

폴리올과 붕산의 착화합물 형성원리를 이용한 수용액 중의 보론 제거에 관한 라만 분광학 연구

엄기현* · 정희철* · 안혜영* · 임준혁* · 이제근** · 원용선*[†]

*국립부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 용당동 산 100
**국립부경대학교 환경공학과
48547 부산광역시 남구 용소로 45

(2015년 8월 7일 접수, 2015년 9월 17일 수정본 접수, 2015년 10월 1일 채택)

Removal of Aqueous Boron by Using Complexation of Boric Acid with Polyols: A Raman Spectroscopic Study

Ki Heon Eom*, Hui Cheol Jeong*, Hye Young An*, Jun-Heok Lim*, Jea-Keun Lee** and Yong Sun Won*[†]

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

**Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

(Received 7 August 2015; Received in revised form 17 September 2015; accepted 1 October 2015)

요 약

해수 중에 보론은 주로 붕산(boric acid, $B(OH)_3$)으로 존재하며 그 크기가 역삼투압(RO, reverse osmosis) 공정의 막의 공칭공경(nominal pore size)만큼 작아 이를 제거하기가 쉽지 않다. 이에 본 연구에서는 수용액 중 보론 화합물의 크기를 역삼투압 공정에서 제거가 용이하도록 키우기 위한 방법으로 $B(OH)_3$ 가 폴리올과 착화합물을 형성하는 원리를 이용하고자 하며 착화합물의 형성 여부를 라만 분광학 연구를 통해 확인하고자 하였다. 먼저 $B(OH)_3$ 와 붕산염(borate ion, $B(OH)_4^-$) 이온의 대칭(symmetric) B-O 신축운동 모드(stretching vibrational mode)의 진동수를 확인하기 위하여 pH를 증가시키며 라만 스펙트럼을 측정된 결과 877 cm^{-1} 에서 730 cm^{-1} 으로 피크의 이동이 관찰되었다. 이는 수용액 중의 $B(OH)_3$ 가 pH가 증가하면서 $B(OH)_4^-$ 로 전환됨을 나타내고 이러한 피크의 이동은 진동수 계산(frequency calculation)에 의한 예측과 정확하게 일치하였다. 반면 $B(OH)_3$ 수용액에 폴리올을 첨가한 경우 pH가 증가하여도 $B(OH)_4^-$ 의 특성 진동수인 730 cm^{-1} 가 나타나지 않았으며 이는 $B(OH)_3$ 가 $B(OH)_4^-$ 로 전환되는 것이 아니라 폴리올과 착화합물을 형성함을 간접적으로 보여주고 있다.

Abstract – Boron is difficult to be removed from seawater by simple RO (reverse osmosis) membrane process, because the size of boric acid ($B(OH)_3$), the major form of aqueous boron, is as small as the nominal pore size of RO membrane. Thus, the complexation of boric acid with polyols was suggested as an alternative way to increase the size of aqueous boron compounds and the complexation behavior was investigated with Raman spectroscopy. As a reference, the Raman peak for symmetric B-O stretching vibrational mode both in boric acid and borate ion ($B(OH)_4^-$) was selected. A Raman peak shift ($877\text{ cm}^{-1} \rightarrow 730\text{ cm}^{-1}$) was observed to confirm that boric acid in water is converted to borate ion as the pH increases, which is also correctly predicted by frequency calculation. Meanwhile, the Raman peak of borate ion (730 cm^{-1}) did not appear as the pH increased when polyols were applied into aqueous solution of boric acid, suggesting that the boric acid forms complexing compounds by combining with polyols.

Key words: Boric Acid, Polyol, Complexation, Raman Spectroscopy, Frequency Calculation

1. 서 론

세계 각국에서는 물 부족 문제를 해결하기 위해 여러 가지 노력을 해왔다. 특히 지구 상에 존재하는 물의 97%를 차지하는 해수를 생

활에 이용하고자 하는 연구가 지속되고 있다[1]. 그러나 해수는 바로 실생활에 이용할 수는 없으므로 해수 내의 불필요한 물질들을 제거하여 담수화한 후에 이용하게 된다. 해수담수화에 주로 이용하는 기술은 세 종류인데, 순간적으로 증기를 방출하는 플래싱(flash) 현상을 이용해 해수를 증기로 만들어 준 후에 응축시켜서 담수를 생산하는 다단증발법(multi-stage flash)[2], 관 내에서 응축하는 수증기와 관 외부를 흐르는 해수 간의 잠열 교환에 의한 증발과 용기 내의 압력을 낮추는 원리를 이용하는 다중효용증발법(multi-effect distillation)[3],

[†]To whom correspondence should be addressed.

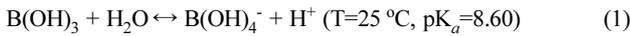
E-mail: yswon@pknu.ac.kr

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.

그리고 역삼투막(reverse osmosis membrane)[4]을 이용하여 해수 내에 용해되어 있는 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} 와 같은 이온성 물질을 여과하여 담수를 생산하는 역삼투압법(reverse osmosis)이 있다. 이 중에서 가장 많이 사용되는 담수방법은 다단계증발법이지만 저렴한 비용과 단순성의 이유로 역삼투압법에 의한 해수담수화가 증가하고 있는 추세이다[5,6].

한편, 해수에는 각종 이온성 물질들과 더불어 보론(boron)도 존재한다. 과다한 양의 보론은 식물에 좋지 않은 영향을 미치는데, 성장(광합성)저해, 잎의 황변 및 부패 등의 증상이 나타나는 것으로 알려져 있다[7]. 한편 보론의 과다한 섭취는 인체에도 치명적인 영향을 미치며 피부 병변, 위장 장애, 부종, 뇌수막염, 불임 등의 증상이 그것이다. 특히 만 6세 이하 유아의 경우 보론에 의한 잠재적 치사량이 3~6 g, 성인의 경우 15~20 g으로 알려져 있어 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 식수 내의 보론의 한계 농도를 0.5 mg/L로 권고하고 있다[8]. 그러나 해수 내에 존재하는 보론의 농도는 4.8 mg/L로서 세계보건기구에서 정한 권고치를 과도하게 초과한다. 따라서 해수를 음용수로 이용하기 위해서는 담수화 과정에서 보론의 농도를 권고치 이하로 낮추어야 한다.

보론은 수용액 내에서 붕산(boric acid, $B(OH)_3$)과 붕산염(borate, $B(OH)_4^-$) 이온의 형태로 존재하게 되는데[9], 그에 대한 평형식은 아래와 같다. 이 외에도 보론은 $B_2O(OH)_6^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_5O_6(OH)_4^-$ 등의 다핵(polynuclear) 형태로도 존재하지만[10] $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ 에 비해 무시할 수 있을 정도로 그 양이 적다[11].



보론을 제거하는데 사용하는 역삼투막은 그 크기가 10Å 이내인 이온 및 분자 등의 용질을 분리할 수 있다. 역삼투막은 일반적으로 공칭공경(nominal pore size)의 크기가 $1\sim 10^{-10}$ m이고 그보다 큰 것이나노여과(nanofiltration, NF), 환외여과(ultrafiltration, UF), 정밀여과(microfiltration, MF) 등의 순서이다[12]. $B(OH)_3$ 분자의 크기를 보면 중심 원자 B를 기준으로 분자의 반경이 1.94Å으로 역삼투막의 기공 크기와 비교하여 작거나 비슷하기 때문에 중성의 조건에서 모든 종류의 일반적인 역삼투막에서의 보론 제거 비율은 65% 정도로서 비교적 낮다[13]. 하지만, $B(OH)_4^-$ 의 경우에는 $B(OH)_3$ 에 OH^- 가 더 붙어 음이온의 형태를 띠며 따라서 전자의 분포 공간이 훨씬 증가하므로 분자의 크기도 마찬가지로 커지게 된다. 실제로는 Fig. 1과 같이 2-pass 역삼투막 공정을 이용하는데 SWRO(seawater reverse osmosis)에서 이온성 물질들을 제거하고 배출수의 일부를 우회시켜 pH를 높임(알칼리 투입)으로써 $B(OH)_3$ 를 $B(OH)_4^-$ 로 변화시킨 후 BWRO(brackish water reverse osmosis)에서 보론을 제거하게 된다. 하지만 이 경우 음용수로 이용하기 위해 다시 pH를 낮추어야 하는 등 공정운전이 복잡하며 스케일링(scaling) 등의 고려할 변수가 많아진다[14].

한편 평형식 (1)과 같이 보론은 중성의 수용액 상태에서 $B(OH)_3$ 의 형태로 존재하는데 $B(OH)_3$ 는 다수의 OH기(hydroxyl ligand)를 가

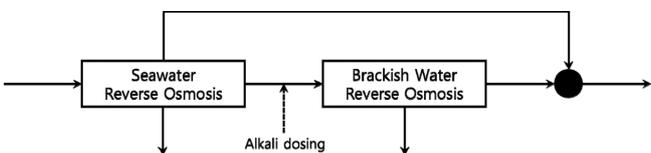


Fig. 1. 2-pass RO membrane system[15].

진 폴리올(polyol)과 결합하여 착화합물을 형성한다고 알려져 있다 [16-20]. 이러한 착화합물은 그 크기가 $B(OH)_3$ 에 비해 상당할 것이므로 역삼투막을 통한 보론의 제거가 훨씬 용이해질 것이다. 분자모델링(molecular modeling)을 통해 최적화된 분자구조에 의하면[20] 만니톨(mannitol)과 $B(OH)_3$ 가 결합한 착화합물은 분자의 장축 반경이 중심원자 B를 기준으로 $\sim 8.00\text{ \AA}$ 이었다. 또한 착화합물 형성에 사용되는 폴리올은 인체에 무해하며 물에 대한 용해도가 높아 쉽게 역삼투막 공정 전단에 투입될 수 있다[21].

이에 본 연구에서는 폴리올 중 문헌에 가장 많이 보고되어 있는 만니톨과 상업적으로 가장 친근한 자일리톨(xylitol)[16-19]을 선택하여 $B(OH)_3$ 와 착화합물을 형성하는지 여부를 라만분광학(Raman spectroscopy)을 이용하여 확인하고자 하였다. 먼저 폴리올을 첨가하지 않은 경우 수용액 중 $B(OH)_3$ 와 그 상태에서 pH를 증가시켰을 때 생성되는 $B(OH)_4^-$ 를 측정된 라만 스펙트럼을 통해 확인하여 기준(reference)으로 삼았고 폴리올을 첨가한 후 측정된 라만 스펙트럼을 상대적으로 분석하여 착화합물의 형성 여부를 증명하고자 하였다. 이미 선행연구에서 자일리톨이 열역학적으로 가장 안정한 착화합물을 형성함을 계산화학(computational chemistry)을 통해 확인하였고[20] 실험실 수준의 역삼투압 실험을 통해서 중성의 조건에서 $B(OH)_3$ 와 자일리톨의 물비가 1:2일 때 보론의 제거효율이 자일리톨을 첨가하지 않은 경우의 $\sim 50\%$ 대비 $\sim 80\%$ 수준까지 향상되었음을 확인하였다[22].

2. 실험

2-1. 실험방법

해수 내의 보론의 농도는 4~5 mg/L의 상당히 작은 농도이다. 그러나 실제 실험에서는 0.1 M(1.08 g/L)의 매우 큰 농도에서 실험을 진행하였다. 이는 라만분광기(Raman spectrometer)가 작은 농도의 보론 수용액은 분석이 어렵다는 점과 실험의 목적이 정량적인 분석이 아닌 $B(OH)_3$ 와 폴리올의 정성적인 착화합물 형성 여부인 것을 고려했기 때문이다. 순수한 $B(OH)_3$ 의 분석은 0.1 M의 보론 수용액을 5% NaOH 수용액으로 pH를 7, 8, 9, 10으로 조절하면서 각각의 pH에 대해 $B(OH)_3$ 수용액을 라만분광기로 측정하였다. $B(OH)_3$ 수용액에 폴리올을 첨가한 경우는 순수 $B(OH)_3$ 분석 방법과 대동소이하지만 분석대상이 순수 $B(OH)_3$ 수용액이 아닌 $B(OH)_3$ -폴리올 혼합 수용액을 분석하는 것으로 바뀌었다. 폴리올은 $B(OH)_3$ 대비 1:2의 비율로 첨가하였다. 그 이유는 선행연구[20,22]에서 $B(OH)_3$ 와 폴리올의 물비가 2:1, 1:1, 1:2로 증가될수록 보론의 제거효율이 크게 증가함을 확인하였기 때문이다. Fig. 2에 각각의 실험구성을 정리하였으며 실험에 사용된 $B(OH)_3$, 자일리톨, 만니톨은 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 실험장치

본 연구에서 사용된 라만분광기는 Lambda Solutions, Inc.의 Dimension-P1이라는 모델로서 분석 가능한 영역이 $150\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 이고 해상도는 3.0 cm^{-1} 이며 785 nm 파장 대의 레이저(TE stabilized 785 nm diode laser)를 사용하는 기기이다. 측정은 광섬유(optical fiber)로 연결된 라만 프로브(LSI's Vector Raman Probe)에 의해 이루어지는데 외부 광의 영향을 최소화하기 위하여 같은 회사에서 제공되는 외장 샘플링 모듈(external sampling module)에 프로브를 삽

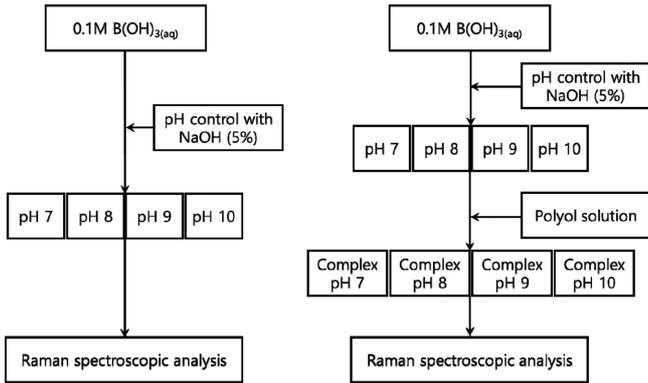


Fig. 2. Experimentals with Raman spectroscopy for pure B(OH)₃ (left) and B(OH)₃-polyol mixture (right) in aqueous solution.

입하는 방식을 취한다. 한편 2-1절에서 언급된 pH 별 순수 B(OH)₃ 수용액 또는 폴리올이 첨가된 B(OH)₃ 수용액을 2 mL 광학용 바이알(vial)에 채집하여 마찬가지로 외장 샘플링 모듈에 삽입하여 라만 분석을 진행한다.

2-3. 진동수 계산(frequency calculation)

본 연구에서는 계산화학의 진동수 계산을 이용하여 분자의 라만 스펙트럼을 이론적으로 예측하고 이를 실험과 비교하게 되는데 이 진동수 계산을 간단하게 설명하면 다음과 같다. 분자 내의 결합(bond)을 조화진동자(harmonic oscillator)로 근사하여 슈뢰딩거(Schrödinger) 방정식을 풀면 고유함수(eigenfunction)는 Hermite 다항식이 되며 고유값(eigenvalue)인 에너지와 이때 정의되는 진동수(vibrational frequency) ω 는 아래와 같이 표시된다.

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\omega \tag{2}$$

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{3}$$

여기서 h , n , k , m 은 각각 플랑크 상수, 양자수(quantum number), 결합의 힘의 상수(force constant), 환산질량(reduced mass)이다.

이렇게 분자의 직교(normal) 진동운동 모드(mode)와 그 진동수 ω 를 구하는 계산을 진동수 계산이라 부른다. 여기에 분자 내의 원소들이 진동운동을 할 때 분자의 쌍극자 모멘트(dipole moment)와 분극률(polarizability)이 변하게 되고 적외선 분광학(Infrared spectroscopy)은 쌍극자 모멘트의 변화를, 라만 분광학은 분극률의 변화를 감지하는 것이므로 라만 활성도(activity)가 큰 진동운동이라는 것은 분극률의 변화가 큰 진동운동임을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순수 B(OH)₃ 수용액 분석

평형식 (1)에서와 같이 보론은 수용액 내에서 pH 9 이하일 때에는 B(OH)₃, pH 9 이상일 때에는 B(OH)₄⁻의 형태로 존재한다고 알려져 있다[9]. 라만 분석에 앞서 B(OH)₃와 B(OH)₄⁻의 라만 피크를 계산 화학의 진동수 계산(frequency calculation)을 통하여[20,23,24] 이론적으로 예측하였는데 라만 활성도가 큰 대칭(symetric) B-O 신축운동

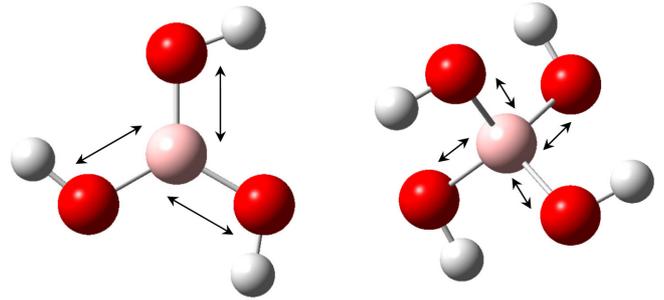


Fig. 3. B-O symmetric stretching vibrational modes for B(OH)₃ (left) and B(OH)₄⁻ (right). Red, white and incandine balls indicate oxygen, hydrogen and boron, respectively.

모드(stretching vibrational mode)의 진동수가 B(OH)₃와 B(OH)₄⁻, 각각 877.60 cm⁻¹과 727.63 cm⁻¹인 것으로 계산되었다. Fig. 3에서 보듯이 B(OH)₃는 같은 평면에서 중심원자 B와 주위 세 개의 O 원자들이 삼각형(triangular) 구조를 가지고 있고 B(OH)₄⁻는 중심원자 B와 주위 네 개의 O 원자들이 정사면체(tetrahedral)를 이루고 있다. B-O 신축운동 모드는 중심원자 B를 중심으로 모든 B-O 결합이 동기화되어 같이 늘어났다가 줄어드는 형태의 진동운동을 의미한다.

이제 순수한 B(OH)₃ 수용액의 pH별 라만 분석을 실시한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH=7에서 B(OH)₃의 대칭 B-O 신축운동 모드의 진동수인 877 cm⁻¹에서 라만 피크가 관찰되었으며 pH=8에서도 이 피크가 주된 피크로 관찰되었다. 한편 pH=9에서 730 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타나기 시작했으며 877 cm⁻¹에서의 피크 크기(intensity)가 pH가 증가하면서 지속적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. pH=10에서는 877 cm⁻¹의 피크는 거의 사라지고 730 cm⁻¹의 피크가 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다. 이 730 cm⁻¹의 피크는 B(OH)₄⁻의 대칭 B-O 신축운동 모드를 의미한다. 피크의 위치는 앞서 계산화학의 진동수 계산으로 예측한 결과 값과 거의 일치함을 알 수 있다. 이러한 피크 이동은 평형식 (1)에서 보여졌듯이 pH가 증가하면 B(OH)₃가 B(OH)₄⁻로 전환되는 방향으로 평형이 이동한다는 것을 정성적으로 확인한 결과이며 특히 pH=9 이상에서 급격한 평형이동이 발생한다는 기존의 실험결과와도 일치한다[9].

3-2. B(OH)₃-폴리올의 착화합물 분석

앞서 서론에서 언급했듯이 착화합물 형성이 더 유리한 것으로 선행연구에 의해 증명된 자일리톨을 중심으로 결과 보고 및 고찰을 진행하고자 한다. 먼저 순수한 자일리톨 분말(powder)을 물에 녹여 0.1 M의 수용액을 만든 다음 측정된 라만 스펙트럼(spectrum)을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 관찰되었던 B(OH)₃의 대칭 B-O 신축운동 모드의 진동수인 877 cm⁻¹ 영역에 자일리톨의 고유 라만 피크가 다소 퍼져서(broadened) 넓게 존재함을 알 수 있다. 만니톨에 대해서도 동일한 측정을 수행하였으나 마찬가지로 만니톨 고유의 라만 피크와 B(OH)₃의 대칭 B-O 신축운동 모드의 진동수가 같은 영역에서 겹치는 것으로 관찰되었다.

B(OH)₃의 OH기가 폴리올과 반응하면 한 개 또는 두 개의 물을 생성하는 탈수반응을 통해 착화합물이 형성되는데[20] Fig. 6와 같이 착화합물 내부에 B(OH)₃와 동일하게 B를 중심으로 O 원자들이 삼각형으로 배열된 구조가 존재하게 된다. 이 부분을 중심으로 착화합물의 대칭 B-O 신축운동이 일어나면 B(OH)₃와 비교해 볼 때 한

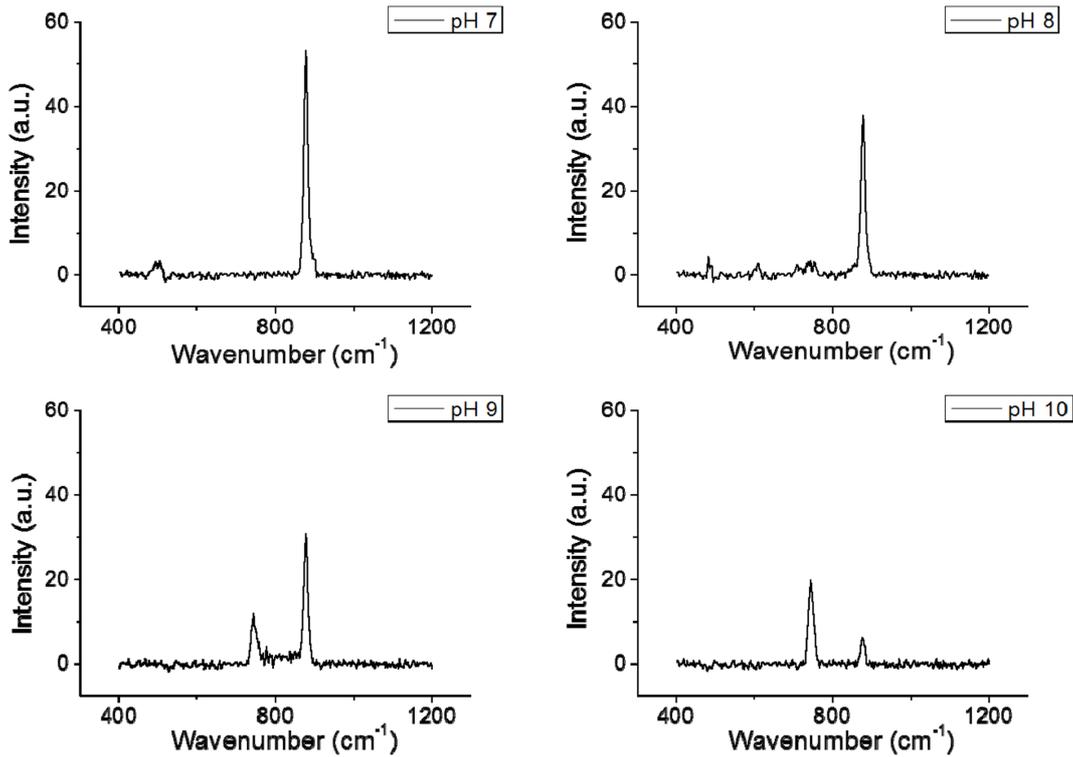


Fig. 4. Raman spectra of pure $B(OH)_3$ in aqueous solution at pH=7, 8, 9 and 10.

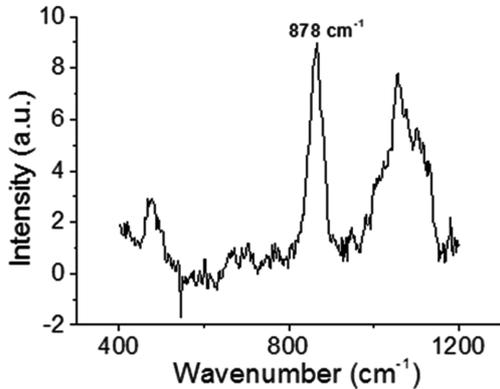


Fig. 5. Raman spectrum of pure xylitol in aqueous solution.

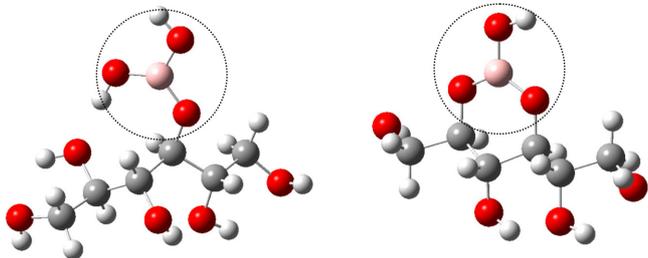


Fig. 6. Possible $B(OH)_3$ -mannitol complexes[20] after the release of one mole of water (left) and two moles of water (right). Red, white, gray and incarnadine balls indicate oxygen, hydrogen, carbon and boron, respectively.

쪽이 무거워진 형태이므로 $B(OH)_3$ 의 대칭 B-O 신축운동의 진동수인 877 cm^{-1} 에서 계산 상으로는 $10\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ 정도 적색 이동(red shift)

한 착화합물의 고유 진동수를 발견할 수 있을 것으로 기대되었다. 하지만 자일리톨과 만니톨의 고유 라만 피크가 877 cm^{-1} 영역에서 다소 넓게 퍼져서 존재함에 따라 발견하고자 하는 착화합물의 예상 라만 피크들과 겹쳐진다는 문제와 액상의 시료 측정에 있어서 라만 분석이 가지는 해상도의 한계 때문에 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물의 대칭 B-O 신축운동 모드의 진동수를 직접적으로 관찰하려는 원래의 의도는 실현되지 못했다.

이에 간접적으로라도 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물이 형성됨을 보여 주기 위하여 Fig. 4에서 $B(OH)_3$ 수용액의 pH에 따른 라만 스펙트럼들을 측정했듯이 pH를 증가시키면서 $B(OH)_3$ -자일리톨 혼합 수용액의 라만 스펙트럼들을 구하여 보았다. Fig. 7에 이를 정리하였는데 pH가 증가할수록 큰 변화라고는 할 수 없지만 877 cm^{-1} 영역의 피크가 감소하는 것으로 보인다. 이 영역의 피크에는 자일리톨의 고유 라만 피크와 $B(OH)_3$ 의 대칭 B-O 신축운동 피크, $B(OH)_3$ 와 자일리톨의 착화합물이 형성되었다면 약간 적색 이동한 착화합물의 대칭 B-O 신축운동의 피크가 겹쳐서 나타난다고 볼 때 착화합물이 형성되면 피크를 구성하는 주된 성분인 $B(OH)_3$ 가 줄어들기 때문에 약간의 피크 감소가 예상된다. 또한 미세하지만 pH=8에서부터 피크가 분리되는 것처럼 보인다. 하지만 액상 측정에 수반되는 라만의 낮은 해상도를 고려할 때 의미를 두기에는 조심스럽다. 다만 pH가 증가함에 따라 Fig. 4와는 달리 730 cm^{-1} 에서 $B(OH)_4^-$ 의 라만 피크가 전혀 관찰되지 않았다. 이는 수용액 중의 $B(OH)_3$ 가 평형식 (1)을 따르지 않고 다른 형태의 화학반응에 참여했음을 보여주며 그 반응이 $B(OH)_3$ 과 자일리톨의 착화합물 형성 반응일 수 있다는 것을 간접적으로 확인해 준다. 이는 이미 선행연구에서 보고되었듯이 계산화학을 통한 이론적인 가능성과 실험실 수준의 실제 역삼투압 공정 실험을 통해 얻어진 결과와 서로 상보적으로 연결되고 있다[20,22].

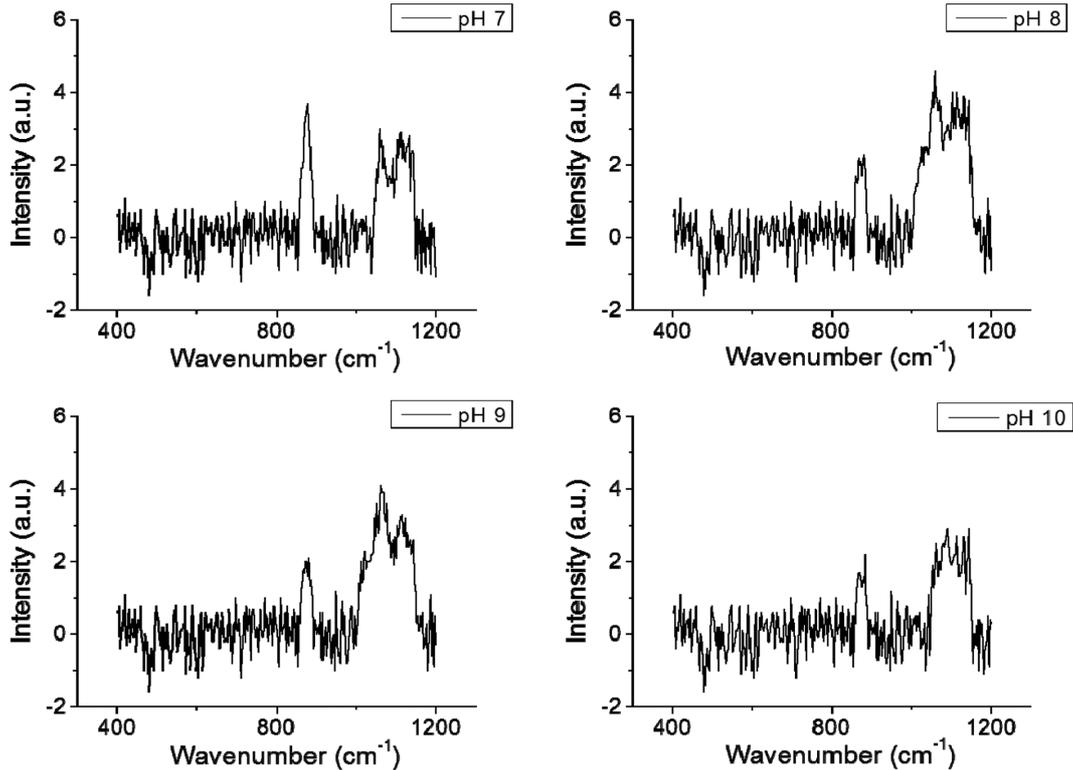


Fig. 7. Raman spectra of $B(OH)_3$ -xylitol mixture in aqueous solution at pH=7, 8, 9 and 10.

4. 결 론

본 연구는 해수 중에 존재하는 보론을 역삼투압 공정에서 더 효율적으로 제거하기 위해 폴리올을 착화제(complexing agent)로 사용하여 수용액 중 보론 화합물의 크기를 키우고자 하는 아이디어에 바탕을 두고 있다. 총괄 연구는 계산화학을 통한 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물 형성 가능성, 실험실 수준의 역삼투압 공정에서의 실제 검증, 라만 분광학을 이용한 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물에 대한 정성적인 확인의 세 갈래에서 진행되었는데 본 논문은 그 중 마지막 접근법의 결과를 보여주고 있다.

먼저 이미 알고 있는 수용액 중의 $B(OH)_3$ 와 $B(OH)_4^-$ 의 pH에 따른 화학평형을 기준으로 삼기 위하여 계산화학의 진동수 계산을 이용하여 두 물질의 라만 피크를 예상하고 라만 분석장비로 pH에 따른 라만 피크의 변화를 관찰하였다. 그 결과 pH 9 이하에서 $B(OH)_3$ 의 877 cm^{-1} 피크가, pH 9 이상에서 $B(OH)_4^-$ 의 730 cm^{-1} 피크가 각각 주된 피크로 관찰되어 pH가 증가하면서 $B(OH)_3$ 가 $B(OH)_4^-$ 로 전환되는 화학평형을 확인하였다. 이후 중성 조건에서 폴리올(자일리톨, 만니톨)을 첨가하여 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물이 형성될 경우 예상되는 라만 피크의 변화를 관찰하고자 했으나 폴리올들의 고유 라만 피크가 $B(OH)_3$ 의 특성 피크인 877 cm^{-1} 영역에서 넓게 퍼져 나타나 $B(OH)_3$ 뿐 아니라 예상되는 $B(OH)_3$ -폴리올 착화합물의 피크들과 겹치는 문제가 발생하여 직접적으로 $B(OH)_3$ -폴리올의 착화합물 형성 여부를 확인할 수 없었다.

이에 pH를 변화시켜가면서 $B(OH)_3$ -폴리올 수용액을 라만 분석한 결과 비록 간접적이지만 $B(OH)_3$ -폴리올의 착화합물 형성을 제시해 줄 수 있는 결과를 얻었다. pH를 높인 $B(OH)_3$ -폴리올 혼합 수용액에서 $B(OH)_4^-$ 의 특성 진동수인 730 cm^{-1} 이 전혀 검출되지 않았다는

것이 그것이다. 이는 $B(OH)_3$ 가 $B(OH)_4^-$ 로의 평형이동이 아닌 다른 화학적 반응이 관여되었음을, 즉 $B(OH)_3$ -폴리올의 착화합물 형성 가능성을 말해 준다. 이 결과는 앞서 언급한 다른 두 접근법의 결과들과 결합됨으로써 일관적인 의미를 가질 수 있었다.

감 사

이 연구는 해양수산부 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수 담수화 기반기술개발 과제(과제번호: C-D-2014-1212)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Water, The Power, Promise, and Turmoil of North America's Fresh Water, National Geographic Special Edition(1993).
2. Morris, R. M., "The Development of the Multi-stage Flash Distillation Process: a Designer's Point," *Desalination*, **93**, 57-68 (1993).
3. Ophir, A., Gendel, A. and Kronenberg, G., "The LT-MED Process for SW Cogen Plants," *Desal. Water. Reuse.*, **4**, 28-31(1994).
4. Shaban, H. I., "Reverse Osmosis Membranes for Seawater Desalination State-of-the-art," *Separ. Purif. Methods*, **19**, 121-131(1990).
5. Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K. and Wie, J.-M., "Advances in Seawater Desalination Technologies," *Desalination*, **221**, 47-69(2008).
6. Lee, K. P., Arnot, T. C. and Mattia, D., "A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-development to Date and Future Potential," *J. Membr. Sci.*, **370**, 1-22(2011).
7. Nadav, N., "Boron Removal from Seawater Reverse Osmosis

- Permeate Utilizing Selective Ion Exchange Resin," *Desalination*, **124**, 131-135(1999).
8. WHO, Boron in drinking water - Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality(2009).
 9. Zeebe, R. E., Sanyal, A., Ortiz, J. D. and Wolf-Gladrow, D. A., "A Theoretical Study of the Kinetics of the Boric Acid-borate Equilibrium in Seawater," *Mar. Chem.*, **73**, 113-124(2001).
 10. Maya, L., "Identification of Polyborate and Fluoropolyborate Ions in Solution by Raman Spectroscopy," *Inorg. Chem.*, **15**, 2179-2184(1976).
 11. Su, C. and Suarez, D. L., "Coordination of Adsorbed Boron - a FTIR Spectroscopic Study," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 302-311 (1995).
 12. Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B. and Moulin, P., "Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges," *Water Res.*, **43**, 2317-2348(2009).
 13. Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M. S., Balazs, Y., Katz, I. and Dosoretz, C. G., "Boron Removal from Water by Complexation to Polyol Compounds," *J. Membr. Sci.*, **286**, 45-51(2006).
 14. Glueckstern, P. and Priel, M., "Optimization of Boron Removal in old and New SWRO Systems," *Desalination*, **156**, 219-228(2003).
 15. Redondo, J., Busch, M. and Witte, J.-P.D., "Boron Removal from Seawater Using FILMTEC™ High Rejection SWRO Membranes," *Desalination*, **156**, 229-238(2003).
 16. Power, P. P. and Woods, W. G., "The Chemistry of Boron and its Speciation in Plants," *Plant Soil*, **193**, 1-13(1997).
 17. Belcher, R., Tully, G. W. and Svehla, G., "A Comparative Study of Various Complexing Agents (polyols) Used in the Titration of Boric Acid," *Anal. Chim. Acta*, **50**, 261-267(1970).
 18. Boeseken, J. and Vermaas, N., "On the Composition of Acid Boric Acid-diol Compounds," *J. Phys. Chem.*, **35**, 1477-1489 (1931).
 19. Dydo, P., Nemš, I. and Turek, M., "Boron Removal and Its Concentration by Reverse Osmosis in the Presence of Polyol Compounds," *Separ. Purif. Tech.*, **89**, 171-180(2012).
 20. Kim, M.-K., Eom, K. H., Lim, J.-H., Lee, J.-K., Lee, J. D. and Won, Y. S., "Simple Boron Removal from Seawater by Using Polyols as Complexing Agents: A Computational Mechanistic Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 1(2015).
 21. Won, Y. S., Lim, J.-H., Lee, J.-K., Kim, S. H. and Lee, T. Y., Method for removing boron in seawater using complex compound formation and subsequent reverse osmosis, Korea Patent No. 10-2013-0167585(2013).
 22. Park, B. S., Lee, J. S., Kim, M. S., Won, Y. S., Lim, J.-H. and Kim, S. H., "Enhanced Boron Removal Using Polyol Compounds in Seawater Reverse Osmosis Processes," *Deswater*, DOI:10.1080/19443994.2015.1038596.
 23. Won, Y. S., "Computational Study on the Decomposition of Tetra-neopentyl Zirconium for the Chemical Vapor Deposition of Zirconium Carbide," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 1438-1443(2012).
 24. Won, Y. S., "Exploration for the Potential Precursors for Zirconium Carbide Atomic Layer Deposition Via Comprehensive Computational Mechanistic Study of the Gas Phase Decomposition of Neopentyl Zirconium Derivatives," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 2077-2080(2012).