

## Colemanite 광물로부터 붕소화합물의 제조에 관한 연구 : 붕산제조 및 반응기구 (I)

최병현<sup>†</sup> · 임형미 · 지미정 · 장재훈 · 백종후 · 이미재

요업기술원

(2004년 6월 24일 접수; 2004년 8월 26일 승인)

## Studies on Preparation of Boron Compounds from Colemanite Ore : Preparation of Boric Acid and Reaction Mechanism (I)

Byung-Hyun Choi,<sup>†</sup> Hyung Mi Lim, Mi-Jung Jee, Jae-Hun Jang, Jong-Hoo Paik, Mi-Jai Lee

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received June 24, 2004; Accepted August 26, 2004)

### 초 록

Colemanite( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )원광을 황산과 반응시켜 붕산을 추출하는 방법과 그 반응 기구에 대하여 연구하였다. colemanite에 황산을 첨가하고 가열하여 colemanite의 칼슘 성분을 황산칼슘으로 분리하고 붕산을 추출할 때, 첨가하는 황산 첨가량은 colemanite에 존재하는 Ca 성분을 분리할 때 필요한 화학 양론적인 양보다 많아야 되며, 또한 초기 pH가 5 미만이어야 대부분의 colemanite가 분해되었다. 붕산으로 추출 시 영향을 주는 인자로는 분해온도, 분해시간, 황산 첨가량, 황산암모늄 첨가량, pH, 농축 정도 및 건조온도와 시간이었다. 황산 첨가 시 colemanite에 포함되어 있는 불순물 중 CaO와 MgO는 황산과 반응하여 침전을 형성하고,  $\text{SiO}_2$ 는 불용 성분으로 황산칼슘과 함께 분리되고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  등은 황산과 반응하여 액상 상태로 존재하였다. 이 액상에 암모니아를 첨가하여 존재하는 나머지 불순물을 수산화물 형태로 분리, 석출하였으며, pH 조정과 산성화, 농축, 재결정화 과정을 통하여 붕산을 제조하였다.

### ABSTRACT

We present extraction process and reaction mechanism of boric acid from one of calcium borate ores, colemanite by reaction with sulfuric acid. Colemanite has been fully decomposed under pH 5 with sufficiency amount of sulfuric acid, more than the amount stoichiometrically required. Calcium sulfate was separated out, leaving boron in the liquid phase after sulfuric acid addition. The extraction process of boric acid was affected by dissolution temperature and time, amount of sulfuric acid and ammonium sulfate, pH and a degree of concentration before recrystallization. The  $\text{SiO}_2$  of the impurities which colemanite contains was insoluble so that it was separated out with calcium sulfate from liquid phase. The species of CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO were remained in a liquid phase after reaction with sulfuric acid. These impurities were separated out by addition of ammonia to the liquid phase, furthermore, boric acid was produced by process of pH adjustments and acidification, concentration, and recrystallization.

**Key words :** Colemanite, Borate, Boric acid, Boron compounds, Extraction, Extraction mechanism

### 1. 서 론

붕소(Boron)는 3B족으로 산소에 대해서 큰 친화력을 가지고 있어, 붕산염(Borate) 형태로 천연에서는 150여 종 이상으로 산출되는데, 국내에는 매장되어 있는 것이 발견되지 못했고, 주로 미국, 터키, 러시아, 칠레, 중국 등에 470백만 ton(년간 4.2백만 ton 사용)이 매장되어 있는 것으로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup>

천연으로 산출되는 붕산염은 주로 유리, 에나멜, 유약

제조 외에 세제, 살충제, 금속 용접물 등에 사용되고 있고 정제 가공한 붕산 및 붕소화합물은 유리의 내수성 향상 및 점도조절용 첨가제, 반도체용, 고급연마제, 방탄재, 기판, 원자력발전소 반응도 조절용, 세제나 페인트 첨가물 등에 광범위한 분야에 활용되고 있으며, 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 천연에서 산출되는 붕산염은 주로 Ca, Na, Mg, Fe, Si 산화물 등 다량의 불순물을 함유하고 있어 정제 가공하지 않고서는 다용도로 사용하기에는 한계가 있으므로 붕산, 무수붕산, 붕소, 질화붕소, 탄화붕소로 정제 가공하여 많은 분야로 응용하고자 하는 연구를 널리 진행하고 있다.<sup>4,6)</sup> 정제는 붕산염이 산에 잘 녹는 특성을 이용하고, 가공은 붕산을 탈수시켜 무수붕산화 하거나 산소를 제거하여 붕소화한다. 또한 붕산

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Hyun Choi  
E-mail : bhchoi@kicet.re.kr  
Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

에서 산소를 제거한 후 질소나 탄소를 붕소에 합성하면 질화붕소나 탄화붕소로 합성된다. 붕산염으로부터 정제하여 붕산화할 수 있는 천연 광물로 가장 널리 사용되고 있는 광물로는 칼슘붕산염의 하나인 colemanite가 있다.<sup>7)</sup> Colemanite는 덩어리로 된 광물로 산출되는데 수산기 구조를 가지고 있어 물에 천천히 용해되고, 산에는 빠르게 용해되므로 대량으로 황산이나 질산을 첨가한 후 저온 가열 반응에 의해 붕산이나 붕사로 추출하게 된다.<sup>8)</sup>

현재 국내로 수입되는 붕산염, 붕산, 붕소화합물 등은 국내에 연간 14.4천 ton에 이르고 있으나 붕산염으로부터 붕소화합물까지로의 체계적인 연구가 국내에서는 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 가장 널리 활용되고 있는 칼슘붕산염계 원광 중의 하나인 colemanite를 출발원료로 하여 붕산염으로부터 붕산을 체계적으로 추출할 때 반응인자와 반응기구에 대해 검토하였다.

연구방법으로는 우선 colemanite의 광물학적 특성을 검토하였으며, 붕산을 제조할 때 붕산 제조 시 반응인자가 많으므로 최종 생성물에 미치는 중요한 인자 4개와 실험 변수 3개를 취하는 Taguchi method로 실험을 행하여, 붕산 제조에 있어 가장 근접한 인자로 구성된 방법을 선정한 후, 좀 더 실험 변수를 다양화하여 붕산 제조의 조건을 최적화하는 방법으로 연구를 진행하였다.

## 2. 출발원료 및 실험

### 2.1. 출발원료

천연 원광으로부터 붕산을 추출하고자 사용한 원료는 러시아산으로 칼슘함유 붕산염인 colemanite계 천연 원광이었으며 성분은 Table 1에 나타낸 바와 같이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 전체 고상(solid) 양의 약 55%이었다. Colemanite 광물의 결

정상을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과, colemanite가 주 peak로 존재하였으나 미약하게 calcite의 peak이 나타남을 볼 수 있었으며, 이는 편광현미경을 관찰한 결과와도 일치하였다(Fig. 2). 따라서 성분분석의 강열감량 및 결정상 관찰결과를 종합해볼 때 본 연구에서 colemanite라고 한 것은 colemanite(Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> · 5H<sub>2</sub>O)와 CaCO<sub>3</sub> 결정상으로 구성되어 있는 광물(이하 colemanite라고 함)이었다. 또한 colemanite의 열분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 350°C에서 400°C에 이르는 흡열 peak는 결정수가 탈수에 기인한 것이고, 600°C 부근에서부터 급격한 질량 감소는 colemanite의 분해에 따른 것이며, 750°C와 800°C의 발열 peak는 colemanite가 CaB<sub>2</sub>O<sub>7</sub>로 상전이에 의한 것이다.<sup>9)</sup> 또한 1129°C 부근의 온도는 colemanite가 용융되는 온도라 사료된다. 위와 같은 특성을 갖는 천연 원광을 본 연구의 출발원료로 사용하였다.

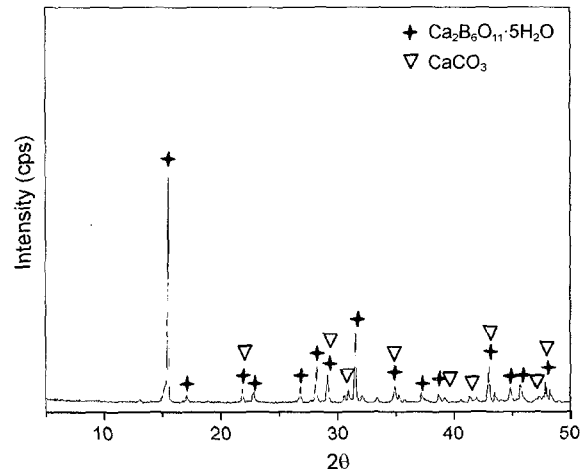


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of colemanite ore.

Table 1. Chemical Composition of Colemanite Ore

Chem. comp.	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Ig. loss
wt%	1.3	42.3	0.08	0.2	0.0	0.0	0.22	31.5	0.2	23.9

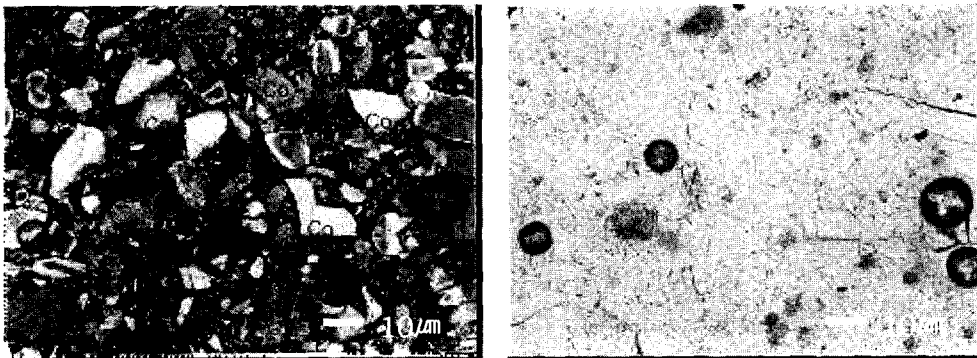


Fig. 2. Image of polarization microscope of colemanite ore. (Co : Colemanite and CC : Calcite).

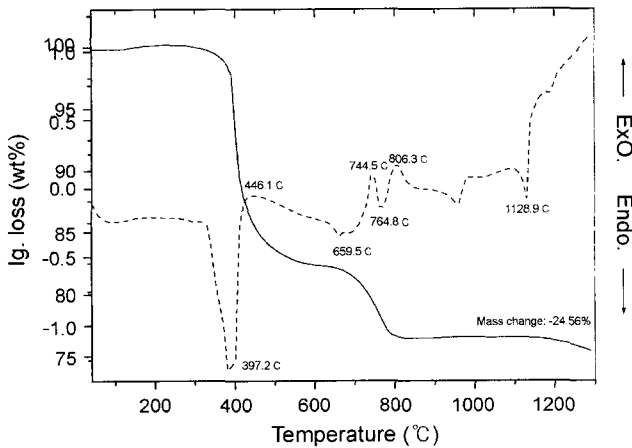


Fig. 3. TG-DTA curve of colemanite ore.

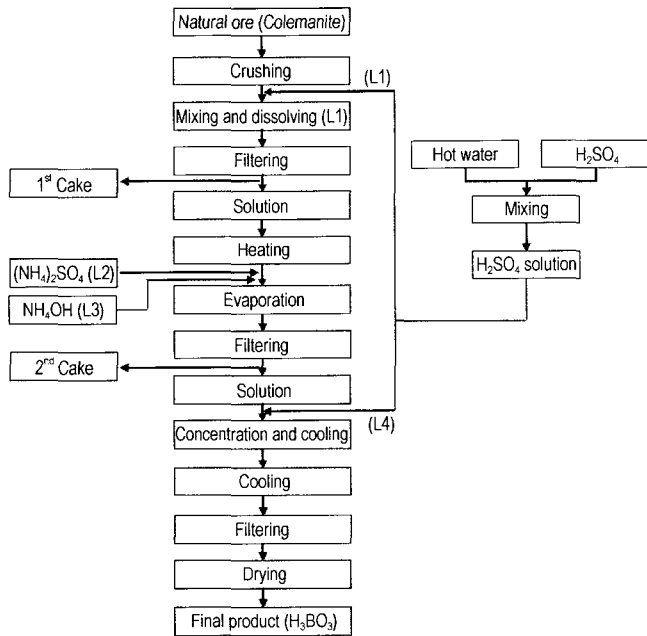


Fig. 4. Preparation procedure of boric acid from colemanite ore.

2.2. 실험

Colemanite로부터 붕산 추출 공정은 Fig. 4에 나타내었다. 우선 천연 원광을 볼밀에서 15 μm로 건식 분쇄하여 출발원료로 사용하였다. 분쇄된 출발원료와 hot water(95°C)의 혼합 용액에 황산 희석액(25 wt%)을 혼합하여 가열하면서 일정시간 동안 용해하였다(L1). 이때 황산 희석액은 colemanite에 혼합된 칼슘 및 불순물과 반응이 일어날 수 있는 양을 조절해가면서 첨가하였다. 용해한 반응물은 다시 미량의 hot water를 첨가하면서 여과하였다. 여과할 때 일부는 황산과 반응하여 침전된 물질이 필터에 cake 상태(이하 1<sup>st</sup> cake)로 남게 되었고 일부는 필터를 통과한 여액으로 존재하였다. 여액을 다시 반응기에 넣고 끓는점까지 가열한 후, 1<sup>st</sup> cake상태로 침전되지 못한 성분의 침전

과 용액으로 추출되어야 하는 성분의 침전을 방지하고자 가열된 반응물에 황산암모늄을 첨가하였으며(L2), 1<sup>st</sup> cake 외의 불순물을 수화물로 침전시켜 제거하고자 pH가 7이 되도록 암모니아수를 첨가하였다(L3). 다음에는 반응에 참여하고 남은 암모니아 가스를 제거하고자 다시 가열하였고, 암모니아 가스가 제거된 현탁액은 침전물(2<sup>nd</sup> cake)과 여액으로 분리, 여과를 실시하였으며, 여과된 여액의 대부분이 액상의 붕산암모늄의 형태로 존재하므로 붕산과 황산암모늄의 형태로 분리하기 위하여 황산 희석액을 첨가하였다(L4). 붕산 여액이 농축될 수 있도록 vacuum evaporator를 이용하여 95°C에서 1시간동안 농축시킨 후 재결정화를 위하여 실온까지 냉각하였다. 온도에 따른 용해도 차이에 의해 농축액으로부터 결정화된 붕산을 회수하고자 여과한 후 건조기에서 60°C로 일정시간 건조시켜 고상의 붕산을 추출하였다.

2.3. Taguchi Method에 의한 추출 인자 선정

Colemanite 원광으로부터 황산 희석액을 사용하여 붕산을 추출할 때, 추출 조건이 다양하므로 우선 추출에 미치는 영향이 큰 반응인자로 4종 즉, 추출시간, 황산 희석액의 첨가량, 황산암모늄 첨가량, 추출온도를 선정하여 Taguchi가 제시한 방법으로 Table 2와 같이 9개 시료에 대해 실험을 행하였다.<sup>10,11)</sup> 붕산 추출을 최적화하기 위한 조건으로 가장 근접한 인자로 구성된 실험 조건을 선정하였다.

2.4. 특성 분석

붕산염을 함유한 천연 원광, 1<sup>st</sup> cake 및 추출된 붕소 화합물에 대해 특성분석을 하였다. 성분은 ICP 분석기(Optima 4300, Perkin Elmer, USA)로, 열적 변화는 열분석 장치(L81-II, Linsesis, USA)로, 결정상은 CuKα target과, Ni filter를 사용하여 40 kV, 30 mA에서 XRD 장치(AXPHF, Mac. Science, USA)로 분석하였고, 입자 크기는 분산매로서 알코올을 사용하여 입자측정장치(Master-sizes, Malvern Instruments, USA)로, 입자형상과 미세구조는 가속전압 20 kV에서 주사전자현미경(SM-300, Topcon, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Taguchi Method에 의한 붕산의 추출 조건

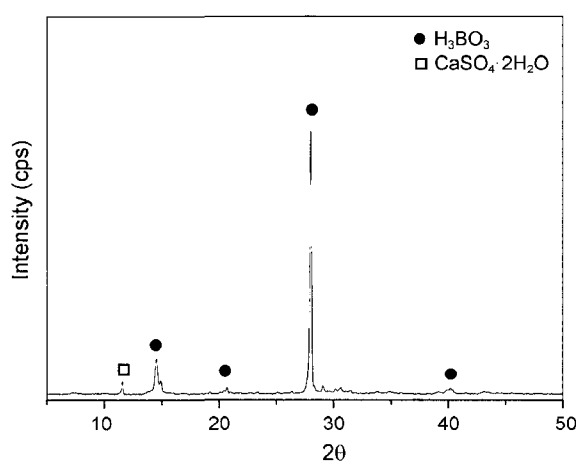
Table 2의 조건으로 실험을 행한 후 1<sup>st</sup> cake과 최종생성물이 무엇인가를 확인하고자 XRD를 측정하고 그 결과를 Table 3와 Fig. 5에 나타내었다. 9개 실험 조건 중 본 연구의 붕산추출 공정에 가장 근접한 인자를 갖는 것은 시료 3의 경우로서 1<sup>st</sup> cake 상태에서는 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O가 주결정상이었고, 최종 생성물의 경우 미미하게 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O가 생성되었으나 주결정상은 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>였다. 다른 실험

**Table 2.** Experimental Conditions by Taguchi Method

Sample	Extraction factor			
	Dissolving time (min.)	Addition weight H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (real/standard)	Addition weight NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (real/standard)	Dissolving temp. (°C)
1	30	0.8	0.5	25
2	30	1.1	1.0	60
3	30	1.3	1.5	95
4	60	0.8	1.0	95
5	60	1.1	1.5	25
6	60	1.3	0.5	60
7	120	0.8	1.5	60
8	120	1.1	0.5	95
9	120	1.3	1.0	25

**Table 3.** Summary of 1<sup>st</sup> Cakes and Final Products by XRD Analysis

Sample	1 <sup>st</sup> cakes		Final products	
	Major	Minor	Major	Minor
1	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 5H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
2	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
3	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	—	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
4	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 5H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
5	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	—	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
6	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	—	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
7	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	—	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
8	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	—	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>
9	CaSO <sub>4</sub>	—	H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CaSO <sub>4</sub>

**Fig. 5.** X-ray diffraction pattern of final product prepared of sample 3(extraction time and temp. : 30 min. and 95°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1.3 times, NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> : 1.5 times).

조건으로 생성된 결정상을 분석해보면 시료 2와 9는 1<sup>st</sup> cake의 경우 주결정상으로 CaSO<sub>4</sub>가, 최종생성물의 경우 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 외에 CaSO<sub>4</sub>가 생성되었으며, 시료 5, 7 및 8의 경우, 1<sup>st</sup>의 경우 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가, 최종생성물의 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 외에

CaSO<sub>4</sub>도 생성되었다. 또한 시료 1과 4의 경우는 1<sup>st</sup> cake에서 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 외에 미분해된 colemanite가 생성되었다. 최종생성물의 경우 시료 3을 제외하고는 모두 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>가 생성되었다.

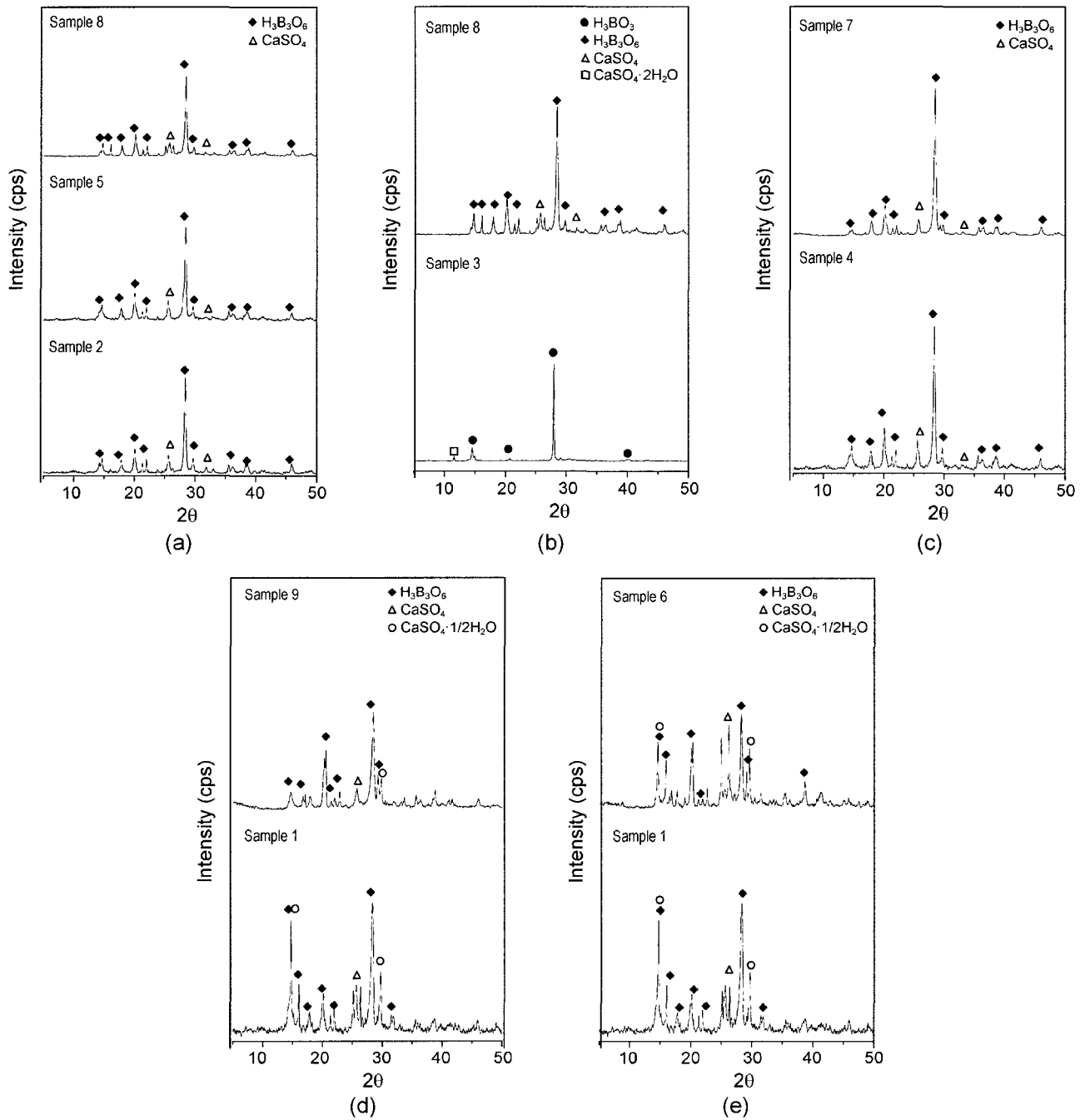
Table 4에서는 각 단위 공정에서 pH를 측정하여 나타내었다. 대체적으로 황산 희석액의 첨가량이 적은 시료 1, 4 및 7의 경우, pH가 5 이상이 되어 1<sup>st</sup> cake에서 부결정상으로 colemanite가 산출될 뿐만 아니라 최종 생성물에서도 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O이 잔재함을 확인할 수 있었다.

위의 결정상의 생성결과를 종합적으로 분석해보면 황산 희석액의 첨가량이 적을 경우, 1<sup>st</sup> cake에서 미분해된 colemanite가 생성되어 수율이 감소될 것으로 예상된다. 또한 추출온도가 낮거나, 황산암모늄 첨가량이 적으면 붕산이 안전하게 생성되지 못하여 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>가 생성되거나 부결정상으로 황산칼슘화합물(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>)이 상당량 생성됨을 알 수 있었다. 반면 상대적으로 추출시간의 증대는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

한편으로, Fig. 6에서 보면 석출물과 수용액으로 분해될 때 황산 희석액의 첨가량이 반응에 필요한 양의 1.1배가 되는 (a)의 경우(시료 2, 5, 8), 분해온도가 95°C인 (b)의

**Table 4.** pH of Unit Process Individually

Extraction conditions	Sample								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
L1	5.1	1.5	0.6	5.5	1.0	0.6	5.4	2.2	0.6
L2	5.1	2.1	0.8	5.2	1.6	0.8	5.5	2.8	1.2
L3	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
L4	6.8	6.9	6.8	6.7	6.1	6.6	6.5	6.7	6.5



**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of final products at various extraction conditions : (a) 1.3 times of sulfuric acid stoichiometrically required, (b) extraction temperature 95°C, (c) 1.3 times of ammonium sulfate required, (d) extraction temperature 25°C, and (e) 0.5 times of ammonium sulfate required.

경우(시료 3, 8) 및 황산암모늄 첨가량이 필요한 양의 이상인 (c)의 경우(시료 4, 7)는 황산 희석액을 분해반응 시 대부분이 붕산 수용액으로 반응하였으나, 추출온도가 25°C 인 (d)의 경우(시료 1, 9)와 황산암모늄 첨가량이 필요양 보다 적은 (e)의 경우(시료 1, 6)에서는 붕산 수용액으로 반응하지 못하고 황산칼슘으로 반응하였다.

따라서 붕산염으로부터 붕산 추출 시 산의 첨가량(L1) 은 대략적으로 추출온도와 황산암모늄 첨가량에 관계가 있지만 최소한 분해반응에 필요한 양 이상을 첨가해야 하며, 황산암모늄의 첨가량(L2)도 칼슘이나 붕산과 반응할 수 있는 최소량을 첨가하는 것이 필요하였으므로 이에 적합한 추출인자로 시료 3 조건을 선정하여 계속 실험을 행하였다.

3.2. 추출인자에 따른 영향

3.2.1. 황산 희석액의 첨가량

추출시간을 30분으로, 추출온도를 95°C, 황산암모늄 첨가량을 1배로 고정하고 초기 황산 희석액의 첨가량을 0.8

배에서 1.3배까지 변화시켰을 때 1<sup>st</sup> cake과 최종생성물의 결정상을 관찰하여 Fig. 7에 나타냈다. 황산 희석액의 첨가량이 0.8배일 때는 colemanite가 완전히 분해가 이루어 지지 않아 주결정상으로 colemanite와 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가 결정으로 나타났고, 1.3배인 경우는 colemanite는 잔류하지 않아 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 결정만 생성되는 것이 XRD pattern은 물론 미세구조(Fig. 8)에서도 확인되었다. 최종 생성물의 경우 황산 희석액의 첨가량이 0.8배인 경우 주결정상으로 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>가, 부결정상으로 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O와 CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O 이 생성되었으며, 1배와 1.3배인 경우 Fig. 7과 9에서 볼 수 있듯이 주결정상이 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 단일상으로 본 연구에서 원하는 상이 생성됨을 확인되었다. 위의 결과에서 결정생성의 과정에서 일부 건조온도가 관계가 있음이 본 연구에서 확인되었는데 60°C에서 건조할 때 생성된 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 결정이 100°C에서 건조하면 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 결정으로 일부 전이되는 것을 확인 할 수 있었다.

따라서 Tagichi method로 선정한 시료3의 조건을 변화시켜 최종 생성물이 붕산만 생성될 수 있는 조건은 추출

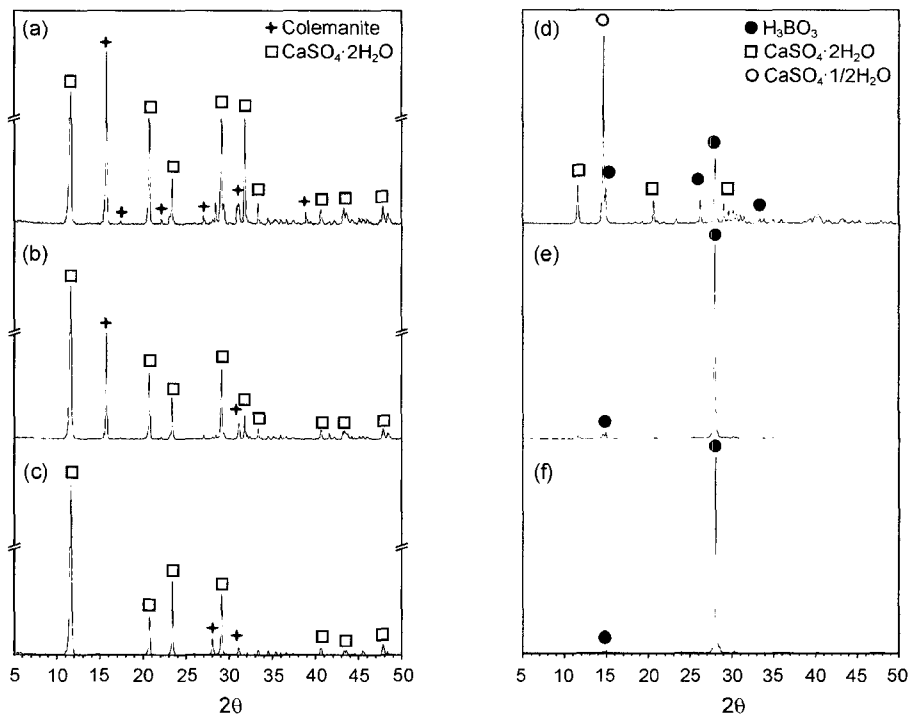


Fig. 7. X-ray diffraction patterns at various addition amount of sulfuric acid and drying temperature. (a), (b), (c) : 1<sup>st</sup> cakes, (d), (e), (f) : final products

Sample	Amount of sulfuric acid		Drying temp. (°C) (Time : 48 h)
	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	
(a), (d)	0.8	0.2	100
(b), (e)	1.0	1.0	100
(c), (f)	1.3	2.0	60

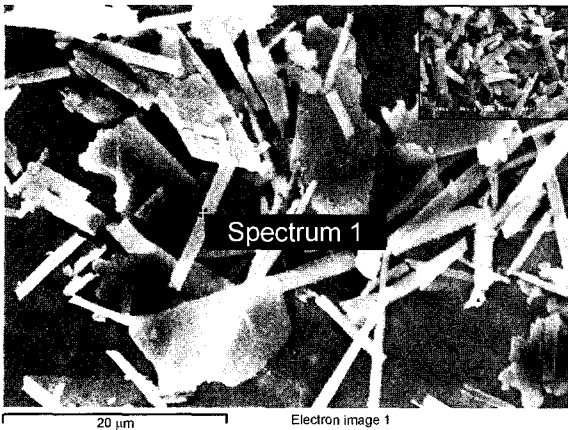


Fig. 8. SEM image of 1<sup>st</sup> cake(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O).

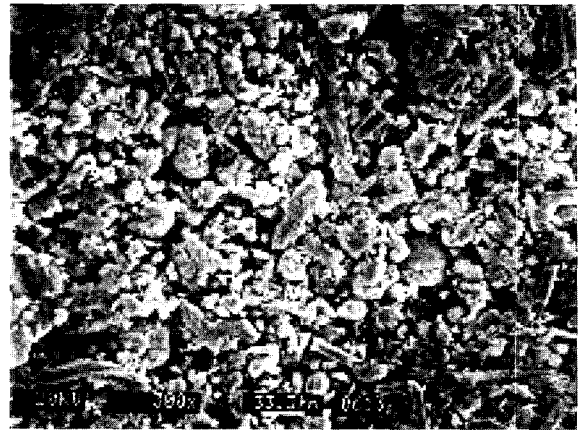


Fig. 9. SEM image of final product.

시간 30분, 1<sup>st</sup> 황산 회석액의 첨가량 1.3배 이상, 2<sup>nd</sup> 황산 회석액의 첨가량 1.0배 이상, 황산암모늄 첨가량 1.0배, 건조온도 60°C일 때였다.

3.2.2. 추출시간

3.1의 실험결과를 토대로 하여 1<sup>st</sup>에서의 황산 회석액 첨가량을 1.0배, 추출온도를 95°C, 황산암모늄 첨가량을 1.0배, 2<sup>nd</sup>에서의 황산 회석액 첨가량 1.0배, 건조시간을 100°C에서 15시간으로 고정하고 추출시간에 따른 붕산의 생성결정상의 정도를 알아보려고 1<sup>st</sup> 생성물과 최종생성물에 대해 XRD 측정을 하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 1<sup>st</sup> cake에서는 추출시간에 관계없이 주결정상이 colemanite(Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> · 5H<sub>2</sub>O)였고 부결정상이 CaSO<sub>4</sub> · 1/

2H<sub>2</sub>O 또는 CaSO<sub>4</sub>이었다. 최종생성물의 경우는 추출시간이 30분의 경우는 주결정상이 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>였으며, 60분과 120분의 경우는 주결정상이 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>이고 부결정상이 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>로 나타났다. 위의 결과를 종합해볼 때 황산 회석액의 첨가량이 부족하면 추출시간과는 무관하게 분해반응이 완전히 이루어지지 않음을 알 수 있었고 또한 건조온도가 100°C인 경우는 붕산의 건조온도로서는 높아 탈수가 일어나 최종생성물의 결정상이 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>로 되는 것으로 사료된다. 따라서 황산 회석액의 첨가량이 칼슘 및 미량 불순물과 반응할 수 있게 excess로 첨가되었을 때 추출시간과 관련 있으며 건조온도는 100°C 미만이 적당할 것으로 판단되었다.

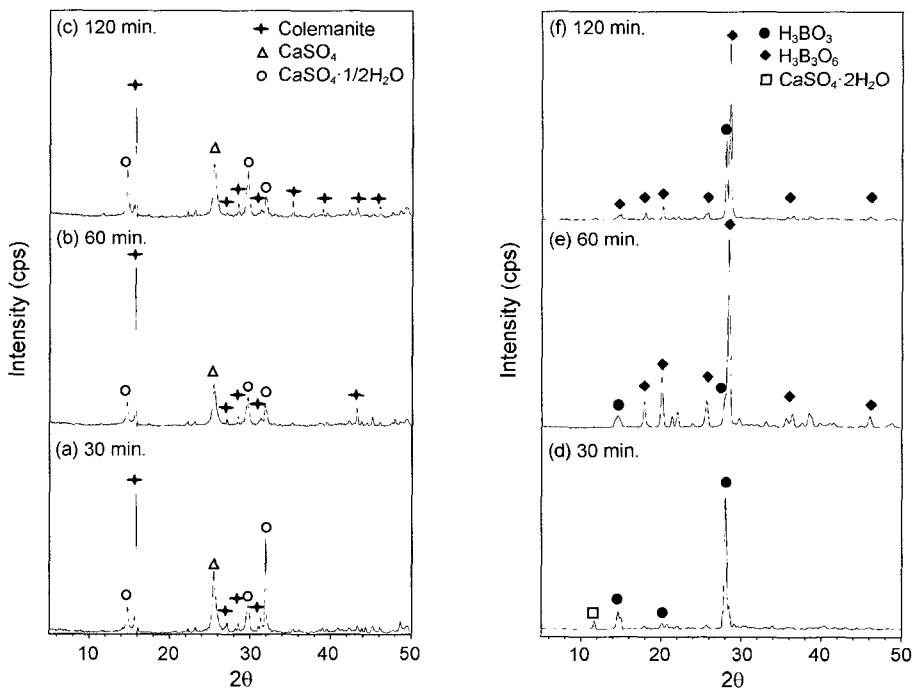


Fig. 10. X-ray diffraction patterns at various extraction times. (a), (b), (c) : 1<sup>st</sup> cakes, (d), (e), (f) : final products.

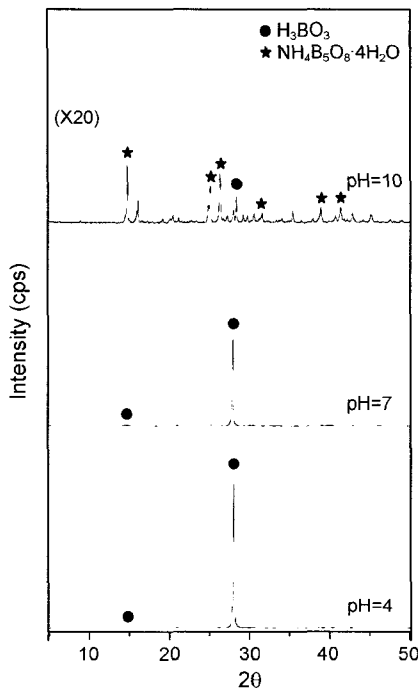


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of final products at various pH condition (L3).

3.2.3. pH

시료 3의 실험조건에서 황산암모늄 첨가 후 1차 불용 성분 외에 불순물을 수화물로 침전시키고자 pH를 조절할 때 pH를 제외하고 나머지 인자를 고정한 후 pH에 따른 영향을 조사하여 Fig. 11에 나타내었다. 산성 혹은 중성의 조건(pH=4, 7)인 경우 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 결정이 주결정상으로 생성되었을 뿐만 아니라 결정도도 매우 높게 나타났다. 그러나 알칼리 조건(pH=10)으로 만들 경우 용액 중의 붕소 성분은 NH<sub>4</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O로 상당량이 남아 있게 되어 최종 생성물이 붕산으로 전환되는 수율은 적었다. 수율이 낮아지는 이유는 과량의 암모니아를 첨가하게 되면 생성된 NH<sub>4</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O가 2차로 주입되는 황산 회석액의 첨가량으로도 화학양론적으로 완전히 산성화되지 않아 액상의 perborate 이온(NH<sup>4+</sup>와 B<sub>5</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>가 이온상태로 존재)으로 존재하는 B성분이 boric acid로 전환되지 못하고 계속 perborate 이온으로 잔존하기 때문에 과량의 NH<sub>4</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O가 그대로 추출되는 것으로 사료된다.

3.2.4. 황산의 농도

3.2.1의 단일상이 생성되는 조건에서 2<sup>nd</sup> 황산 회석액의 첨가량을 0.5배로 줄이고 황산암모늄 첨가량을 0.5배로 (단 시료 3-3 경우는 1배) 행한 조건에서 황산 회석액과 hot water의 비를 11배(시료 3-1), 7배(시료 3-2, 3-3)로 줄였을 때, 생성결정상의 변화를 분석하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 초기 hot water가 적어 황산의 농도가 진한 시료 3-2의 경우, 황산암모늄의 첨가량이 적으면 주

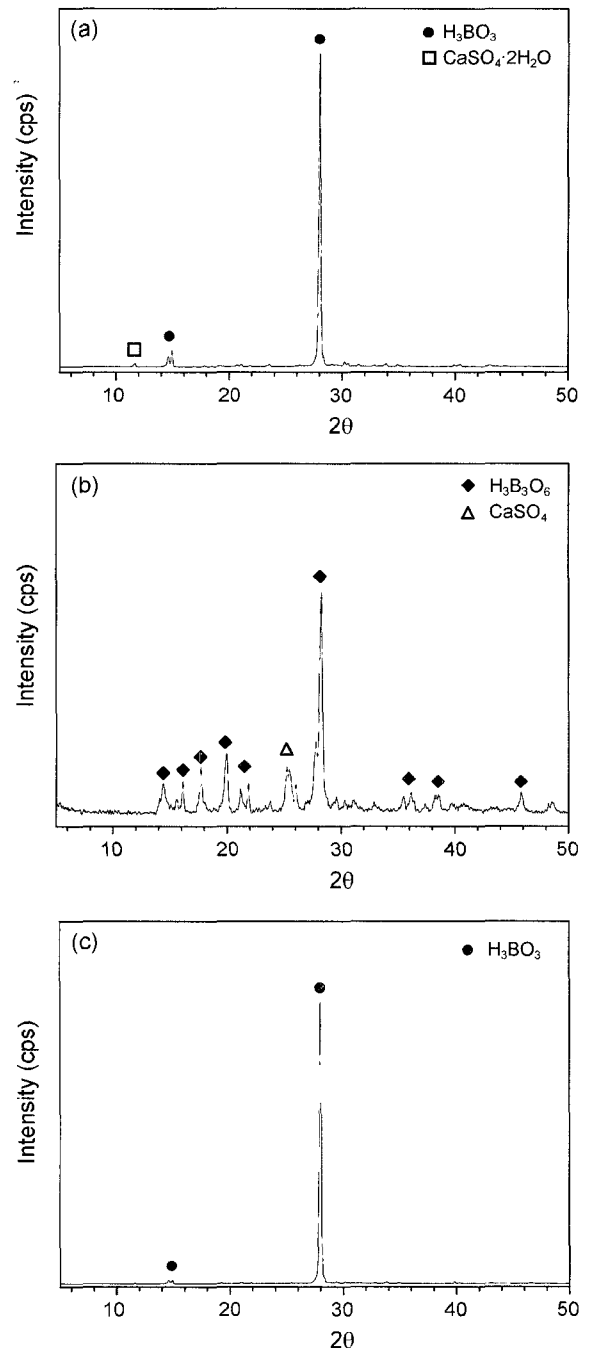


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of final products at various addition amount of sulfuric acid.

결정상이 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, 부결정상이 CaSO<sub>4</sub>로 생성되었다. 반면 초기 hot water의 양이 적어 황산의 농도가 진하게 되었다 하더라도 황산암모늄의 첨가량이 많은 시료 3-3의 경우 거의 최종생성물의 주결정상은 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>으로 생성되었다. 초기 hot water의 양이 많아 황산의 농도가 묽어질 시료 3-1의 경우 황산암모늄 첨가량이 적어도 대부분이 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>으로, 일부는 CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O 결정이 생성되었다.

위의 결과로부터 1<sup>st</sup>에서의 황산의 농도가 진했을 때 2<sup>nd</sup>



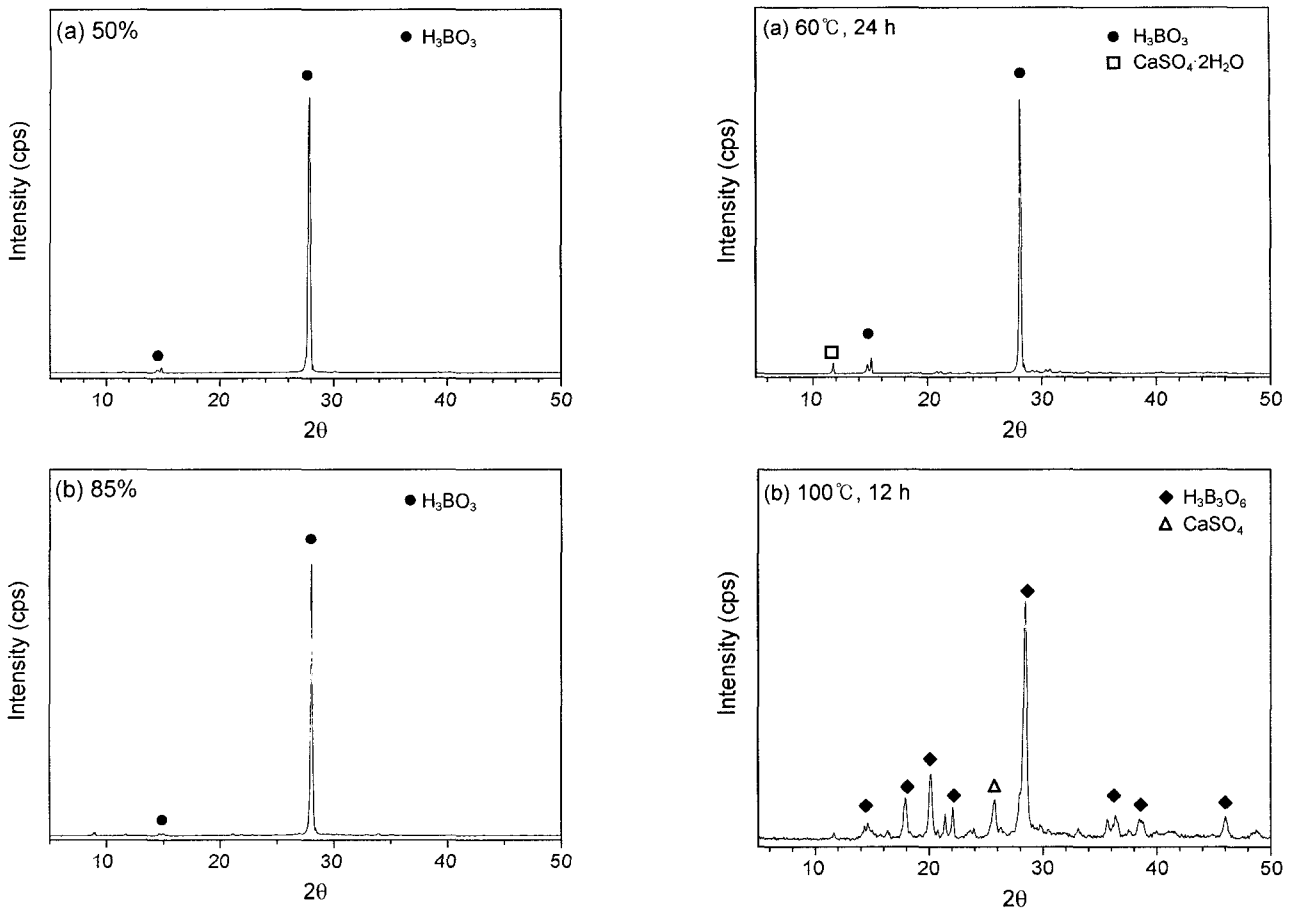


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of final products at various concentration ratios.

황산첨가량은 감소시켜도 황산암모늄의 첨가량이 필요한 양 이상이면  $H_3BO_3$ 이 최종 생성물로 반응됨을 알 수 있다.

### 3.2.5. 농축정도 및 최종 생성량

3.2.1의 붕산이 단일상으로 생성되는 조건으로 추출한 최종생성물에 대해 50%와 85%를 농축하였을 때, 생성되는 결정성을 조사하여 Fig. 13에 나타내었다. 농축 정도에 관계없이 결정상은 붕산으로 추출되었으나 50% 농축 시는 생성량이 이론 값의 60%가, 85% 농축 시는 80% 정도였다.

### 3.2.6. 건조온도

Taguchi method에서 구한 시료 3과 동일 조건에서 추출했을 때 건조 온도에 따라 결정상이 어떻게 변화하는가를 관찰하고자  $60^\circ C$ ,  $100^\circ C$ 에서 12시간, 24시간 동안 건조한 후 XRD를 측정하고 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다.  $60^\circ C$ 에서 24시간 건조한 경우 대부분이  $H_3BO_3$ 로 나타났다으나  $100^\circ C$ 에서 12시간이나 24시간 건조한 경우  $H_3B_3O_6$ ,  $CaSO_4$  결정상이 나타났다.

### 3.3. 반응기구

Colemanite를 출발원료로 하여 붕산을 제조할 때 3장의

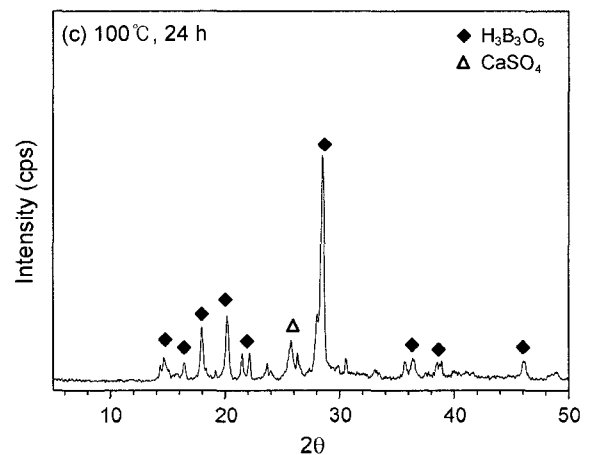
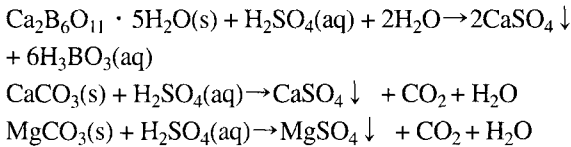


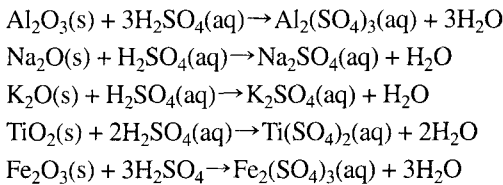
Fig. 14. X-ray diffraction patterns of final products at various drying condition.

3.1~3.3의 결과로부터 반응 mechanism을 아래와 같이 설명할 수 있다.<sup>12)</sup> Colemanite 내의 성분으로 대부분이  $B_2O_3$ 와  $CaO$ 로 되어있고 미량 불순물로  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$  등이 포함되어 있고 Table 1의 성분 외에 Fig. 2에서 관찰된 것처럼 불순물로서  $CaCO_3$ 가 존재하고 있다. 이 불순물을 제거하고 순수한 붕산을 추출하기 위해서는 황산첨가량을  $CaSO_4$ 로 침전되는 양보다

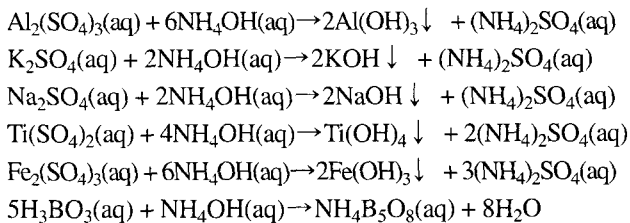
excess로 첨가해야만 한다. 반응기구는 colemanite에 hot water와 황산을 첨가하면 SiO<sub>2</sub> 성분 외의 모든 성분은 황산에 용해되기 때문에 각각 성분들의 반응은 다음과 같이 일어나게 된다. Colemanite와 calcite에 황산을 첨가하면 SiO<sub>2</sub>는 불용으로 잔류하게 되고 CaO는 황산칼슘(CaSO<sub>4</sub>)으로 침전되고, 또한 불순물로 MgCO<sub>3</sub>도 황산과 반응하여 침전물로 1<sup>st</sup> cake으로 석출되며 붕산은 용액상태로 된다.



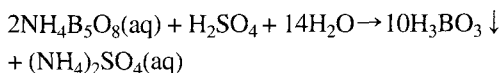
한편 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 황산과 반응하여 아래와 같이 수용액 상태로 된다.



그러나 황산의 양이 적거나 추출 인자가 적합하지 않으면 분해가 완전하지 못해 반응이 진행되지 못한 colemanite는 1<sup>st</sup> cake에 남거나, 분해된 Ca 성분이 수용액 상태로 존재하게 된다. 그렇지만 위의 반응에서 완전히 침전 분리 되었다고 가정하고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하면 아래와 같이 불순물들의 반응이 진행된다. 이때 붕산은 불순물들이 암모니아수와 함께 반응하여 수산화물로 침전 분리되는 동안 액상으로 존재하게 된다.



수용액 상태에서 붕산암모늄에 다시 황산을 첨가하면 붕산으로 침전하고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>만 수용액으로 존재하게 된다.



침전된 붕산은 냉각되면서 재결정화 과정을 거치게 된다. 이러한 과정을 거친 붕산은 약 99% 이상의 순도를 갖는 것으로 확인되었다.

#### 4. 결 론

Colemanite 원광을 황산과 반응시켜 붕산을 추출하는 실

험조건에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

Taguchi method에 의하여 붕산을 추출하기 위한 최적 조건은 추출시간 30분, 추출온도 95°C, 1<sup>st</sup> 황산 희석액의 첨가량 1.3배, 2<sup>nd</sup> 황산 희석액의 첨가량 1.0배 이상, 황산 암모늄 첨가량 1.0배 이상이다. 그러나 황산 희석액의 첨가량이 적을 경우, 1<sup>st</sup> cake에서 미분해된 colemanite가 생성되어 수율이 감소될 것으로 예상되며, 추출온도가 낮거나, 황산암모늄 첨가량이 적으면 붕산이 안전하게 생성되지 못하여 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>가 생성되거나 부결정상으로 황산칼슘 화합물(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>)이 상당량 생성됨을 알 수 있었다. 반면, 상대적으로 추출시간의 증대는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

이상의 실험에서 제시된 추출 조건에서 pH, 농축정도, 건조온도에 따른 영향을 고찰한 결과, pH가 7 이상의 염기 분위기에서는 2차로 주입되는 황산 희석액의 첨가량으로도 완전히 분해되지 않아 NH<sub>4</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub> · 4H<sub>2</sub>O으로 석출되며, 농축정도는 비교적 큰 영향을 받지 않았다. 또한 건조온도가 60°C 이상에서는 붕산의 탈수에 의하여 H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>로 전이됨을 확인하였다.

#### REFERENCES

1. T. Kendall, "Borate Supply and Demand," *Industrial Minerals*, 53-64 (1997).
2. P. W. Harben and M. Kuzvart, "A Global Geology," *Industrial Minerals Information*, London, UK 59-73 (1996).
3. R. Thompson, "The Boron Products Industry," *Proc Commons Mining Met Congr.* 9th, 565-71 (1970).
4. L. L. Y. Chang, "Borax and Borates," *Industrial Mineralogy(Materials, Processes and Uses)*, 62-77 (2000).
5. E. Cetin, I. Eroglu, and S. Ozkar, "Kinetics of Gypsum Formation and Growth During the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid," *J. Cryst. Growth*, **231** [4] 559-67 (2001).
6. S. I. Sallay, U.P., 4,196,177, "Process for Producing Boron Compounds from Borate Ores," USA (1978).
7. J. Polendo-Loredo, U.S., 4,804,524, "Process for the Preparation of Boric Acid from Colemanite and/or Howlite Minerals," Monterrey, Mexico (1988).
8. M. Yesilyurt, "Determination of Optimum Conditions for the Boric Acid Extraction Engineering and Processing," *Chem. Eng. Proc.*, publishing (2003).
9. O. Yildiz, "The Effect of Heat Treatment on Colemanite Processing : A Ceramics Application," *Powder Technology*, **142** [1] 7-12 (2004).
10. S. H. Park, "An Experiment Plan Method of Today," *Minyungsa*, 2nd Ed. (2003).
11. A. R. Khoei, I. Masters, and D. T. Gethin, "Design Optimization of Aluminum Recycling Processes Using Taguchi Technique," *J. Mater. Process. Tech.*, **127** [1] 96-106 (2002).
12. T. H. Brown, "Chemistry," *Nokmundang* (2002).