

## 폐수와 해수로부터 용존 붕소를 회수하는 연구동향

정성수 · \*김명진

한국해양대학교 환경공학과

### Trends in Recovering Dissolved Boron from Wastewater and Seawater

Sungsu Jung and \*Myung-Jin Kim

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

#### 요 약

전 세계적으로 해수로부터 자원을 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 해수 중 붕소농도는 약 4.5ppm로 낮지만 해수 전체의 용량을 고려하면 용존량이 약 5조 4천억 톤에 이른다. 붕소는 300여종의 산업에 필수적으로 사용되는 자원으로 현재 우리나라는 붕소를 전량 수입하고 있고 연간 700억 원 이상을 붕소수입에 지출하고 있다. 본 글에서는 폐수와 해수로부터 붕소를 제거하거나 회수하는 국내·외 연구동향과 관련기술을 소개하였다. 대부분의 연구는 해수담수화 과정에서 붕소를 제거하는 목적으로 진행되었으며, 붕소의 회수는 주로 폐수나 염수에서 이루어졌다. 용존 붕소를 회수하는 기술은 이온교환법이 대표적이며, 흡착·여과막 공법(Adsorption Membrane Filtration, AMF), 용매추출법 등이 있다.

**주제어** : 용존 붕소, 회수, 폐수, 해수, 이온교환법, 흡착·막여과 공법

#### Abstract

A lot of researches have been carried out on the recovery of resources from the seawater all over the world. The boron concentration in seawater is low about at 4.5ppm, but considering the volume of seawater, the total weight of dissolved boron amounts to about 5.4 trillion tons. The boron is an essential resource in about 300 kinds of industries. Korea has imported all of the boron and spent more than 700 billion won each year. In this article, we introduce the domestic and international research trends and technologies for removing or recovering the boron from wastewater and seawater. Most of the researches have been conducted to remove the boron from the desalination process, and to recover the boron mainly from wastewater and brine. The technique for the recovery of the dissolved boron includes the ion exchange, which is the most representative, the adsorption membrane filtration (AMF), solvent extraction, and so on.

**Key words** : dissolved boron, recovery, wastewater, seawater, ion exchange, adsorption membrane filtration

#### 1. 서 론

붕소는 국내 22개 56종 희소금속에 포함되는 자원으로 유리섬유, 원자력 발전소, 반도체 산업, 2차 연료전

지, 세정제, 암치료, 화장품 등 300여종의 다양한 산업에 필수적으로 사용되고 있으며, 새로운 기술력의 발달로 그 이용가치가 급상승하고 있다. 그러나 우리나라는 붕소를 전량 수입에 의존하고 있어 국가적 지출이 상당

· Received : January 11, 2016 · 1st Revised : February 17, 2016 · 2nd Revised : July 6, 2016 · Accepted : August 5, 2016

\*Corresponding Author : Myung-Jin Kim (E-mail : kimmj@kmou.ac.kr)

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

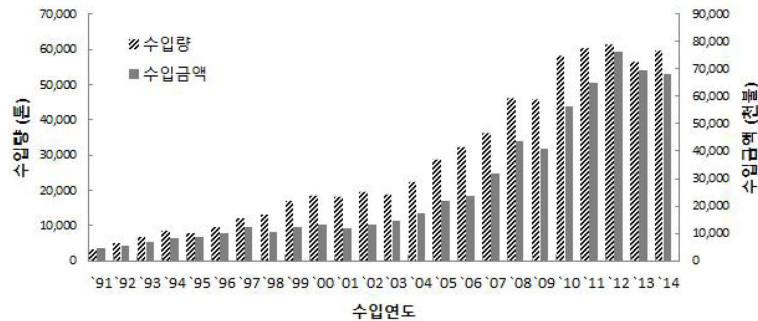


Fig. 1. Annual amounts of imported boron compounds (Source: The Ministry of Knowledge Economy, customs clearance data, import and export declarations).

하다. 예를 들면, 2014년 오르토붕산( $H_3BO_3$ ), 삼염화붕소( $BCl_3$ ), 붕산칼슘 등 총 13개 붕소화합물의 수입금액이 \$68,109,000에 달하고, 붕소 및 붕소화합물의 전체 수입량은 연평균 10% 이상 증가하고 있다(Fig. 1). 향후 제철, 화학 및 섬유 산업의 발달에 따라 붕소의 수요는 매년 증가할 것으로 예상된다.

현재는 국내 붕소수입이 원활하게 이루어지고 있으나 전 세계 붕소매장량의 70% 이상을 터키가 차지하고 있어 자원의 편재성이 매우 높기 때문에 붕소의 수요증가 시 자원의 무기화 가능성이 높다(Table 1). 또한 전 세계 붕소매장량과 2012년 생산량을 고려한 가채년수는 약 47년으로 추산되며, 향후 육상자원의 고갈 및 단가 상승의 우려가 있다.<sup>1)</sup>

Table 1. World's major producing countries and reserves of boron ( $B_2O_3$  critertia)

Country	Total reserves ( $10^6$ ton)	
	Data of US Geological Survey	Data of National Boron Research Institute
Turkey	150	563
USA	80	80
Chile	47	41
China	n.a.	36
Peru	n.a.	22
Bolivia	22	15
Argentina	9	9
Iran	1	n.a.
Total	309	766

\*Source : Data of US Geological Survey and National Boron Research Institute (Turkey)

해수 중에는 육상에서 알려진 모든 원소가 포함되어 있으나, 소금, 브롬, 마그네슘 등이 주로 상업적인 목적으로 채취되거나 추출되어왔다. 자원의 고갈에 대비하여 일본, 독일, 미국을 비롯한 선진국에서는 해수로부터 이들 자원을 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국의 경우 염수(brine)로부터 리튬과 붕소를 상업적으로 생산하고 있고 우리나라를 회수하기 위한 새로운 흡착제의 개발 및 회수 시스템의 경제성을 검토하고 있다. 일본은 리튬 등 주요자원의 공급량 부족 또는 고갈을 일찍부터 염수에 두어 1980년대부터 해수에서의 자원추출을 위한 연구개발을 진행하고 있다.

우리나라는 암석상태로 존재하는 광물에 대한 선별처리는 많이 수행해왔으나, 지금까지 해수로부터 회수급속을 회수하는 연구는 다양한 회수급속에 대해 진행되지 않고 리튬에 한정되어있었다. 최근 리튬추출 기술개발에 투자가 집중되면서 비교적 높은 수준의 인프라가 구축되었으나, 해양용존자원 추출기술 개발을 위한 인프라에 있어서 리튬과 그 외 용존자원의 불균형이 심하다.

해수 중 붕소는 비록 미량(약 4.5 ppm)으로 존재하지만 해수 전체의 용량을 고려하면 용존량이 약 5조 4천 억톤으로 실로 막대하다. 따라서 해수로부터 효과적으로 붕소를 회수하는 기술개발은 국내 산업시장의 경제적 효과뿐만 아니라 국가 경쟁력에도 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

본 글에서 국내·외 붕소 제거 및 회수 연구동향과 관련기술을 소개함으로써 국내에서 붕소를 회수하는 기술 개발에 대한 관심이 높아지기를 기대한다.

## 2. 용존 붕소 제거기술

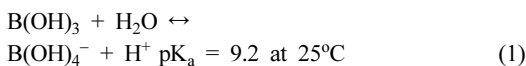
전 세계적으로 붕소에 관한 연구는 대부분 제거를 목

적으로 이루어졌으며, 이것은 주로 해수담수화 공정의 해수 역삼투(Sea Water Reverse Osmosis, SWRO) 투과수에서 붕소가 효과적으로 제거되지 않았기 때문이다.

붕소가 체내에 과잉 섭취되면 독성을 야기하기 때문에 세계보건기구(WHO)에서는 먹는물 수질기준에서의 붕소허용농도를 0.5 ppm 으로 규제해왔다. 그러나 붕소에 대한 WHO 기준은 2011년에 0.5 ppm에서 2.4 ppm로 급격히 상향 조정되었다. 그 이유는 독성에 대한 새로운 연구결과가 나왔고 해수의 4.5 ppm농도로 존재하는 붕소를 기준치인 0.5 ppm까지 낮추는데 경제적인 어려움이 있었기 때문이다. 2008년의 전세계적 금융위기와 이에 따른 2009년의 경제침체가 WHO 붕소 음용수 수질기준 조정과 상관관계가 있다면 향후 세계경제가 회복되었을 때 WHO 붕소기준이 다시 낮아질 가능성이 높으므로 이에 대비한 기술개발이 필요하다. 한편, 현재 대부분의 SWRO 시설에서 생산되는 투과수 중의 붕소농도는 국내 먹는물 수질기준(1 mg/L)을 만족하지 못하기 때문에 음용수로 이용하기 위한 후처리가 반드시 필요하다.

붕소는 식물에 필수 미량원소이지만 과잉 공급되었을 때 식물성장을 저해하기 때문에 붕소가 다량 포함된 해수담수화 생산수는 농업용수로 부적합하다.<sup>2)</sup> 초기 해수담수화시설은 주로 증발법을 이용한 시설이 주를 이루었으나, 점차 역삼투 공정(Reverse osmosis, RO)으로 전환하는 추세를 보여 2008년 기준으로 세계 해수담수화시설의 약 60%가 역삼투 공정을 이용하고 있다.<sup>3)</sup> RO 공정은 증발법이나 전기투석법에 비해 담수생산비용이 낮고 처리속도가 빨라 경제성이 높으나, 증발법에 비해 해수 용존물질 제거에 있어 취약한데 그 중 가장 문제가 되는 것이 붕소이다.

붕소는 약알칼리성인 해수에서  $B(OH)_3$  또는  $B(OH)_4^-$ 로 존재하며, 용존형태는 염도, 온도, pH, 압력의 영향을 받으며 가장 큰 영향을 미치는 것은 pH이다 (Fig. 2). 식 1에서 보는 바와 같이 붕산의 pKa 값은 9.2이다. pH가 10 이상인 물에서는 대부분의 붕소가  $B(OH)_4^-$  형태로 존재하고, pH가 8~10 범위인 물에서는 붕소가  $B(OH)_3$  와  $B(OH)_4^-$  두 가지 형태로 존재한다.



약알칼리성을 띠는 해수의 pH에서는 다량의 붕소가

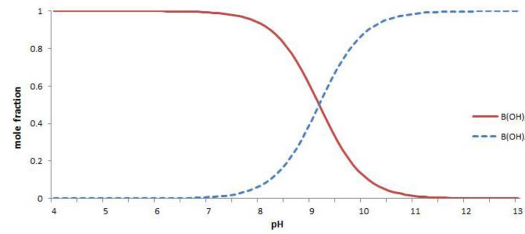


Fig. 2. Mole fraction of boric acid and borate ion according to pH.

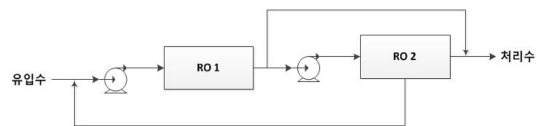


Fig. 3. Double-pass RO.

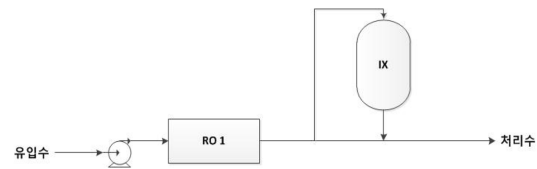


Fig. 4. Single pass RO combined with ion exchange.

$B(OH)_3$  형태로 RO막을 통과하기 때문에 붕소제거율이 매우 낮다. 이 문제를 해결하기 위해 RO 공정에서 알칼리를 첨가하여 해수의 붕소를  $B(OH)_4^-$  형태로 전환하는 전처리 과정이 제시되었으나, 지속적인 알칼리제 소비와 알칼리성 해수를 중화하는 후처리 등 비효율적인 부담이 크다.

해수담수화기술에서 역삼투 공정만으로는 붕소를 제거하기 어렵기 때문에 이를 해결하기 위한 다양한 추가 공정기술이 제시되었다. 대표적으로 RO 공정을 직렬 혹은 병렬로 다단 구성하여 단일 RO 공정보다 붕소제거 효율을 높이는 다단 역삼투법(double pass RO)과 RO 공정과 이온교환 컬럼반응조를 결합한 이온교환법이 있다(Figs. 3 and 4). 다단 역삼투법과 이온교환법은 모두 붕소제거 효율이 90% 이상으로 높지만, 다단 역삼투법은 운영비용이 높고 이온교환법의 경우 처리속도가 느린 단점이 있다.<sup>4)</sup>

### 3. 용존 붕소 회수기술

용존 붕소 회수는 대부분 지열폐수, 산업폐수, 염수(brine)를 대상으로 진행되었으며, 붕소의 농도가 높은

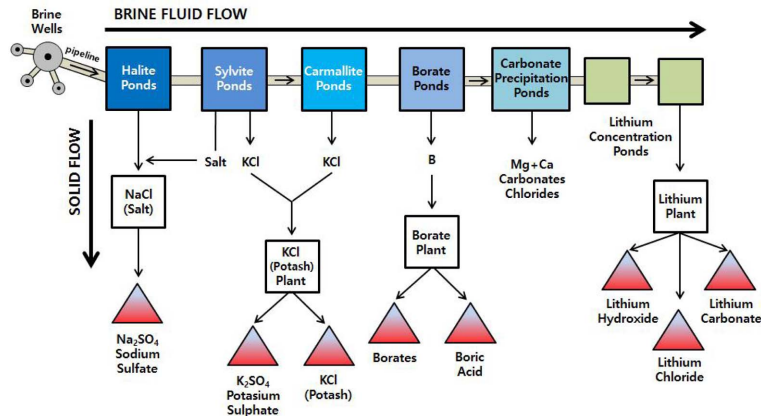


Fig. 5. Recovery of lithium and boron from Searles lake (salt lake) in United States.

폐수를 대상으로 한 연구가 대부분이고, 일부 지열폐수를 대상으로 한 연구도 있었다.<sup>5)</sup> 붕소가 다량 함유되어 있는 온천수 및 천연가스, 간수가 많은 일본에서는 제 2차 세계대전 중에 지열수로부터 붕소를 채취하였다는 보고도 있다. 그러나 비교적 농도가 낮은 해수로부터 직접 붕소를 회수하는 연구는 진행된 바 없다.

붕소회수 분야는 일본과 미국의 주도하에 기술개발이 이루어져왔다. 일본의 Kurita Water는 1995년에서 2007년 사이에 꾸준히 붕소관련 특허출원을 했으며, 폐수로부터 붕소를 회수하는 장치를 개발해서 실용화했다.<sup>6)</sup> 또한 미국의 붕소생산기업인 IMC Chemicals은 광물이 아닌 염호(Searles Lake)로부터 붕소를 생산하고 있다.<sup>7)</sup> 염호 중 붕사의 농도는 약 1.5%이며 붕소추출기술로 연간 82,500톤의 붕산나트륨 및 붕산을 생산하고 있다 (Fig. 5).

붕소를 회수하는 기술은 이온교환법이 가장 대표적이며, 흡착-여과막 공법(Adsorption Membrane Filtration, AMF), 용매추출법 등이 있다. 용존 붕소를 회수하기 위한 기술별 세부내용은 다음과 같다.

### 3.1. 이온교환법

이온교환법은 용액을 고체수지와 접촉시켜 용액 중에서 추출하고자하는 성분이온을 수지의 관능기(functional group)와 교환하여 용액내 유기금속을 회수하는 방법이다. 붕소를 회수하는 고체수지는 붕소의 교환순위(선택성)가 낮은 음이온교환수지를 대신해 선택성이 높은 N-Methylglucamine (NMG)형의 붕소선택성수지(boron selective resin, BSR)를 주로 사용한다(Fig. 6). BSR은 붕소와 반응하여 착물을 형성하는데, 붕산착물의 안정

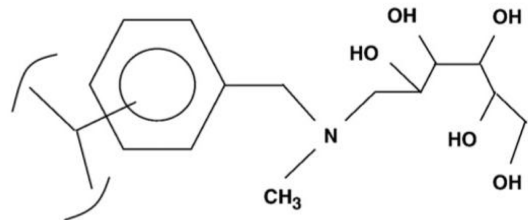


Fig. 6. The structure of boron selective chelating resin containing NMG group.

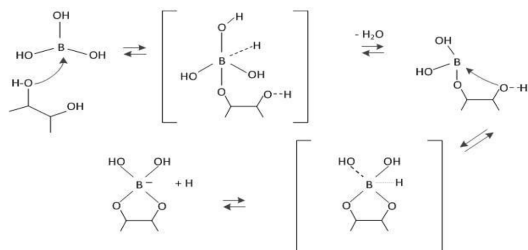


Fig. 7. Binding mechanism of boron by NMG type chelating resin.

성은 사용한 diol의 유형에 따라 달라지며, Fig. 7에서와 같은 메커니즘을 통해 붕소와 결합한다.<sup>8)</sup>

NMG형의 BSR에 의한 붕소 회수는 다음 세 단계로 구성되어있다: (1) 용액으로부터 붕소를 분리시켜 BSR에 흡착시키는 단계(adsorption), (2) 흡착된 붕소를 BSR로부터 탈착시키는 세출단계(elution), (3) 수지를 재사용하기 위한 재생단계(regeneration). 황산이나 염산과 같은 강산을 이용한 붕소 탈착 후 수산화나트륨을 이용한 BSR의 반복 재생이 가능하다.<sup>6)</sup>

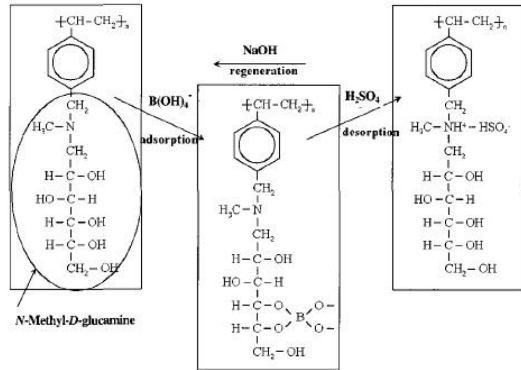


Fig. 8. Adsorption and desorption of boron by BSR, and regeneration of BSR.<sup>9)</sup>

이온교환법은 공정이 비교적 단순하고, 붕소회수 효율이 높으며, 다른 방법에 비해 반복 사용이 가능하고 저농도의 붕소회수에 매우 효과적인 장점을 지니고 있다.<sup>10)</sup> 일본 Kurita water는 이온교환법을 이용하여 산업 폐수로부터 붕소를 회수하는 기술을 실용화하였다.<sup>6)</sup>

이온교환법에서는 일반적으로 컬럼타입의 반응조를 이용하며, 컬럼 내에 고체수지를 충전한 다음 용액을 주입시켜 수지의 관능기와 용액 내 붕소의 반응을 통해

붕소를 회수한다. 컬럼에 충전되는 BSR의 입자크기가 작을수록 소요되는 펌프동력이 커지기 때문에 입자크기에 제한을 가지며, 처리속도가 비교적 느리다.

BSR은 1970년대 요업산업에서 magnesium brine으로부터 붕산염 이온을 제거하는 목적으로 개발되었으며, 컬럼방식의 이온교환 공정에서 주로 이용되었기 때문에 bead 형태가 대표적이다. 현재까지 상용화된 BSR은 미국(Rohm & Haas, Dow chemicals), 일본(Mitsubishi chemical Co.), 영국(Purilite Interna. Co.)에서 생산되고 있다. 전 세계적으로 판매되는 BSR의 종류 및 특징을 Table 2에 정리하였다.<sup>11)</sup>

상용화된 BSR의 직경은 300 ~ 1200  $\mu\text{m}$ 으로 큰 편이고, 이온교환용량은 0.6 ~ 1.2  $\text{q}\cdot\text{L}^{-1}$ 이다. 상용화된 BSR의 지지체는 대부분 폴리스티렌(polystyrene)이고, 작용기는 모두 NMG로 동일하다.

중국에서는 2000년대부터 BSR을 개발하는 원천기술 확보를 위해 많은 연구를 진행하고 있다. Sian power resin factory에서는 자체 개발한 XSC-800을 상용화하였으며, 이는 기존에 상용화된 BSR과 비교해 흡착능력이 떨어지지 않는다.<sup>12)</sup> 또한 기존의 BSR과 달리 silica를 지지체로 이용하여 우수한 흡착용량을 가진 BSR을 개발하였다.<sup>13)</sup> 국내에서는 bead 형태가 아닌 섬유형태

Table 2. Commercially available boron selective resins

Country Company	Product	Polymer structure	Functional group	Mean diameter ( $\mu\text{m}$ )	Total capacity ( $\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ )
<b>USA</b>	AmberliteTM	PWA10	Macroporous polystyrene	300-1200	$\geq 0.7$
Rohm & Haas	IRA743	Macroporous polystyrene	N-Methyl glucamine	500-700	0.7
<b>Japan</b>	Diaion	CRB01	Macroporous polystyrene-DVB	300-1200	$\geq 1.2$
Mitsubishi Chemical Co.	CRB02	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	300-1200	$\geq 0.9$
	CRB03	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	350-550	$\geq 0.7$
	CRB05	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	350-850	$\geq 0.95$
<b>USA</b>	DowexTM	BSR-1	Macroporous polystyrene-DVB	550 $\pm$ 50	0.7
<b>UK</b>	Purilite	S108	Macroporous polystyrene-DVB	650 $\pm$ 70	0.6
Purilite Interna. Co.	S110	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	600 $\pm$ 100	0.8

의 붕소흡착제 개발을 시도한 바 있으나 기술 상용화에는 이르지 못했다.<sup>14-15)</sup> 그 외, 관능기로 NMG가 아닌 GMA (glycidyl methacrylate), DEA (Diethylamine), TEA (Triethylamine) 등을 적용하는 시도가 있었다. 이것은 NMG의 효율이 가장 우수하기는 하지만 가격이 워낙 높아 경제성이 떨어지기 때문에 대체 가능한 관능기 개발이 요구되기 때문이었다.

### 3.2. 흡착-막여과 공법

흡착-막여과 공법(Adsorption Membrane Filtration, AMF)은 흡착제와 분리막의 혼성공정으로, 1990년대 초반에 처음 제안되어 본격적인 연구가 2000년 이후부터 진행되었다. 붕소를 회수하기 위해 BSR을 고정상 칼럼에 충전하여 사용하던 기존의 방법과는 달리, AMF 공법은 BSR과 붕소용액이 함께 관로를 따라 흐르면서 붕소가 BSR에 흡착하고, 분리막을 통해 붕소로 포화된 BSR과 유출수를 분리하는 공정이다(Figs. 9 and 10).

기존의 칼럼방식은 일정크기 이상의 BSR을 사용해야

하기 때문에 흡착용량을 향상시키는데 한계가 있고 추가동력 소모가 있어 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 이와 같은 한계를 극복하기 위해 새롭게 도입된 것이 AMF 공정이다. 전통적인 칼럼방식에 비해 AMF 공정이 갖는 장점은 미세한 BSR을 사용할 수 있다는 것이다. 고정상의 결핍으로 구성된 이전의 흡착공정에 미세한 흡착제 입자를 사용하면 큰 압력이 발생하기 때문에 이를 사용할 수 없다. BSR의 크기가 작아지면 표면적이 커져서 흡착속도가 빨라지고 흡착용량이 증가하여 궁극적으로 적은 양의 BSR을 사용하여 고효율·저비용의 붕소흡착을 가능하게 한다.<sup>11)</sup> 터키에서는 상용화된 2가지 BSR을 분쇄하여 입자크기에 따른 붕소흡착능 변화를 연구하였으며, 입자크기를 1/10정도로 작게 하였을 때 붕소흡착효율이 약 10% 증가하고 흡착반응이 평형에 도달하는 시간이 약 12배 감소하는 결과를 확인하였다.<sup>18)</sup>

AMF 공정은 기존의 칼럼방식에 비해 화학약품 소모가 적고, 높은 압력이 필요 없으므로 에너지 소모가 적고, 어떤 분리막과도 조합할 수 있는 장점이 있다. 지금까지 ultrafiltration (UF)를 이용한 AMF 연구가 진행되기도 했으나 대부분 microfiltration (MF)를 이용하였다.<sup>19-20)</sup>

AMF 공정에서 붕소회수율에 가장 큰 영향을 미치는 것은 BSR과 용액 사이의 접촉시간이며 BSR의 표면적은 반응속도를 크게 좌우한다.<sup>18)</sup> 즉, H/D 비율을 높이고 유속을 감소시킴으로써 접촉시간을 늘리면 붕소회수율은 증가할 수 있다. 향후 AMF 공정의 핵심 소재인 BSR 및 분리막에 대한 폭넓은 연구와 함께 공정 최적화 연구가 필요하다. 또한 BSR의 흡착성능 향상과 더불어 BSR에 의한 관로 또는 막의 막힘 문제에 대응한 관로길이, 유속, 유량, 체류시간(HRT) 등의 설비조건 도출이 연구되어야 한다.

AMF 공법은 육상 플랜트 뿐만 아니라 해수에 직접 담지하는 방식으로 응용이 가능하여 기술의 활용범위가 넓다. 하지만 지금까지 AMF 공정의 연구사례가 적고 적합한 미립자 BSR의 개발이 거의 이루어지지 않아 기술개발이 미진한 편이다. 또한 해수에 적용 시 분리막에서의 바이오파울링은 AMF 공정의 효율 저하로 이어지는 문제점이 제기되고 있다.

### 3.3. 용매추출법

용매추출법은 유기용매와 수용액을 접촉시켜 분배계수 차이에 의해 유기금속을 유기용매로 추출하는 방법

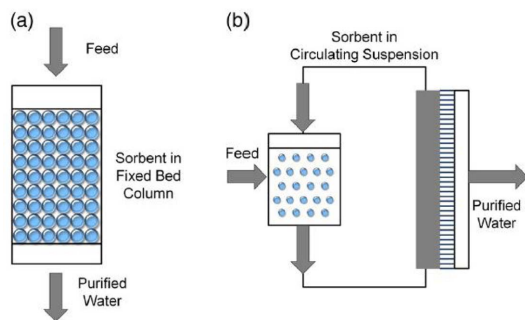


Fig. 9. Comparison between (a) a conventional fixed bed column and (b) the AMF system.<sup>16)</sup>

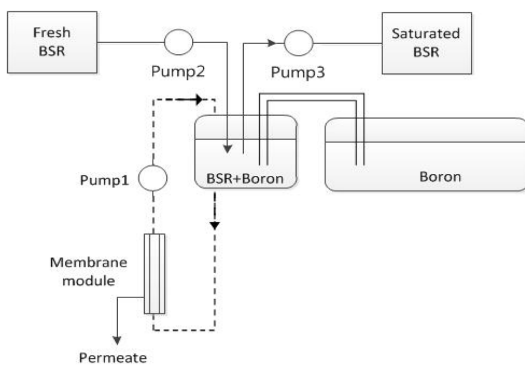


Fig. 10. Detail process of the AMF system.<sup>17)</sup>

**Table 3.** Advantages and disadvantages of the boron recovery techniques

공법	장점	단점
이온교환법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 선택적인 붕소추출 가능</li> <li>- BSR 반복사용 가능</li> <li>- 저농도 붕소추출에 적용 가능</li> <li>- 연속공정 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 컬럼타입에 의한 동력소모</li> <li>- 일정크기 이상의 BSR을 사용해야하므로 흡착성능 향상이 어려움</li> <li>- 대용량 처리에 부적합</li> </ul>
AMF공법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 선택적인 붕소추출 가능</li> <li>- BSR 반복사용 가능</li> <li>- 저농도 붕소추출에 적용 가능</li> <li>- 미립자 흡착제 사용이 가능하여 흡착효율 향상가능</li> <li>- 대용량 처리 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 아직까지 연구가 많이 진행되지 않았고 개발 초기단계임</li> <li>- 상용화하기 위해 보다 많은 연구와 노력이 필요함</li> </ul>
용매추출법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 선택적인 붕소추출 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 저농도 붕소용액에서 적용이 곤란</li> <li>- 유기오염이나 약제손실에 의한 후처리비용 발생</li> </ul>

으로 다른 방법에 비하여 회수율이 비교적 높기 때문에 유기금속 광석의 정제공정이나 유기금속의 농도가 높은 용액에 대하여 많이 사용되어왔다.<sup>7)</sup> 그러나 대량의 해수를 취급해야하는 해수 유기금속 회수에는 그다지 많이 사용되지 않았다. 그 이유는 미량이라는 하지만 용매의 일부가 해수에 용해되거나 혼입되어 해수 중에 유출되므로 경제적으로나 환경오염 면에서 매우 불리하기 때문이다.

지금까지 용매추출법으로 붕소를 분리하여 회수하는 많은 연구가 수행되었으며, 이 중에서 상용화된 대표적인 추출제는 polyol이다.<sup>7)</sup> 간수 및 이온교환 세척액 중에 존재하는 붕소는 OH<sup>-</sup> 기를 갖는 polyol 계의 추출제와 boric acid-diol complex 즉, B(OH)<sub>3</sub>-[(OH)<sub>2</sub>R]<sub>x</sub>를 형성하면서 수용액상으로부터 유기용매로 추출이 된다. 미국의 붕소생산기업인 IMC Chemicals은 광물이 아닌 염호(Searles Lake)로부터 붕소를 생산하고 있다.<sup>7)</sup> 이 회사는 용매추출법을 이용하여 염수로부터 붕산을 회수하고 추출제로는 polyol (3-chloro-2-hydroxy-5-isooctyl-benzenemethanol)을 사용한다.

효율적인 추출에 영향을 미치는 요인으로는 유기용매와 수용액상의 부피비, 추출제의 농도, 온도, pH, 존재하는 금속 이온농도 등이 있으며, 저농도의 붕소분리에는 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다.<sup>9)</sup> 용매추출법은 폐수 중에서 붕소를 선택적으로 봉산이나 봉산소다의 형태로 회수하기 위한 것으로 폐기물을 발생하지 않는 유용한 기술이다. 그러나 폐수처리에 직접 적용하는 것은 추출액 용해에 의한 유기오염이나 약제손실에 의한 처리비용 상승 등의 문제가 발생하므로 바람직하지 않다. 따라서 이 방법은 주로 이온교환처리 후의 재생

폐액 처리에 적용되어왔다.<sup>6)</sup> Table 3에 붕소를 제거하거나 회수하는 주요기술 4가지의 장·단점을 정리하였다.

#### 4. 결 론

앞으로 육상광물자원의 고갈과 산업발달에 따른 자원 수요 증대가 가속화됨에 따라 해수에 용존되어 있는 희소금속들을 미래자원으로 확보하는 ‘해양 용존 자원 회수기술’ 개발의 필요성은 매우 크다. 용존 붕소를 회수하는 여러 가지 기술 중 지금까지 이온교환법에 대한 연구가 가장 활발하게 진행되어왔다. 이온교환법은 선택적인 붕소추출과 연속공정이 가능하지만 일정크기 이상의 흡착제를 사용해야하므로 흡착성능 향상이 어렵고 대용량 처리에 부적합하다는 단점이 있다. 용매추출법의 경우 붕소추출의 선택성이 매우 높으나, 유기오염이나 약제손실에 의한 후처리비용이 발생할 우려가 있다. 이에 대한 대안으로 미립자 흡착제 사용이 가능한 AMF 공정이 제시될 수 있다. AMF 공정은 아직까지 연구가 많이 진행되지 않았으나, 타 기술에 비해 실용화 가능성이 가장 높은 기술로 판단된다. 다만, 실용화하기 위해서는 고성능 미립자 흡착제 개발과 AMF 공정 최적화를 위한 많은 노력이 필요하다.

#### References

1. Roskill, 2010 : Boron: Global industry markets and outlook, Twelfth Edition. ISBN 978 0 86214 561 3, pp. 21-29, Roskill Information Services LTd, London, UK.
2. Eaton, S. V., 1940 : Effects of boron deficiency and excess



- on plants, *Plant Physiol*, 15(1), pp. 95-107.
3. IDA, 2008 : Desalination in 2008 global market napshot, Desalination Data.
  4. Jacob, C., 2007 : Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology, *Desalination*, 205(1), pp. 47-52.
  5. Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, M., Iwanaga, T., Hirowatari, K., 2004 : Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins— I. Laboratory Tests, *Reactive & Functional Polymers*, 60, pp. 163–170.
  6. Yoshihiro, H.V., 2009 : Water and wastewater monitoring(43): Boron recovery system from waste water, *Journal of environmental hi-technology*, 17(4), pp. 85-89.
  7. Lee, J.C., 2005 : Current status in the recovery of metal value from seawater, *The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 42(5), pp. 513-522.
  8. Marston, C., Busch, M. and Prabhakaran, S., 2005 : A boron selective resin for seawater desalination, *Proceedings of European Desalination Society Conference on Desalination and the Environment*, Santa Margherita Ligure, Italy.
  9. Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A.E., Kocakerim, M.M. and Copur, M., 2004 : An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor, *Desalination*, 160(2), pp. 159-166.
  10. Jung, B.Y., Kang, S.H., Lee, J.C. and Hwang, T.S., 2006 : Separation reaction characteristics of boron ion by ion exchange method, *The Polymer Society Of Korea*, 30(1), pp. 45-49.
  11. Hilal, N., Kim, G. J. and Somerfield, C., 2011 : Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, 273(1), pp. 23-35.
  12. Yan, C., Yi, W., Ma, P., Deng, X. and Li, F., 2008 : Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), pp. 564-571.
  13. Xu, L., Liu, Y., Hu, H., Wu, Z. and Chen, Q., 2012 : Synthesis, characterization and application of novel silica based adsorbent for boron removal, *Desalination*, 294, pp. 1-7.
  14. Hwang, T.S., Lee, J.H. and Lee, M.J., 2001 : Synthesis of aminated PP-g-styrene fibrous ion-exchanger for separation of boron from ground-water, *The Polymer Society Of Korea*, 25(4), pp. 451-459.
  15. Cho, S.W. and Kim, M., 2003 : Adsorption characteristic of boron(B) ions by ion-exchange membranes and chelate forming group, *The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(2), pp. 807-810.
  16. Koltuniewicz, A. B., Witek, A. and Bezak, K., 2004 : Efficiency of membrane-sorption integrated processes, *Journal of Membrane Science*, 239(1), pp. 129–141.
  17. Kabay, N., Bryjak, M., Schlosser, S., Kitis, M., Avlonitis, S., Matejka, Z., Al-Mutaz, I. and Yuksel, M., 2008 : Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview, *Desalination*, 223(1), pp. 38-48.
  18. Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Arar, O. and Bryjak, M., 2007 : Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins, *Reactive & Functional Polymers*, 67(12), pp. 1643-1650.
  19. Kabay, N., Guler, E. and Bryjak, M., 2010 : Boron in seawater and methods for its separation-A review, *Desalination*, 261(3), pp. 212-217.
  20. Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Yildirim, N., Aydogdu, O., Iwanaga, T. and Hirowatari, K., 2004 : Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins- II. Field tests, *Desalination*, 167(15), pp. 427-438.



김 명 진

- 서울대학교 화학교육 학사
- 서울대학교 무기화학 석사
- University of Michigan, Ann Arbor 환경화학 이학박사
- 현재 한국해양대학교 환경공학과 교수



정 성 수

- 한국해양대학교 환경공학 학사
- 한국해양대학교 환경공학 석사
- 현재 한국해양대학교 토목·환경 공학과 박사과정