

## 보론산의 용액 화학

§이 만 승

목포대학교 신소재공학과 희유금속연구소

### Aqueous Chemistry of Boric Acid

§Man Seung Lee

*Department of Advanced Material Science & Engineering, Institute of Rare Metal,  
Mokpo National University, Chonnam 58554, Republic of Korea*

#### 요 약

보론을 함유한 광석이나 2차자원으로부터 보론을 효과적으로 회수하기 위한 습식공정을 개발하기 위해서는 수용액에서 보론산의 농도분포 자료가 필요하다. 보론산은 pH 6 이하의 용액에서  $B(OH)_3$ 로, pH 12 이상의 용액에서는  $B(OH)_4^-$ 로 존재한다. 그러나 pH 6에서 11사이의 범위에서는  $B(OH)_3$ 와  $B(OH)_4^-$ 간의 중합체 형성반응이 일어난다.  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 와 같은 중합체의 몰분율은 보론산의 농도에 비례한다.

**주제어** : 보론산, 습식제련, 농도분포

#### Abstract

Distribution data of boric acid in water is necessary to develop a hydrometallurgical process for the recovery of boron from primary and secondary resources containing boron. Boric acid exists as  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  when solution pH is less than 6 and higher than 12, respectively. In the solution pH range of 6-11, condensation reaction between  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  results in the formation of some polymers. The mole fraction of the boron polymers such as  $B_3O_3(OH)_4^-$  and  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  is proportional to the concentration of boric acid.

**Key words** : Boric acid, hydrometallurgy, speciation

#### 1. 서 론

보론은 3족 원소로 전하밀도가 큰 비금속이며 수용액에서 전기적으로 중성분자와 음이온으로만 존재하는 특성이 있다. 이러한 보론의 특성은 주기율표상의 같은 족인 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨이 금속성질을 지니며 산성용액에서 양이온으로 존재하는 것과 대비된다. 보

론은 다이아몬드 다음으로 단단한 원소이다. 또한 보론은 비금속이지만 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하여 반도체와 같은 전기적 특성을 지니고 있다<sup>1)</sup>. 보론의 동위원소로  $^{10}B$ 과  $^{11}B$ 가 있는데, 특히  $^{10}B$ 는 열중성자 단면적(Thermal neutron cross section)이 커서 원자력발전에서 핵분열속도를 조절할 수 있는 중성자 흡수제로 사용될 수 있다<sup>1)</sup>. 보론은 특히 산소와 친화력

· Received : May 11, 2018 · Revised : June 14, 2018 · Accepted : June 22, 2018

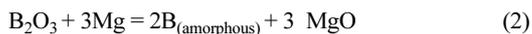
§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Muan-gun, Chonnam, 58554, 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.

이 커서 자연상태에서 산출되는 대부분의 광석에서 산화물로 존재한다. 또한 금속과 친화력이 강해 난용성의 metal borides를 형성한다<sup>2)</sup>. 보론의 원광석으로 Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )와 Kernite ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )가 있다<sup>2)</sup>.

보론산( $\text{B}(\text{OH})_3$ )의 100 °C와 25 °C 물에서 용해도는 각각 275 g/L와 47 g/L로 수용액의 온도가 감소함에 따라 용해도가 급감한다<sup>2)</sup>. 보론산의 온도에 따른 용해도차이를 이용하여 Borax를 고온에서 황산으로 침출한 다음 용액을 냉각시켜 보론산을 석출시켜 회수한다<sup>2)</sup>. 그러나 이와 같이 용해도 차이를 이용하여 회수한 보론의 순도는 일반적으로 90% 미만이다. 황산침출과 결정화법으로 회수한 보론산을 가열하여 물을 제거시켜  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 얻은 다음 마그네슘금속으로 환원하여 보론을 제조하며 이를 다음에 나타냈다<sup>2)</sup>.



할로젠화보론을 고온에서 수소가스로 환원시키면 99%의 순도를 지닌 보론의 제조가 가능하다. 그러나 수소 환원법에서 보론으로의 전환율이 25% 미만으로 매우 낮으므로 미반응 할로젠화보론을 재순환시켜 회수율을 향상시켜야 한다<sup>1)</sup>. 6 N의 고순도 보론은  $\text{BI}_3$ 나  $\text{BBr}_3$ 를 열분해시켜 제조할 수 있으며, 1년에 전 세계에서 약 30 ~ 50톤의 보론이 생산된다.

보론은 산성용액에서는  $\text{B}(\text{OH})_3$ 로, 알칼리용액에서는  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 로 존재하나 pH 6에서 11사이의 용액에서는 여러 중합체로 존재한다고 알려져 있다<sup>3-5)</sup>. 수용액에 존재하는 보론 화학종의 종류는 보론의 용매추출거동 및 반응해석에 큰 영향을 미친다. 따라서 본 논문에서는 수용액에서 보론의 농도 및 용액의 pH에 따른 보론 화학종의 농도분포를 구했다. 또한 알코올의 일종인 diol을 사용한 보론 추출반응자료를 문헌으로부터 구해 상기 농도분포를 이용하여 추출반응을 확인하였다.

## 2. 보론의 수용액 화학

보론산에서 B-O결합은 공유결합이므로 O-H에서 수소가 해리될 수 있다<sup>6)</sup>. 보론산은 산해리상수(Acid dissociation constant,  $K_a$ )가  $10^{-9}$  정도인 약산이다. 한편 보론산을 가열하면 물이 제거되면서 메타보론산(Metaboric acid,  $\text{HBO}_2$ )이 형성되며 이를 Fig. 1에 나

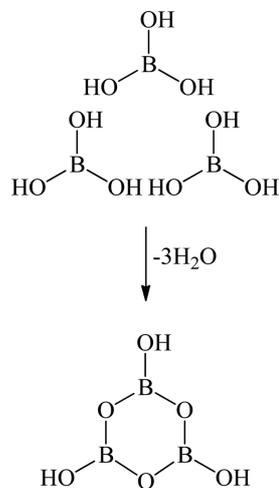


Fig. 1. Scheme for the condensation reaction of boric acid.

타냈다<sup>6)</sup>. 보론산은 또한 Lewis산이므로 수산화이온의 비공유전자쌍을 받아 사면체 구조를 지닌 borate이온( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ )을 형성할 수 있다. 보론산은 산성용액에서는 전기적으로 중성인  $\text{B}(\text{OH})_3$ 로, 알칼리용액에서는  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 와 같은 단위체로 존재한다<sup>3-5,7)</sup>. 수용액의 pH가 6 ~ 11 사이의 범위에서는  $\text{B}(\text{OH})_3$ 와  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 간의 응축반응에 의해 여러 중합체가 형성되며 이러한 중합체들의 물분율은 보론산의 농도에 비례한다. 물의 온도에 따른 보론산의 용해도 및 산해리상수를 Table 1에 나타냈다<sup>7)</sup>. 또한 보론산의 중합체 형성반응을 다음 식에 나타냈다<sup>3-5,7)</sup>.

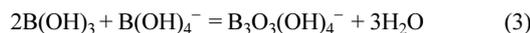
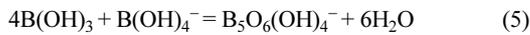
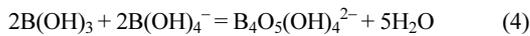


Table 1. Variation in the solubility and in the first dissociation constant ( $K_a$ ) of boric acid with water temperature<sup>7)</sup>

Temperature (°C)	Solubility of $\text{B}(\text{OH})_3$ (wt%)	$K_a$
0	2.70	-
15	4.17	$4.72 \times 10^{-10}$
20	4.65	$5.26 \times 10^{-10}$
25	5.44	$5.79 \times 10^{-10}$
50	10.24	$8.32 \times 10^{-10}$
75	17.41	-
100	27.53	-

**Table 2.** Equilibrium constant for the formation of polyborate in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> medium<sup>5)</sup>

Reaction	Equilibrium constant (log K)	Notation
$B(OH)_3 + OH^- = B(OH)_4^-$	5.18	K <sub>11</sub>
$3B(OH)_3 + OH^- = B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$	6.87	K <sub>31</sub>
$5B(OH)_3 + OH^- = B_5O_6(OH)_4^- + 6H_2O$	7.39	K <sub>51</sub>
$4B(OH)_3 + 2OH^- = B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5H_2O$	13.5	K <sub>42</sub>
$3B(OH)_3 + 2OH^- = B_3O_3(OH)_5^{2-} + 3H_2O$	11.7	K <sub>32</sub>



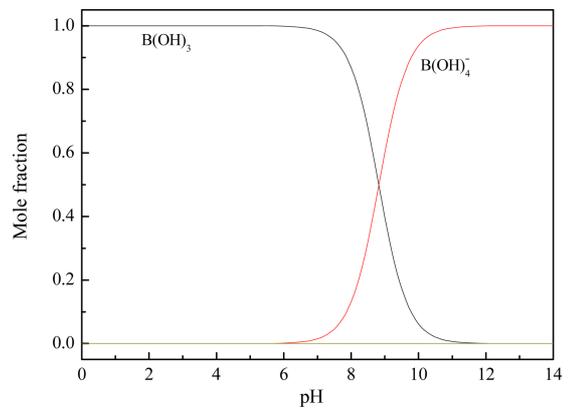
문헌에 발표된 상기 중합체 형성반응의 평형상수를 Table 2에 나타냈다<sup>5)</sup>. Nalan 등은 0.4 M 농도의 수용액에서 보론산의 농도분포를 발표했다<sup>7)</sup>. 그들의 자료에 의하면 용액의 pH 6 이하의 산성용액에서는 B(OH)<sub>3</sub>가, pH 12 이상의 알칼리용액에서는 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>로 보론산이 존재한다. 한편 용액의 pH 6에서 11사이에서는 상기 중합체 형성반응이 일어나 pH 8.5에서 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>와 B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>의 몰분율이 0.5이상이라고 발표했다<sup>7)</sup>.

Table 2에 나타낸 보론의 중합체 형성을 고려하면 수용액의 pH에 따른 보론 화학종의 농도분포를 구할 수 있다. 먼저 보론의 물질수지에 상기 평형관계를 대입하여 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 [B]_{total} &= [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] + 3[B_3O_3(OH)_4^-] \\
 &+ 5[B_5O_6(OH)_4^-] + 4[B_4O_5(OH)_4^{2-}] + 3[B_3O_3(OH)_5^{2-}] \\
 &= [B(OH)_3] + K_{11}[B(OH)_3][OH^-] \\
 &+ 3K_{31}[B(OH)_3]^3[OH^-] + 5K_{51}[B(OH)_3]^5[OH^-] \\
 &+ 4K_{42}[B(OH)_3]^4[OH^-]^2 + 3K_{32}[B(OH)_3]^3[OH^-]^2 \quad (6)
 \end{aligned}$$

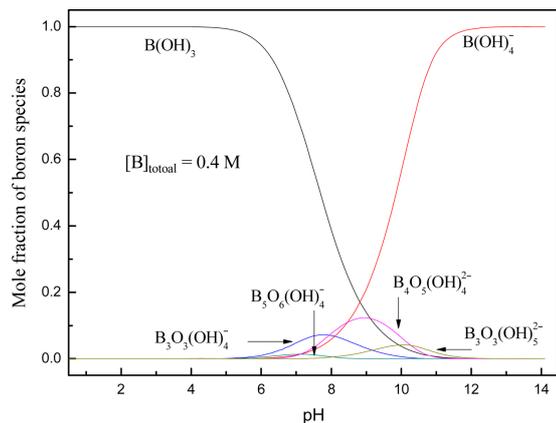
따라서 수상의 pH로부터 수산화이온의 농도를 구해 상기 식의 해를 구하면 B(OH)<sub>3</sub>의 농도를 구할 수 있다. 이와 같이 구한 B(OH)<sub>3</sub>의 농도를 Table 2의 평형상수에 대입하면 여러 보론 화학종의 농도를 구할 수 있다. 보론의 초기농도가 0.01 M과 1.0 M인 경우에 대해 상기 방법으로 구한 pH에 따른 보론 화학종의 몰분율의 변화를 Figs. 2와 3에 나타냈다.

보론산의 초기 농도가 0.01 M인 조건에서 보론산의 농도분포를 Fig. 2에 나타냈다. 산성용액에서 pH 7까지의 범위에서 보론산은 B(OH)<sub>3</sub>로 존재하며 pH가 증가함에 따라 B(OH)<sub>3</sub>의 몰분율이 지수적으로 감소하여



**Fig. 2.** Distribution of boron species with solution pH. ([B]<sub>total</sub> = 0.01 M)

pH 11에서는 존재하지 않는다. 이에 반해 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>는 pH 6.2부터 생성되기 시작하여 용액의 pH가 11이상의 알칼리용액에서는 보론산이 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>로만 존재한다. 한편 중합체로 존재하는 보론 화학종의 몰분율은 매우 작



**Fig. 3.** Distribution of boron species with solution pH. ([B]<sub>total</sub> = 1.0 M)

아 무시할 수 있었다. 즉, 보론의 농도가 0.01 M로 매우 낮은 경우 산성용액과 알칼리용액에서 보론은 단위체로 존재하며, pH 6.5부터 11사이의 용액에서는  $B(OH)_3$ 와  $B(OH)_4^-$ 가 혼합되어 있다.

보론의 초기 농도가 1.0 M인 조건에서 용액의 pH에 따른 보론 화학종의 농도분포를 Fig. 3에 나타냈다. 용액의 pH가 6이하인 산성용액에서 보론산은  $B(OH)_3$ 로, 용액의 pH가 11이상인 알칼리용액에서는  $B(OH)_4^-$ 로만 존재한다. 그러나 용액의 pH 6에서 11사이의 용액에서는 보론의 여러 중합체가 존재한다. 즉, 용액의 pH가 6이상으로 증가하면 중합체중에서  $B_3O_3(OH)_4^-$ 와  $B_4O_3(OH)_4^{2-}$ 의 몰분율이 증가하였다. 한편 Table 2에 나타낸 보론산의 여러 중합체중에서  $B_3O_3(OH)_4^-$ 와  $B_5O_6(OH)_4^-$ 의 몰분율은 매우 낮았다. Fig. 2와 3을 비교하면 보론의 초기 농도가 증가할수록 보론산 중합체의 몰분율이 증가함을 알 수 있다.

수용액의 pH 변화에 따른 보론산을 함유한 화학종의 농도분포로부터 물에서 보론산의 화학거동을 다음과 같이 설명할 수 있다. 보론산은 해리상수가  $10^{-9}$ 인 매우 약한 산으로 1 M 정도로 진한 보론산용액의 pH는 중성용액인 7에 가깝다. 따라서 용액의 pH가 매우 낮은 산성용액에서는 보론산의 해리가 억제되어 보론산이 전기적으로 중성인  $B(OH)_3$ 로 존재한다. Table 2를 보면  $B(OH)_3$ 가 수산화이온과 결합하여  $B(OH)_4^-$ 를 형성하는 반응의 평형상수는  $1.51 \times 10^5$  정도로 매우 크다. 따라서 용액의 pH가 6이상의 영역에서 수산화이온의 농도가 증가하면  $B(OH)_4^-$ 가 생성되기 시작한다. 이와 같이  $B(OH)_4^-$ 가 생성되면  $B(OH)_3$ 와 응축반응이 일어나 여러 중합체가 생성될 수 있다. 또한 보론산의 농도가 증가함에 따라 이와 같은 중합체의 몰분율이 증가하는 것은 Table 2에 나타낸 중합반응의 평형상수를 이용하여 설명이 가능하다. 보론산의 농도가 비교적 낮은 경우 물에서 보론을 함유한 화학종으로  $B(OH)_3$ 와  $B(OH)_4^-$ 가 있다. 보론산의 농도가 높아지면 이러한 음이온 보

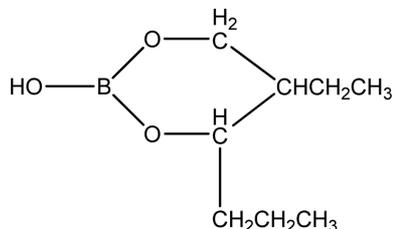


Fig. 4. Chemical structure of the extracted boric acid by diol<sup>10)</sup>.

론착물과 중합체를 형성하는 과정에서  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_3(OH)_4^{2-}$ ,  $B_5O_6(OH)_4^-$  등이 생성된다. 그러나 본 논문에서 구한 보론산의 농도분포에 의하면 Nalan 등이 발표한 분포곡선과 달리 중합체의 몰분율이 크지 않았다. 한편 이러한 polyborate 음이온은  $B_3O_3$  링구조를 지니며 수산화이온이 보론에 부착된 구조를 지닌다.

### 3. 보론의 용매추출

일반적으로 보론의 용매추출제로 알코올의 일종인 diol이 자주 사용된다<sup>8-10)</sup>. 알코올은 물분자의 두 수소중 1개 또는 2개 모두가 유기체로 치환된 물의 유기유도체로 생각할 수 있다. 따라서 물과 같이 양성을 띠므로 약산과 약염기 성질을 나타낼 수 있다. 알코올(ROH)이 강산과 반응시에는 Lewis 염기로 작용하여 옥소늄이온( $ROH_2^+$ )이 생성된다. 한편 알코올은 묽은 수용액에서 해리하여 알콕시화이온( $RO^-$ )를 생성한다.



Poslu 등은 식 (9)와 (10)에 의해 보론이 diol에 추

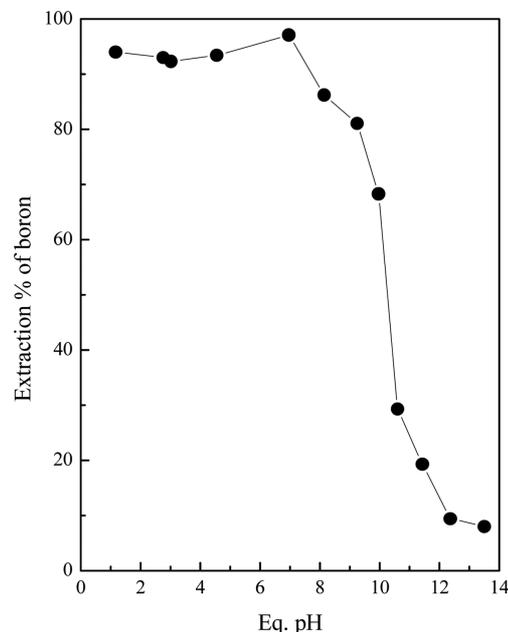


Fig. 5. Variation of the extraction percentage of boric acid with equilibrium pH by 0.5 M 2,2,6-trimethyl-1,3-heptanediol<sup>9)</sup>.

출된다고 발표했다<sup>10</sup>). 또한 보론산과 diol간에 형성된 추출물의 화학구조를 Fig. 4에 나타냈다<sup>10</sup>). Fig. 4를 보면 보론산의 수소이온과 diol의 수산화이온이 반응하여 물이 생성되면서 추출물이 형성된 것을 알 수 있다.



용액의 pH가 8~10 사이에서는 방향족 diol이, pH가 낮은 산성용액에서는 지방족 diol이 보론산의 추출에 적합하다<sup>3,11</sup>). Tural 등은 diol의 일종인 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol으로 용액의 pH를 변화시키며 0.01 M의 보론을 추출한 결과를 발표했다<sup>9</sup>). 클로로포름에 희석된 0.5 M의 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol으로 0.01 M의 보론을 추출시 수상의 평형 pH에 따른 보론의 추출율의 변화에 대해 Tural 등이 발표한 자료를 Fig. 5에 나타냈다<sup>9</sup>). 용액의 pH가 6이하의 용액에서는 보론이 95% 이상 추출되나, 용액의 pH가 증가함에 따라 보론의 추출율이 급감하여 pH 13 정도의 알칼리용액에서는 약 5%의 보론만이 추출된다. 따라서 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol은 산성용액에서 보론의 추출제로 적합한 반면 알칼리용액에서는 추출능력이 현저히

감소함을 알 수 있다. 한편 용액의 평형 pH가 2인 조건에서 Tural 등이 발표한 diol의 농도에 따른 보론의 추출율의 변화에 대한 자료로부터<sup>9</sup>) 추출반응식을 확인하기 위해 기울기법을 적용한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 자유 diol 농도의 대수치와 보론 분배계수 대수치의 기울기가 약 1.1 정도로 식 (9)에 의해 B(OH)<sub>3</sub>가 유기상으로 추출된다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

보론은 비금속으로 다이아몬드 다음으로 단단하다. Fe-Nd-B계 자석등 보론을 함유한 2차자원으로부터 보론을 효과적으로 회수하기 위해서는 수용액에서 보론산의 농도분포에 대한 자료가 필요하다. 보론산은 pH 6 이하의 산성용액에서는 B(OH)<sub>3</sub>로, pH 12 이상의 알칼리용액에서는 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 단위체로 존재한다. pH 6.5에서 11사이의 범위에서는 B(OH)<sub>3</sub>와 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>간의 중합체 형성반응에 의해 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 같은 여러 중합체가 생성될 수 있다. 보론산의 농도가 증가하면 이러한 중합체의 몰분율이 증가한다. 문헌에 발표된 diol에 의한 보론산의 용매추출자료에 대해 추출반응을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100880).

#### References

1. Schweitzer, G. K. and Pesterfield, L. L., 2010 : *The aqueous chemistry of the elements*, pp.151-155, Oxford University Press.
2. Habashi, F., 1997 : *Handbook of extractive metallurgy*, pp.1985-2011, Wiley-VCH.
3. Weres, O., 1995 : *Vapor pressure, speciation and chemical activities in highly concentrated sodium borate solutions at 277 and 317°C*, Journal of Solution Chemistry, **25**(5), pp.409-438.
4. Ingri, N., 1963 : *Equilibrium studies of ployanions 10. On the first equilibrium steps in the acidification of an application of the self-medium method*, Acta Chemica Scandinavica, **17**(3), pp.573-580.

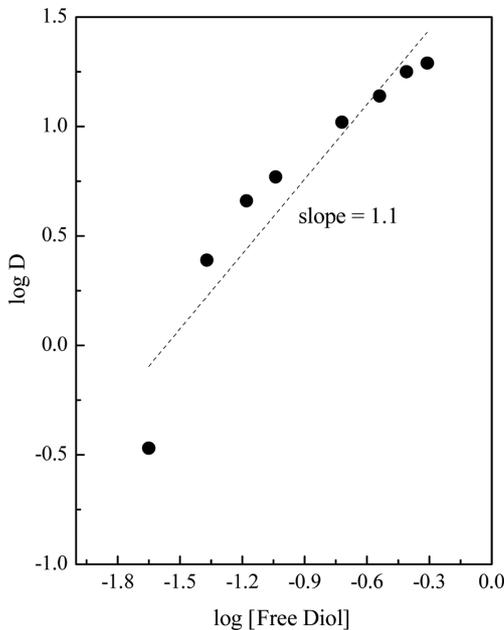


Fig. 6. Identification of the extraction reaction of boric acid by 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol reported in the literature<sup>9</sup>).

5. Anderson, J. L., Eyring, E. M., and Whittaker, M. P., 1964 : *Temperature jump rate studies of polyborate formation in boric acid*, The Journal of Physical Chemistry, **68**(5), pp.1128-1132.
6. Keeler, J. and Wothers, P., 2014 : *Chemical structure and reactivity*, pp.604-606, Oxford University Press.
7. Nalan, K., Marek, B., and Nidal, H., 2015 : *Boron separation processes*, pp.35-45, Elsevier.
8. Fortuny, A., Coll, M. T., Kedari, C. S., and Sastre, A. M., 2014 : *Effect of phase modifiers on boron removal by solvent extraction using 1,3 diolic compounds*, J. Chem. Technol. Biotechnol., **89**, pp.858-865.
9. Tural, B., Tural, S., and Hosgoren, H., 2007 : *Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as potential boron extractant*, Turk. J. Chem., **31**, pp.163-170.
10. Poslu, K. and Dudeney, A. W. L., 1983 : *Solvent extraction of boron with 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol in petroleum ether, kerosene and chloroform solutions*, Hydrometallurgy, **10**, pp.47-60.
11. Ayers, P., Dudeney, A. W. L., and Jahraman, F., 1981 : *Solvent extraction of boron with 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol*, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, pp.2097-2100.

---

 이 만 승
 

---

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
  - 당 학회지 제11권 1호 참조
- 

## 學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.