ca, in artificial boron-containing brine (bittern) saturated with calcium hydroxide, according to the presence or absence of sulfuric acid

	B concentration (mg-B/L)	Ca concentration (mg-Ca/L)	mole ratio (B : Ca)
without H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	508±13	1837±41	1 : 1
with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	528±12	3513±57	1 : 1.8

붕소농도는 508-528 mg/L로 일정하였고, 황산을 첨가하였을 때의 칼슘농도가 첨가하지 않았을 때보다 약 2 배 정도 높았다. 황산을 첨가하지 않았을 때와 첨가했을 때 붕소와 칼슘의 몰 비율은 각각 1:1, 1:1.8이었다. 이전 연구에서는 calcium borate 회수율을 높이기 위해 고체 수산화칼슘을 과량으로 첨가하였고, 수산화칼슘의 용해도를 증가시키기 위해 황산을 첨가하였다(Yilmaz et al., 2012; Remy et al., 2004).

Calcium borate를 합성하는 가열반응에서 황산의 첨가유무

에 따라 생성된 흰색고체를 각각 XRD 분석하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 황산 첨가유무에 상관없이 모든 고체에서 calcium borate[Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O] 피크가 확인되었다. 황산을 첨가하지 않은 경우에는 calcium borate의 피크만 보이는 반면, 황산을 첨가한 경우에는 추가적으로 황산칼슘 [CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O]의 피크가 나타났다. 황산칼슘은 수산화칼슘의 용해도를 증가시키기 위해 첨가한 황산과 수산화칼슘의 반응으로 생성되었으며, 이전 연구에서도 황산을 첨가했을 때 calcium borate와 함께 황산칼슘이 생성되었다는 보고가 있었다(Yilmaz et al., 2012; Remy et al., 2004).



본 연구에서는 이전 연구에서 calcium borate 합성을 위해 주로 사용하던 고체 수산화칼슘 대신 수산화칼슘 포화용액을 사용하였다. 이로 인해 황산을 사용하지 않은 경우, XRD 분석에서 수산화칼슘[Ca(OH)<sub>2</sub>] 피크가 없을 뿐만 아니라 황산칼슘 피크도 없이 calcium borate 피크만 유일하게 나타났고, 이는 합성한 calcium borate의 순도가 매우 높음을 의미한다.

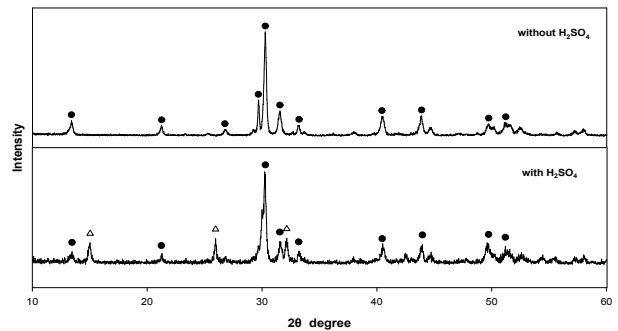


Fig. 1 XRD patterns of the produced solids in the presence or absence of sulfuric acid (reaction temperature: 100 °C, reaction time: 80 min, stirring speed: 150 rpm and cooling temperature: 70 °C)  
● Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O; △ CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O

### 3.1 반응온도

가열반응 온도가 50-105 °C로 변화할 때, 황산 첨가유무에 따른 calcium borate 회수율과 순도의 차이를 비교한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 황산 첨가여부에 상관없이 반응온도가 높을수록 calcium borate의 회수율은 크게 증가하였다. Calcium borate 회수율을 비교해보면, 105 °C를 제외한 실험한 모든 온도에서, 황산을 첨가하지 않았을 때의 회수율이 첨가했을 때보다 높았고, 그 차이는 온도가 낮을수록 컸다. 특히 85 °C보다 낮은 온도에서 그 차이가 매우 컸다. 한편, calcium borate의 순도는 각 온도에서 황산 첨가유무에 따라 큰 차이를 나타내었다. 황산을 첨가하지 않았을 때와 첨가했을 때의 순도가 각각 89-96 %, 55-71 % 이었다. 황산을 첨가하지 않았을 때는 반응온도에 상관없이 순도가 거의 일정했

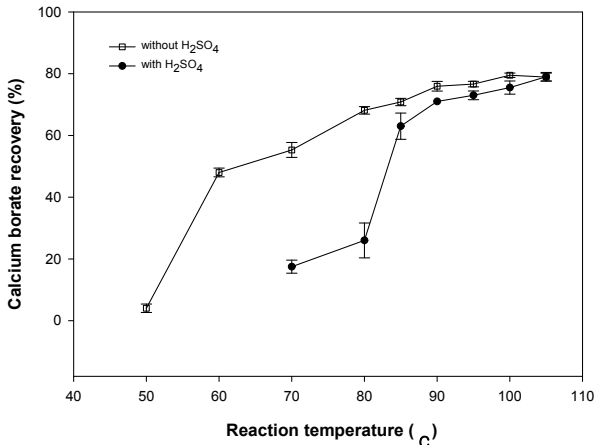


Fig. 2 Effect of sulfuric acid on the recovery of calcium borate according to reaction temperature

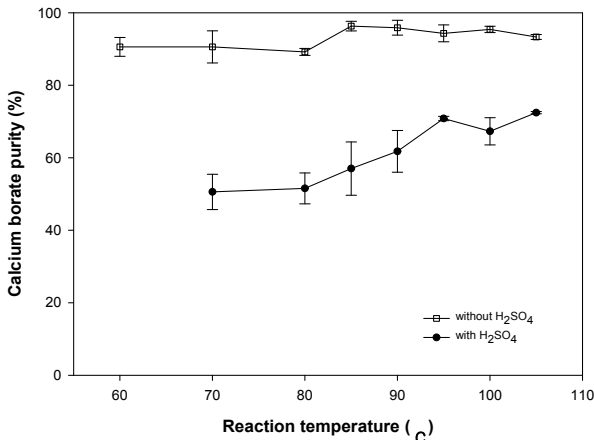


Fig. 3 Effect of sulfuric acid on the purity of calcium borate according to reaction temperature

지만, 황산을 첨가하면 반응온도가 높을수록 순도가 높아지는 경향을 보였다.

황산을 첨가하지 않은 경우, 반응온도 60 °C부터 흰색 고체가 생성되기 시작하였으며, 온도가 높아지면서 생성된 고체의 질량도 증가하였으나 0.68-0.85 g으로 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응온도가 60°C에 도달할 때까지 calcium borate 회수율이 급격하게 증가하였다가 그 이후에는 서서히 증가하여 90 °C에서 76 %, 100 °C에서 80 %에 도달하였다. 반면에 황산을 첨가한 경우, 80°C부터 흰색 고체가 생성되기 시작하였으며, 온도가 높아지면서 생성된 고체의 질량도 증가하여 105 °C에서 약 1.13 g이 생성되었다. 80 °C까지 calcium borate 회수율이 26% 정도에 머물다가 85 °C에서 회수율이 63%로 급격하게 증가하였다. 그 이상의 온도에서는 회수율이 서서히 증가하여 105 °C에서 79%에 도달하였다.

가열반응 온도를 50-105 °C로 조절해서 calcium borate를 합성하는 반응에서, 황산을 첨가하여 붕소와 칼슘의 몰 비율을 증가시킨 것이 calcium borate 회수율에 전혀 도움이 되지

않았다. 오히려 부산물로 생성되는 황산칼슘에 의해 calcium borate 합성이 방해받아서 회수율이 낮아지고 순도 또한 크게 낮아졌다고 판단된다. 특히 황산을 첨가한 영향이 85 °C보다 낮은 온도에서 크게 나타났다. 본 연구를 통해 calcium borate를 합성할 때, 황산을 첨가하지 않고 수산화칼슘 포화용액을 만들어 실험하는 것이 회수율과 순도를 높이는 방법이고, 가열반응 온도를 85 °C 이상으로하면 71 % 이상의 회수율과 90 % 이상의 순도를 얻을 수 있다.

### 3.2 반응시간

반응용기 내 용액의 온도가 상온에서 100 °C에 도달하는데 약 18분이 걸린다. 본 연구에서는 반응온도 100 °C에 도달하는 시점을 반응시간의 시작(0분)으로 설정하였다. 반응시간을 달리하면서 황산의 첨가유무가 calcium borate의 회수율과 순도에 미치는 영향을 살펴본 결과를 Fig. 4, Fig. 5에 각각 나타내었다.

반응시간에 따른 calcium borate의 회수율을 살펴보면, 황산을 첨가하지 않았을 때는 반응시간에 상관없이 calcium borate 회수율이 약 73-80 %로 일정하게 나타났다(Fig. 4). 그리고 반응시간이 길어질수록 고체의 양이 조금씩 많아지지만 0.72-0.94 g으로 큰 차이를 보이지 않았다. 반면, 황산을 첨가한 경우에는 반응시간이 10분일 때 회수율이 38 %로 낮지만, 반응시간이 길어질수록 회수율이 점차 증가하여 반응시간 30분에 회수율은 71 %에 도달하였다(Fig. 4). 반응시간에 따라 고체의 양도 점차 증가하여 반응시간 60분에 약 1.20 g의 고체가 생성되었으며, 그 시간 이후에는 거의 일정한 양이 생성되었다.

황산의 첨가여부에 따라 반응시간에 따른 calcium borate의 순도도 다른 경향을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 황산을 첨가하지 않았을 때, calcium borate 순도는 반응시간에 상관없이 85-95 %로 일정한 반면, 황산을 첨가하였을 때는 반응시간 10분에 calcium borate 순도가 약 20 %로 매우 낮다가, 시간에 지남에 따라 점차 증가하여 60분에는 약 70 %

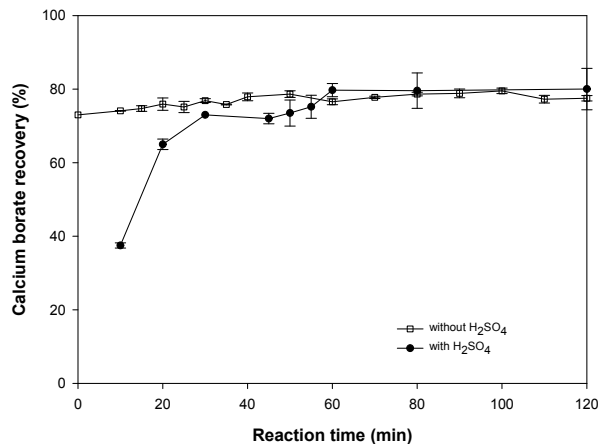


Fig. 4 Effect of sulfuric acid on the recovery of calcium borate according to reaction time

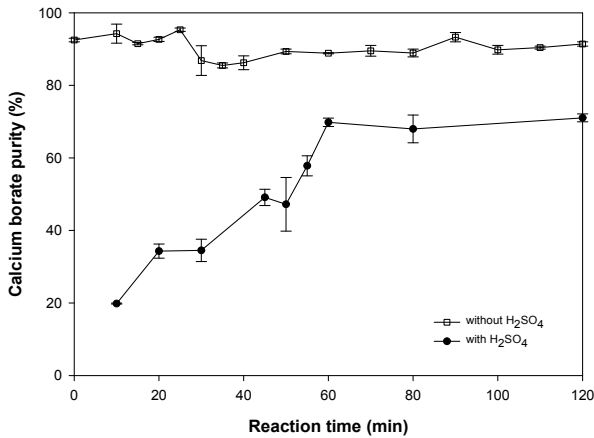


Fig. 5 Effect of sulfuric acid on the purity of calcium borate according to reaction time

에 도달하였다.

본 연구에서 100 °C에서 가열하여 calcium borate를 합성할 때, 황산을 첨가하지 않았을 때는 반응시간의 제약을 받지 않지만, 황산을 첨가했을 때는 반응시간을 60분 이상 유지해야만 calcium borate의 회수율과 순도를 높일 수 있었다.

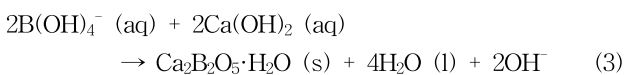
### 3.3 가열반응 후 방랭온도

가열반응 온도 100 °C에서 calcium borate가 생성된 다음, 방랭온도를 달리하면서 calcium borate의 회수율을 살펴본 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 황산을 첨가하지 않은 경우에는 방랭온도에 따른 calcium borate 회수율이 거의 일정하였고, 황산을 첨가한 경우에는 방랭온도가 높아질수록 회수율이 조금씩 높아졌지만 큰 차이는 없었다. 이 결과는 황산 첨가유무에 상관없이 생성된 calcium borate 고체가 매우 안정하며, 방랭하는 과정에서 재용해되지 않음을 말해준다.

이전 연구에서는 calcium borate가 생성되는 반응이 완료된 후, 방랭하는 과정에서 재용해되는 반응이 일어나기 때문에 용액 중 붕소농도가 높아지고 calcium borate 회수율이 낮아진다고 하였다(Tsai and Lo, 2011). 또한 낮은 온도에서 빠르게 방랭하는 것이 calcium borate의 재용해를 막는 방법이라는 연구결과도 있었다(Itakura et al., 2005).

### 3.4 Calcium borate 합성 메커니즘에 황산이 미치는 영향

본 연구의 모든 실험에서, 가열반응 전 수산화칼슘 포화용액의 pH는 12.98 ± 0.17 이었다. 이 pH에서 대부분의 붕소는 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>로 존재하며, 수산화칼슘과 반응하여 다음과 같이 calcium borate를 생성한다(Tsai et al., 2011).



한편, 황산이 첨가되면 황산이 수산화칼슘과 반응하여 황산칼슘을 생성하기 때문에 calcium borate의 합성이 방해받을

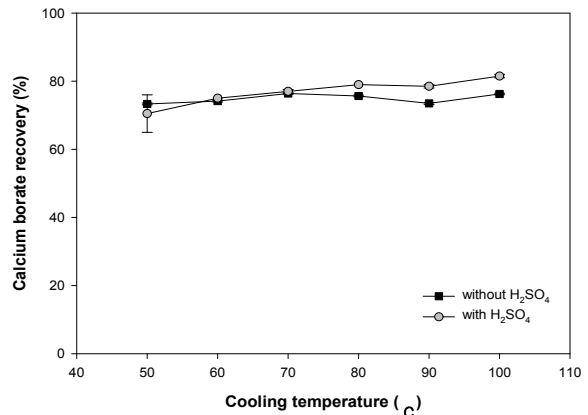


Fig. 6 Effect of sulfuric acid on the recovery of calcium borate according to cooling temperature after heating

수 있다. 본 연구에서 황산의 첨가로 수산화칼슘 포화용액 내의 칼슘농도가 황산을 첨가하지 않았을 때보다 약 2배 가량 높아졌지만, calcium borate의 회수율은 오히려 낮아졌고 순도 또한 낮았다. 그리고 XRD 결과를 살펴보면, 황산을 첨가했을 때 생성된 고체가 황산칼슘과 calcium borate이었다. 또한 황산을 첨가했을 때 calcium borate 회수율이, 가열반응 온도가 낮거나 반응시간이 짧으면 황산을 첨가하지 않았을 때의 회수율보다 훨씬 낮았다. 그러나 반응온도가 90 °C 이상, 반응시간이 60분 이상이면 황산을 첨가했을 때의 calcium borate 회수율이 첨가하지 않았을 때와 거의 같아졌다. Calcium borate가 합성되기 위해서는 높은 온도 혹은 비교적 낮은 온도에서 긴 시간이 요구되므로(Tsai and Lo, 2011; Tsai et al., 2011; Irawan et al., 2011), 황산을 첨가했을 때 반응초기에는 황산칼슘의 생성이 우세하게 나타나다가 반응온도가 높아질수록, 그리고 반응시간이 길어질수록 calcium borate가 합성되면서 calcium borate 회수율이 높아진다고 판단된다.

이전 연구자들은 붕소를 제거하기 위해 황산과 고체 수산화칼슘을 첨가하여 가열하면, calcium borate가 합성되면서 부산물로 황산칼슘이나 수산화칼슘이 생성된다고 보고했다(Yilmaz et al., 2012; Remy et al., 2004; Tsai and Lo, 2011; Irawan et al., 2011; Itakura et al., 2005). Remy et al.(2004)은 붕소(0.7 g/L)를 제거하기 위해 고농도 황산(50 g/L)과 과량의 고체 수산화칼슘(45 g/L)을 첨가하여 가열하였고, 생성된 황산칼슘에 붕소화합물이 공침하면서 붕소가 제거된다고 제안하였다. 그들은 또한 붕산이온이 황산칼슘 결정구조의 황산이온과 치환될 수 있다고 하였다. 그리고 Bothe and Brown(1998)은 산소 4개를 포함하는 사면체 구조를 갖는 붕산이온[B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>]과 황산이온[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]이 구조적으로 비슷하다고 설명하였고, Hobbs and Reardon(1999)은 황산칼슘이 침전되는 동안 용액 중 붕소농도가 감소된다고 보고하였다. Remy et al.(2004)의 연구에서처럼 황산과 수산화칼슘이 과량 존재할 때는 calcium borate가 일부 생성되었다고 생성된 황산칼슘

에 붕소가 공침했다고 해석할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 붕소(500 mg-B/L) 농도가 Remy et al.(2004) 연구에서와 비슷한 상황에서 황산(0.05 M, 4.9 g/L)과 수산화칼슘(7 g/L) 농도가 매우 낮으므로 생성되는 황산칼슘의 양이 매우 적고, 공침의 가능성 또한 매우 낮다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 붕소함유 인공염수(간수)를 이용하여 calcium borate를 합성하는 반응에서, 황산의 첨가유무가 미치는 영향을 다양한 조건(반응온도, 반응시간, 가열반응 후 방랭 온도)에서 살펴보았다. 연구결과와 그 의미를 정리하면 다음과 같다.

1) 황산을 첨가하여 수산화칼슘의 용해도를 높이는 것보다 황산을 넣지 않고 제조한 수산화칼슘 포화용액을 사용하는 것이 calcium borate의 회수율과 순도를 높이는 방법임을 알았다. 즉, 황산을 첨가하면 그렇지 않을 때보다 수산화칼슘이 더 많이 용해되어 칼슘농도가 높아지지만, 부산물로 생성되는 황산칼슘의 영향 때문에 생성된 calcium borate의 회수율과 순도가 더 낮았다.

2) 본 연구에서는 붕소함유 인공염수(간수)에 황산을 넣지 않고 수산화칼슘으로 포화시켜서 비교적 낮은 온도(80-105 °C)에서 10분 이내로 가열하여 calcium borate를 합성하였다. 회수율과 순도는 각각 최대 80 %, 96 %로 매우 높았다. 본 연구결과는 염수(간수)로부터 고순도 calcium borate를 경제적이고 효과적으로 합성하여 산업에 재이용할 수 있는 가능성을 제시한다는 점에서 그 의미가 크다.

#### References

[1] An, J. W. et al.(2012), "Recovery of lithium from Uyuni salar brine", *Hydrometallurgy*, Vol. 117-118, pp. 64-70.  
 [2] Bingham, F. T.(1982), Boron. In: *Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties*, 2Ed, American Society of Agronomy, Madison, USA, pp. 435-436.  
 [3] Bothe, J. V. and Brown, P. V.(1998), "Phase formation in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 23 ± 1°C", *Journal of Hazardous Materials*, B:63, pp. 199-210.  
 [4] Choi, B. H. et al.(2004), "Studies on Preparation of Boron Compounds from Colemanite Ore : Preparation of Boric Acid and Reaction Mechanism ( I )", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 41, No. 10, pp. 756-765.  
 [5] Güler, E. et al.(2015), "Boron removal from seawater: State-of-the-art review", *Desalination*, Vol. 356, pp. 85-93.  
 [6] Hobbs, M. Y. and Reardon, E. J.(1999), "Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for

nonequilibrium partitioning of trace elements", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 7/8, pp. 1013-1021.  
 [7] Irawan, C. et al.(2011), "Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process", *Desalination*, Vol. 280, pp. 146-151.  
 [8] Ismail, I. et al.(2014), "Removal of Boron from Bittern Solution of Lake Qarun Water by Electrically Assisted Ion Exchange", *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 32, No. 2, pp. 125-136.  
 [9] Itakura, T. et al.(2005), "Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization", *Water Research*, Vol. 39, pp. 2543-2548.  
 [10] Kim, J. S. et al.(1992), "Recovery of Lithium and Boron from the Domestic Bittern by an Ion Exchange Method", *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, Vol. 30, No. 5, pp. 600-607.  
 [11] Lozano, J. A. F. et al.(1999), "A Noble Process for the Production of Multinutrient Phosphatic Base Fertilizers from Seawater Bittern and Phosphoric Acid", *Interciencia*, Vol. 24, No. 5, pp. 317-320.  
 [12] Parks, J. L. and Edwards, M.(2005), "Boron in the Environment", *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 81-114.  
 [13] Power P. P. and Woods, W. G.(1997), "The chemistry of boron and its speciation in plants", *Plant and Soil*, Vol. 193, No. 1/2, pp. 1-13.  
 [14] Remy, P. et al.(2004), "Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt", *Environmental Progress*, Vol. 24, No. 1, pp. 105-110.  
 [15] Tagliabue, M. et al.(2014), "Boron removal from water: needs, challenges and perspectives", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 77, pp. 56-64.  
 [16] Tsai, H. C. and Lo, S. L.(2011), "Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 1431-1437.  
 [17] Tsai, H. C. et al.(2011) "Using pretreated waste oyster shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater", *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 7802-7806.  
 [18] Yilmaz, A. E. et al.(2012), "Boron removal by means of chemical precipitation with calcium hydroxide and calcium borate formation", *The Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29, No. 10, pp. 1382-1387.

Received 23 November 2015  
 Revised 7 December 2015  
 Accepted 10 December 2015