



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

AMF기술을 적용한 SWRO 생산수의
잔류붕소제거 및 해수로부터의 붕소회수에
관한 연구

Application of AMF Process for the Removal Boron from SWRO
Permeate Water and Recovery of Boron from Seawater



指導教授 金 明 珍

2013年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

鄭 成 手

본 논문을 鄭成手의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 宋永彩 (인)

위원 高星澈 (인)

위원 金明珍 (인)

2013년 1월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 문헌 고찰	3
2.1 붕소	3
2.1.1 붕소의 화학적 특성	3
2.1.2 붕소의 위해성	5
2.1.3 붕소농도 측정방법	6
2.1.4 SWRO에서의 붕소제거	7
2.1.5 세계붕소매장량 및 국내 수입현황	9
2.1.6 BSR의 붕소흡착반응 특성	11
2.2 국내·외 연구동향	13
2.2.1 국외 연구동향	13
2.2.2 국내 연구동향	16
3. 실험재료 및 방법	17
3.1 실험재료	17
3.1.1 시료채취	17
3.1.2 BSR선정 및 가공	17
3.2 붕소흡착반응	19
3.2.1 반응시간에 따른 붕소흡착	19
3.2.2 진탕속도에 따른 붕소흡착	19
3.2.3 BSR투입량에 따른 붕소흡착	20

3.2.4 BSR 미립자화에 의한 최대붕소흡착량 변화	20
3.2.5 붕소흡착의 방해원소 규명	20
3.3 붕소탈착반응	22
3.3.1 탈착용매 최적농도 결정	22
3.3.2 탈착용매 최적부피 결정	22
3.4 붕소석출	23
3.4.1 가열·농축에 의한 붕소화합물 석출	23
3.4.2 알칼리화에 의한 붕소화합물 석출	23
3.5 BSR의 재생 및 재사용	23
4. 실험결과 및 고찰	24
4.1 실험재료 분석	24
4.1.1 SWRO 생산수 및 해수의 성분분석	24
4.1.2 미립자화한 BSR의 입도분석	25
4.2 붕소흡착반응	26
4.2.1 반응시간에 따른 붕소흡착	26
4.2.2 진탕속도에 따른 붕소흡착	28
4.2.3 BSR투입량에 따른 붕소흡착	30
4.2.4 BSR 미립자화에 의한 최대붕소흡착량 변화	32
4.2.5 붕소흡착의 방해원소 규명	33
4.3 붕소탈착반응	34
4.3.1. 탈착용매 최적농도 결정	34
4.3.2. 탈착용매 최적부피 결정	35
4.4 붕소석출	36
4.4.1. 가열·농축에 의한 붕소화합물 석출	36
4.4.2. 알칼리화에 의한 붕소화합물 석출	36
4.5 BSR의 재생 및 재사용	38

5. 결론 39

6. 참고문헌 40



List of Tables

Table 2.1 Solubility in water as H_3BO_3	3
Table 2.2 Boron Tolerance Limits for Agricultural Crops	5
Table 2.3 Partial list of seawater B concentration analysis methods ...	6
Table 2.4 Major boron stores national and reserves B_2O_3	9
Table 2.5 Commercially available boron selective resins	12
Table 2.6 List of Overseas related studies	15
Table 2.7 List of domestic related studies	16
Table 3.1 Specifications of SW30HR-360	18
Table 3.2 Chemical composition of seawater, synthetic seawater and boric acid solution	21
Table 4.1 Chemical composition of SWRO permeate water and seawater	24
Table 4.2 Physical properties of CRB05	25

List of Figures

Fig. 2.1	The distribution of boric acid and borate in seawater by the changes of each parameter	4
Fig. 2.2	The cumulative contracted desalination plants by technologies until 2008	7
Fig. 2.3	Flow sheet of (a) a conventional fixed bed column and (b) the AMF process	8
Fig. 2.4	Major boron stores country-specific reserve percentage B_2O_3	9
Fig. 2.5	Domestic boron income status	10
Fig. 2.6	Binding mechanism of boron by NMG type chelating resin ..	11
Fig. 3.1	Photograph of SWRO pilot plant equipments	18
Fig. 4.1	Result of particle size analysis	25
Fig. 4.2	Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the reaction time	27
Fig. 4.3	Boron extraction efficiency in seawater according to the reaction time	27
Fig. 4.4	Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the shaking speed	29
Fig. 4.5	Boron extraction efficiency in seawater according to the shaking speed	29
Fig. 4.6	Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the amount resin	31
Fig. 4.7	Boron extraction efficiency in seawater according to the amount resin	31
Fig. 4.8	BSR maximum adsorption capacity	32
Fig. 4.9	Boron extraction efficiency in seawater, artificial seawater and boric acid solution according to the amount resin	33

Fig. 4.10 Elution of boron from BSR according to the acid concentration	34
Fig. 4.11 Elution of boron from BSR according to the acid volume	35
Fig. 4.12 XRD pattern of the produced precipitate and tricalciumborate	37
Fig. 4.13 Boron extraction efficiency in SWRO permeate water and seawater according to the BSR reused	38



Application of AMF Process for the Removal Boron from SWRO Permeate Water and Recovery of Boron from Seawater

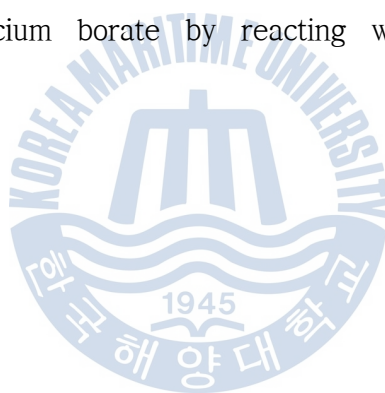
Jung, Sungsu

Department of Civil and Environmental Engineering
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

In this study, we have developed an efficient technique to remove boron from SWRO permeate water (1.51 mg B/L) and recover it from seawater (4.5 mg B/L) based on the adsorption membrane filtration (AMF) process. CRB05, a commercial boron selective resin (BSR) produced in Mitsubishi chemical Co., is used as an adsorbent. The commercial BSR (300–850 μ m) is grinded to make fine-grain BSR with diameter 10–3000 μ m. The performance by the fine-grain BSR is compared with that by the commercial BSR without grinding for each process of AMF (boron adsorption by BSR, boron desorption from saturated BSR using acid, and regeneration of BSR using base). In the process of boron adsorption from SWRO permeate water, the optimal performance is achieved at 1 g/L of BSR/solution ratio, 150 rpm of stirring speed, and 10 min of reaction time by using the fine-grain BSR, which results in maximum adsorption capacity of 11.68mg B/g BSR. Particularly the reaction time using the fine-grain BSR is shortened by 6 times compared to the commercial BSR. Furthermore, the adsorption capacity is increased by 3 times. In the process of boron adsorption from seawater, on the other hand, the optimal

performance occurs at 0.1 g/L of BSR/solution ratio, 100 rpm of stirring speed, and 5 min of reaction time by using the fine-grain BSR, where the reaction time is 60 times shorter than that by the commercial BSR. In the meantime, there is no noticeable difference between SWRO permeate water and seawater in the efficiency of boron desorption from saturated BSR using sulfuric acid and hydrochloric acid. The optimal concentration and volume of sulfuric acid are 0.05M and 1.6L/kg-BSR, respectively, while those of hydrochloric acid are 0.25M and 2.2L/kg-BSR, respectively. Up to 100% of boron is desorbed under the optimal conditions. It is found that both commercial and fine-grain BSRs can be reused with only $\pm 3\%$ of variance in the efficiency of adsorption. The desorbed boron in acid solution is solidified into $B(OH)_3$ by heating and cooling. In addition, the solid boron is formed as sodium borate and calcium borate by reacting with NaOH and $Ca(OH)_2$, respectively, at 140°C.



제 1 장 서 론

붕소는 해수중에 약 4.5ppm으로 용존되어 있으며 주로 $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ 로 존재한다. 이러한 붕소는 동식물 성장에 있어서 필수미량원소이지만 과도한 양이 흡수되면 독성을 띄는 성질을 가지고 있다. 이에 따라 최근 해수담수화 기술에서는 붕소제거연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 전 세계 해수담수화 플랜트는 대략 21,000개이며 일일 음용수 생산량은 63,000,000 m^3 에 달한다(Hilal et al., 2011). 담수화공정은 증발법에서 역삼투법으로 전향하는 추세이며 세계 해수담수화시설의 59%가 역삼투공정을 이용하고 있다. 역삼투공정은 증발법에 비해 공정이 단순하고 동력소모가 적어 비용이 적게 드는 장점이 있으나 최근 역삼투공정기술에서 제거되지 않는 잔류붕소가 문제점으로 대두되고 있다(Kabay et al., 2008).

이에 따라 잔류붕소를 제거하기위한 Double pass RO공정이 개발되었으며 대부분의 역삼투공정에 적용되고 있다. 하지만 붕소제거를 위한 알칼리제 첨가, 이에 따른 후처리공정의 필요, 스케일발생에 의한 멤브레인 교체주기 감소 등 여러 가지 문제점이 남아있다. Double pass RO공정 과 비교할 만한 기술로는 이온교환법이 있다. 이는 첨가물과 후처리가 필요 없는 장점이 있으나 이온교환법의 칼럼방식은 담수의 생산속도를 저하시키는 단점이 있어 공정도입에 어려움이 있다. 이에 따라 역삼투 생산수의 잔류붕소를 제거하기 위한 새로운 공정에 관한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있으며 최근 adsorption membrane filtration(AMF)기술이 각광받고 있다(Parschova et al., 2007).

한편, 붕소는 유리 제조산업, 원자력발전소, 반도체산업, 의료산업 등 다양한 산업에 이용되고 있는 상업적인 자원으로 국내에서 지정한 22개 56종의 희소금속에 포함되어 있다. 국내에서 소비되는 붕소는 전량 수입에 의존하고 있으며, 터키가 세계 붕소매장량의 74%를 차지하고 있어 편재성이 매우 높은 자원이다. 이에 따라 우리나라와 같이 붕소수입의존도가 높은 일본에서는 붕소를 회수하기 위한 연구가 진행되어 폐수를 대상으로 상용화단계에 있으며 그밖에 미국, 유럽 등에서도 붕소회수에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 역삼투

투과액에서 붕소를 회수하는 연구는 진행된 바가 없으며 해수에 적용하여 진행한 붕소회수 연구는 가능성만을 제시하였을 뿐 공정의 효율이나 결과물이 좋지 못하였다(김충환 외 1999).

본 연구에서는 상용화된 boron selective resin(BSR)과 이를 가공하여 미립자화한 미립자 BSR의 붕소흡착효율을 비교하고 이를 AMF공정에 적용하는 방법을 제시한다. 그리고 붕소탈착에 필요한 탈착액의 최적농도 및 부피를 산출하여 불필요한 산의 소모를 줄이고 탈착액으로부터 붕소화합물을 석출하기 위한 몇가지 방법을 제시하고자 한다. 또한 AMF기술을 응용하여 이를 해수에 적용시켜 해수에 용존되어 있는 붕소자원을 회수하고 자원화하는 방법을 제시하고자 한다.



제 2 장 문헌 고찰

2.1 붕소

2.1.1 붕소의 화학적 특성

붕소는 borate 광석(borax pentahydrate, borax, colemanite, ulexite 등)에 주로 함유되어 있는 원소로서 육상에 평균 10mg/kg(5-100mg/kg)이 매장되어 있다. 해수에서는 약 4.5mg/L 농도로 용존되어 있으며, 지하수 등의 담수에도 미량 용존되어 있다. 수용액 상태의 붕소는 $B(OH)_3$ 와 $B(OH)_4^-$ 로 존재하며 pH, 염도, 온도, 압력의 변화에 따라 그 비율이 달라진다. 특히 pH에 따른 변화가 가장 크게 나타나는데, 산성(pH 8 이하)일 때 대부분 $B(OH)_3$ 로 존재하며 알칼리성(pH 9 이상)일 때는 대부분 $B(OH)_4^-$ 로 존재한다(fig. 2.1). 20°C일 때 붕소의 용해도는 48.7g/L로 비교적 높고 $pK_{a1}=9.27$, $pK_{a2}=14$ 이상으로 수중에 녹아 있는 붕산 화합물들은 완전히 산화된 상태로 볼 수 있으며, 생물학적 변화에 대한 지금까지 조사된 바 없다(Table 2.1).

Table 2.1 Solubility in water as H_3BO_3

Temperature °C	Percent By Weight Of Saturated Solution	Grams Per Liter Of Water
1	2.70	27.7
10	3.52	36.5
20	4.65	48.7
30	6.34	67.4
40	8.17	88.3
50	10.23	112.6
60	12.97	146.5
70	12.75	182.8
80	19.06	228.8
90	23.27	292.8
100	27.53	364.1
*103.3	29.27	395.6

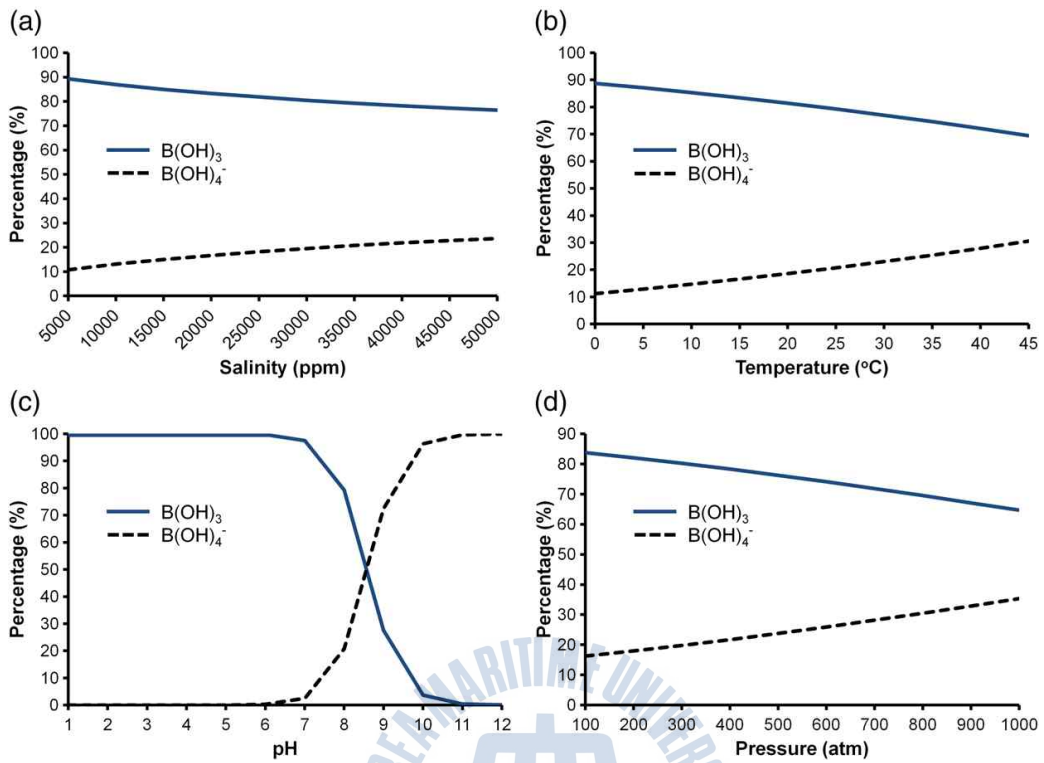


Fig. 2.1 The distribution of boric acid and borate in seawater by the changes of each parameter. Notes. (a) pH=8, temperature=25 $^{\circ}C$, pressure=1 atm (b) pH=8, salinity=35,000 ppm, pressure=1 atm (c) temperature=25 $^{\circ}C$, salinity=35,000 ppm, pressure=1 atm (d) pH=8, temperature=10 $^{\circ}C$, salinity=34,800 ppm (Hilal et al., 2011)

2.1.2 붕소의 위해성

붕소는 식물성장에 있어 필수 영양원소이나 필요량을 초과하였을 때에는 독성을 띄고 성장을 억제한다. 대부분의 곡물들은 관개용수의 붕소농도가 0.75ppm 이상일 때 민감하게 작용하고 있다(Table 2.2). 붕소는 식물체 내에서 양이온 흡수를 촉진하고 음이온 흡수를 억제시키며 식물의 잎에서 이루어지는 탄소동화 작용을 통해 생성되어 조직 속에 저장된 당분과 전분을 식물체 각 성장부위와 결실기에 과실 내부로 이동시키는 역할을 촉진시킨다. 그러나 과량으로 섭취된 붕소는 식물체 내에 잔류되어 식물성장에 악영향을 미친다.

Table 2.2 Boron Tolerance Limits for Agricultural Crops (Hilal et al., 2011)

Tolerance	Concentration (mg/L) in water	Agricultural crops
Extremely sensitive	< 0.5	Blackberry, Lemon
Very sensitive	0.5 - 0.75	Avocado, grapefruit, orange, apricot, peach, cherry, plum, persimmon, Kadota Fig, grape, walnut, pecan, onion
Sensitive	0.75 - 1.0	Garlic, sweet potato, wheat, sunflower, mung bean, sesame, lupine, strawberry, Jerusalem artichoke, kidney bean, snap bean, lima bean, peanut
Moderately sensitive	1.0 - 2.0	Broccoli, red pepper, pea, carrot, radish, potato, cucumber, lettuce
Moderately tolerant	2.0 - 4.0	Cabbage, turnip, Kentucky bluegrass, barley, cowpea, oats, corn, artichoke, tobacco, mustard, sweet clover, squash, muskmelon, cauliflower
Tolerant	4.0 - 6.0	Alfalfa, purple vetch, parsley, red beet, sugar beet, tomato
Very tolerant	6.0 - 10.0	Sorghum, cotton, celery
Extremely tolerant	10.0 - 10.5	Asparagus

2.1.3 붕소농도 측정방법

붕소농도의 측정은 다양한 방법으로 연구되어 왔다. 적정법, 기기분석법 등이 존재하지만 UV/VIS를 이용한 흡광광도법이 주로 이용된다. 흡광광도법은 기기 분석에 비해 전처리가 간단하고 방해원소의 영향이 적다는 장점이 있다. 붕소 측정을 위한 흡광광도법은 크게 Azomethine-H, Curcumin, Carmine 세 가지로 구분된다. 그 중 정확도와 정밀도를 고려하였을 때 가장 효율적인 방법은 Azomethine-H method로 알려져 있다(Table 2.3).

Table. 2.3 Partial list of seawater B concentration analysis methods (Liu et al., 2009)

Year	Authors	Methods	Precision (%)	Accuracy (%)
1958	Gast and Thompson	Mannitol titration	More than ± 4	Not given
1960	Parker and Barnes	Fluorimetry	± 2	Not given
1962	Greenhalgh and Riley	Curcumin	± 0.45	Not given
1971	Nicholson	Nile blue A	± 3.5	Not given
1974	Uppstrorn	Curcumin	± 0.9 to ± 1.6	0.2 to 2.6
1978	Kuwada et al.	DNND0	Not given	0.6 to 1.2
1984	Oshima et al.	DBC	± 0.67	0.9 to 3.8
1993	Lopez et al.	Azomethine-H Curcumin Carmine	± 0.96 (Azomethine-H) ± 1.96 (Curcumin) ± 6.8 (Carmine)	3 to 7(Azomethine-H)
1997	Susanne	NTIMS ICP-OES	± 2 (NTIMS) ± 5 (ICP-OES)	Not given
2003	Youssef	Curcumin	± 2.2	Not given
2006	Sahin and Nakiboglu	Voltammetry	± 5.1	4 to 8
2007	Ramanjanetulu et al.	Chemical PGNAA	± 5	5

2.1.4 SWRO에서의 불소제거

해수담수화의 대표적인 방법은 증발법과 막여과법으로 구분할 수 있으며, 그 중 증발법은 유체의 흐름 양상에 따라 다단증발법(multi-stage flash: MSF)과 다중효용법(multi-effect distillation: MED)으로 분류된다. 막여과법은 압력을 이용한 역삼투법(reverse osmosis: RO)과 전기를 이용한 전기투석법(electrodialysis: ED)으로 분류된다. 그 밖의 기술로는 증기압축법(vapor compression: VC), 냉동법(freezing process), 이온교환법(ion exchange) 등이 있다.

해수담수화기술의 초기에는 중동지역을 중심으로 증발법이 주로 이용되었으나 높은 담수생산단가로 인해 점차 막여과방식으로 전환되고 있다. 특히 역삼투법은 증발법에 비하여 에너지 소모량이 낮고, 설치 및 운전방식이 비교적 쉽다는 장점을 가지고 있으며 현재 가장 활발히 이용되고 있는 방법이다. 2008년 기준으로 해수담수화시설 대부분은 역삼투법(59%)과 다단증발법(27%)을 이용하고 있으며, 일부 다중효용법(9%)과 전기투석법(4%)을 사용하는 시설도 있다 (Fig. 2.2).

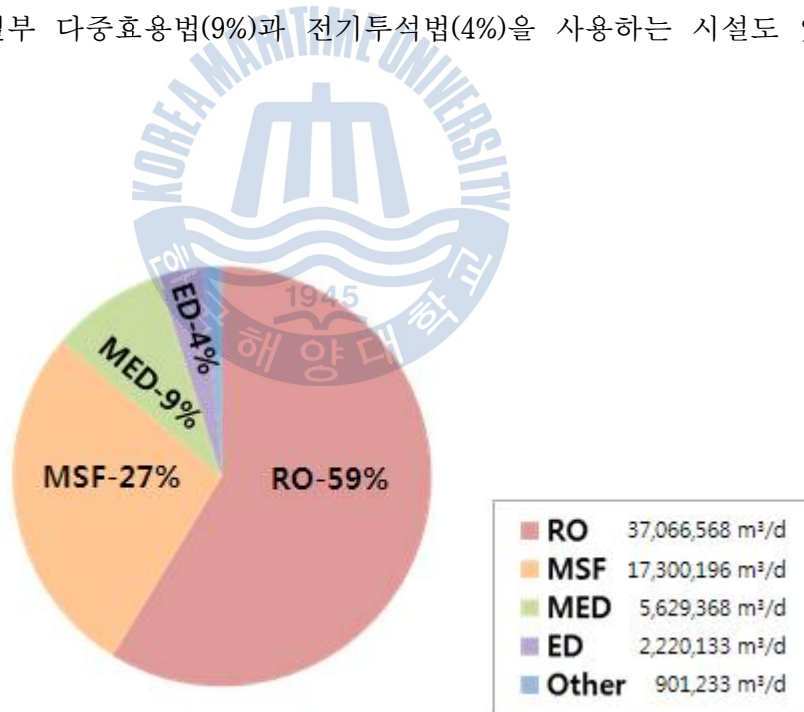


Fig. 2.2 The cumulative contracted desalination plants by technologies until 2008 (Hilal et al., 2011)

현재 일반적으로 사용되는 역삼투 공정은 멤브레인 막을 보호하기 위해 압력식 모래여과조와 전처리 filter로 particle들을 먼저 제거한 후 역삼투 공정으로 담수를 생산한다. 이 공정 중에서 particle의 제거를 돕기 위해 FeCl_3 같은 응집제를 넣어 응집을 시키며 역삼투 공정에서 hardness(Ca와 Mg)가 침전되지 않도록 강산 (H_2SO_4)을 넣어 pH를 6.5정도로 낮춘다. 이러한 낮은 pH 때문에 붕소가 중성인 $\text{B}(\text{OH})_3$ 로 존재하게 되어 다음 공정인 역삼투 공정에서 제거가 잘되지 않는다. 모든 붕소가 들어있는 염들의 물의 용해도가 높으므로 화학적 침전 방법은 적절하지 않다.

현재까지 주로 연구되거나 사용되고 있는 붕소제거 방법은 Double pass RO, 이온교환칼럼 등이 있다. Double pass RO의 경우 공정이 간단하고 담수생산속도가 유지되며 붕소제거를 위해 알칼리제를 첨가하고 후처리가 필요하여 비용이 크게 소모되는 단점이 있으며 이온교환칼럼 방식은 담수의 생산속도가 저하되고 비교적 공정이 까다로운 단점이 있다. 그에 따라 최근 이들을 혼용한 개념의 AMF(adsorption membrane filtration, AMF)공정이 활발히 연구되고 있다. AMF공정은 이온교환칼럼 방식보다 미립자 이온교환수지의 사용이 가능하고 Double pass RO와 비교했을 때 담수생산속도가 저하되지 않으며 후처리가 필요하지 않다는 장점이 있다(Fig. 2.3).

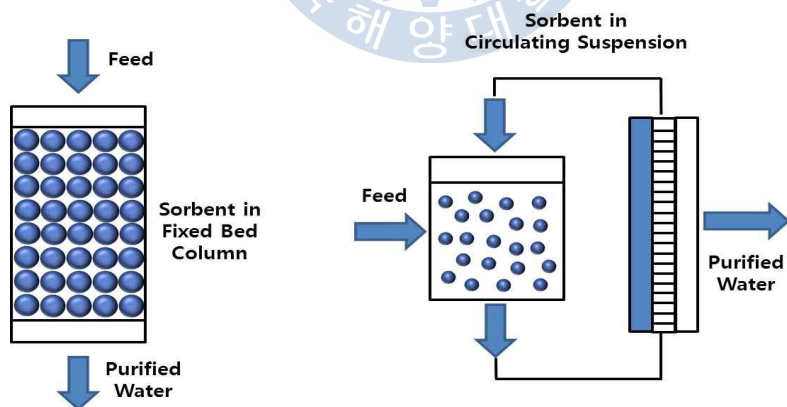


Fig 2.3 Flow sheet of (a) a conventional fixed bed column and (b) the AMF process (Hilal et al., 2011)

2.1.5 세계 붕소 매장량 및 국내 수입현황

세계 붕소 제 1생산국은 터키이며 점유율이 74%에 달하여 붕소는 공급 불안정성이 상당히 높은 희소금속이다. 주요 부존국가 및 매장량(Table 2.4)과 백분율(Fig 2.4)은 다음과 같다.

Table 2.4 Major boron stores national and reserves B₂O₃

Country	Total reserves (10 ⁶ ton)
Turkey	563
USA	80
Chile	41
China	36
Peru	22
Bolivia	15
Argentina	9
Total	766

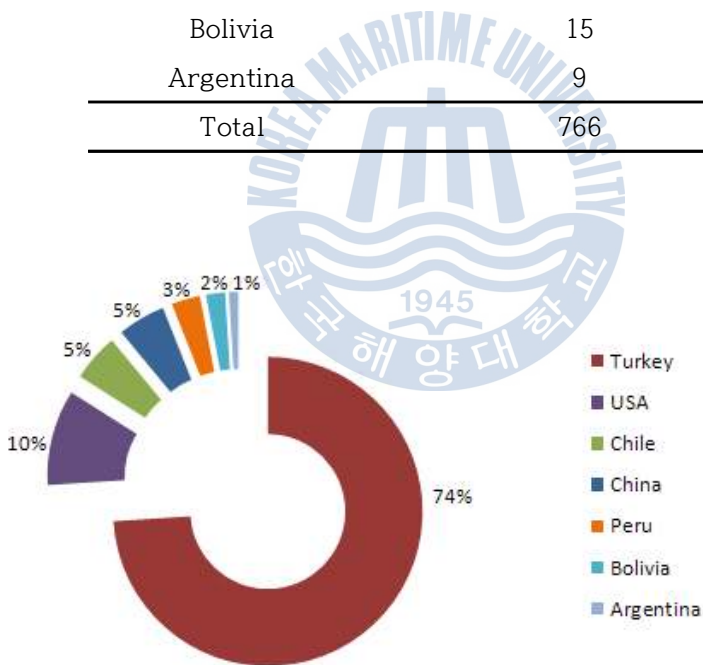


Fig. 2.4 Major boron stores country-specific reserve percentage B₂O₃

전세계적으로 붕산염(borate)이 산업계에서 많이 사용되는 이유는 안전하고 용도가 매우 다양하기 때문이며, 대부분의 붕산염은 다음과 같은 용도로 사용되고 있다.

- 단열 섬유유리, textile fiberglass, 내열유리 (43%)
- 목재처리, 고분자 첨가제, 해충방제 용품 (23%)
- 세제, 비누, 개인 위생용품 (17%)
- 도자기나 법랑 원료, 세라믹 타일 (12%)
- 농업용의 미량영양성분 (5%)

이외에 boron nitride, boron carbide는 연마재료, 반도체 재료, 고용점 초경질 합금, 핵반응기의 중성자 흡수제로 사용되고 있다. 또한 붕소는 neodymium, 철, 붕소 합금을 기초로한 영구자석 생산과 변압기 생산에 사용되고 있으며 국내에서 붕소는 새로운 기술력의 발달로 그 이용가치가 급상승하고 있다. 우리나라는 붕소를 전량 수입에 의존하고 있어 국가적 지출이 상당하다. Fig. 2.5에는 최근 10년간 국내 붕소 수입현황을 나타내었다(지식경제부, 관세청 통관자료, 수출입신고서 기준). 2011년 오르토붕산(H_3BO_3), 삼염화붕소(BCl_3), 붕산칼슘 등 총 13개 붕소화합물의 수입금액이 \$68,755,000에 달하며 붕소 전체 수입량은 연평균 10% 이상 증가하고 있다. 또한 2001년 대비 2011년 수입금액은 4.4배 증가하였다.

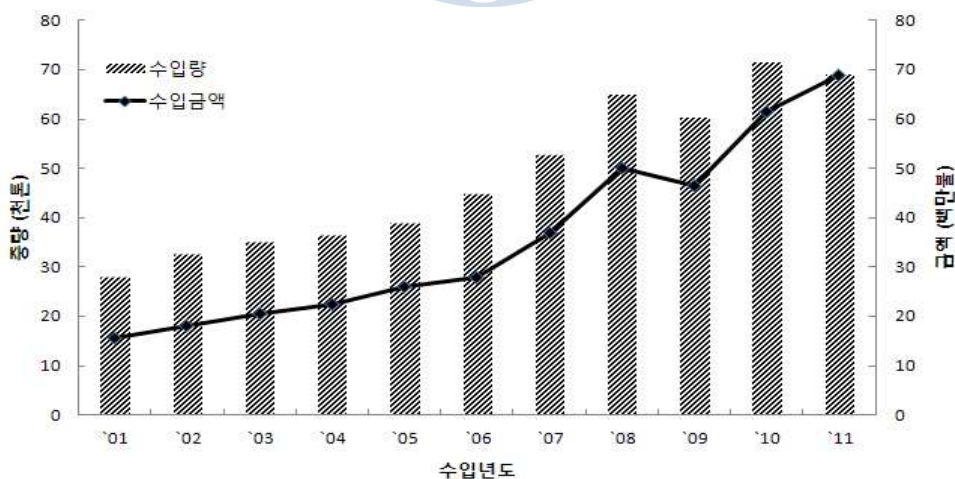


Fig. 2.5 Domestic boron income status

2.1.6 BSR의 붕소흡착반응 특성

붕소에 대해 선택적인 이온교환수지(boron specific ion exchange resin, BSR)에 의한 붕소제거 기술은 1970년대부터 개발되기 시작했는데, 요업산업에서 magnesium brine으로부터 붕산염이온을 제거하는 것이 목적이었다. BSR의 종류는 크게 일반적인 음이온교환수지와 착물화 반응을 이용한 수지로 구분할 수 있다. 일반적으로 착물화 반응을 이용한 BSR의 흡착효율이 우수하며 재사용 효율도 매우 뛰어나다. 현재 상업적으로 판매되고 있는 BSR의 경우 대부분 N-Methylglucamine을 작용기로 하는 착물화 반응 흡착수지이다.

붕산은 다양한 borate ester를 만들기 위해 식(1)에서 보는바와 같이 다중 수산기(multi hydroxyl group, polyols)를 가진 물질과 반응한다(R은 탄화수소 그룹이다). 형성된 ester는 수소이온을 내보내면서 빠르게 분해된다.



붕산착물의 안정성은 사용한 diol의 유형에 따라 달라진다. 강한 착물은 사용한 diol의 수산기가 붕소사면체를 만드는데 꼭 들어맞을 때 만들어진다. 예를 들면 Fig 2.6에서와 같은 결합 메커니즘을 통해 안정한 붕산착물이 만들어진다 (Geffen et al., 2006).

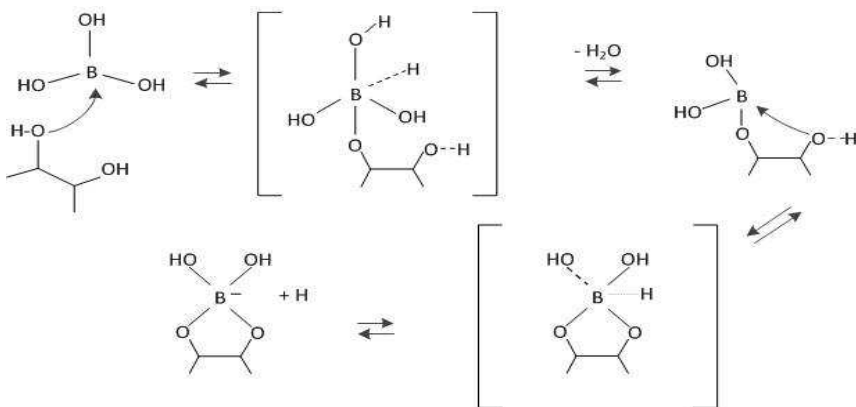


Fig. 2.6 Binding mechanism of boron by NMG type chelating resin

상용화된 BSR은 macroporous polystyrene 고분자 지지체에 N-methyl-D-glucamine 작용기를 가지고 있다. 상용화된 BSR은 Table 2.5에 정리되어있다. 작용기에는 tertiary amine과 polyol이 포함되어있다. Tertiary amine의 역할은 붕소사면체 착물이 만들어질 때 나오는 수소이온을 중화하는 것이다(식 2). N-methyl-D-glucamine에는 5개의 수산기가 있는데, 이는 붕소와 강한 착물을 만들도록 하며 붕소에게 여러 위치를 제공함으로써 착물화 가능성을 높여준다.

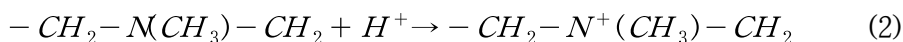


Table 2.5 Commercially available boron selective resins

Country Company	Product	Polymer structure	Functional group	Mean diameter (μm)	Total capacity (eq/L)	
USA	Amberlite TM	PWA10	Macroporous polystyrene	N-Methyl glucamine	300-1200	≥ 0.7
Rohm & Haas		IRA743	Macroporous polystyrene	N-Methyl glucamine	500-700	0.7
Japan	Diaion	CRB01	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	300-1200	≥ 1.2
Mitsubishi Chemical Co.		CRB02	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	300-1200	≥ 0.9
		CRB03	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	350-550	≥ 0.7
		CRB05	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	350-850	≥ 0.95
USA Dow chemical	DowexTM	BSR-1	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	550 \pm 50	0.7
UK	Purolite	S108	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	650 \pm 70	0.6
Purilite Interna. Co.		S110	Macroporous polystyrene-DVB	N-Methyl glucamine	600 \pm 100	0.8

2.2 국내·외 연구동향

2.2.1 국외 연구동향

해수담수화공정과 관련한 붕소의 연구는 거의 대부분 제거에 초점을 맞춘 연구가 진행되었다. 그 밖에 폐수 등에서 회수를 시도가 연구가 몇몇 진행되었으며 일본 구리타 공업에서는 산업폐수로부터 붕소를 회수하여 재이용하는 기술이 상용화되었다. 국가별 연구동향을 Table 2.6에 정리해 보았다.

터키

붕소에 관한 연구빈도가 가장 높은 국가이나 BSR제조에 대한 원천기술은 미비하다. 이는 붕소최대매장국가로서 원천기술의 개발필요성이 비교적 낮기 때문으로 예상되며 담수의 생산에 있어서 붕소를 제거하는 것이 주요목적의 것으로 보여진다. 연구결과들 역시 해수담수화공정에서의 붕소제거에 관한 연구가 주로 진행되었으며, 연구내용으로는 멤브레인의 성능비교, 해수담수화 공정 비교(Double-pass RO와 RO+이온교환법), AMF공정 도입, 붕소 흡착제의 성능비교 및 BSR을 미립자로 가공하여 성능을 비교한 연구가 진행되었다.

붕소회수에 관해서는 지열폐수로부터 붕소회수 연구가 진행되었으며 폐수로부터 붕소를 흡착한 다음 NaOH를 첨가하여 붕소화합물을 석출하는 연구도 진행된 바 있다.

일본

BSR제조에 관한 원천기술을 상당히 확보하고 있으며 이에 대한 상품화가 이루어졌다. 하지만 붕소회수에 관한 공정기술이나 붕소화합물 정제에 관한 연구는 부족한 편이다. 폐수를 대상으로 CaCO₃, Ca(OH)₂를 첨가하여 붕소화합물을 회수하는 연구가 진행된 바 있다.

미국

일본과 함께 BSR제조에 관한 원천기술을 상당히 확보하고 있으며 상당히 일찍 연구가 진행되었다. 반면 최근에는 연구활동이 활발하지 못하다. 가열을 통해 해수의 붕소를 석출하는 연구가 진행되었다.

중국

BSR 제조에 관한 연구가 진행 되었으며 제조한 BSR(XSC-800)을 이용하여 정제 한 염수로부터 붕소를 제거하는 연구가 진행되었다.

대만

비교적 최근에 연구가 진행되었으며 폐수를 대상으로 Ca(OH)_2 를 첨가하여 붕소화합물을 회수하는 연구가 진행된 바 있다.

프랑스

해수담수화의 다양한 공정(Double-pass RO와 RO+이온교환법)을 효율 및 경제적 측면에서 비교한 연구가 진행되었다. 또한 폐수를 대상으로 Ca(OH)_2 를 첨가하여 붕소를 침전·제거하는 연구가 진행된 바 있다.

스페인

해수담수화공정에서 붕소제거를 위한 역삼투공정과 BSR을 이용한 이온교환법의 경제성을 비교한 연구가 진행되었다.



Table 2.6 List of Overseas related studies

국 가	저자	년도	논문명
터 키	Kabay et al.	2004	Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, II. Field tests.
	Yilmaz et al.	2006	A submerged membrane-ion-exchange hybrid process for boron removal.
	Kabay et al.	2006	Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process.
	Kabay et al.	2007	-Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins.
	Parschova et al.	2007	Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate.
	Bryjak et al.	2008	Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges.
	Ozdemir et al.	2010	Recovery of boron from borax sludge of boron industry.
	Guler et al.	2011	A comparative study for boron removal from seawater by two types of polyamide thin film composite SWRO membranes.
일 본	Kitano et al.	1978	Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate.
	Itakura et al.	2005	Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization.
미 국	Roy et al.	1993	Thermodynamics of the dissociation of boric acid in seawater at S=35 from 0 to 55°C.
중 국	Yan et al.	2008	Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins.
대 만	Tsai et al.	2011	Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method.
	Irawan et al.	2011	Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process.
프 랑 스	Remy et al.	2004	Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt.
	Jacob, C.	2007	Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology.
스 페 인	C. Arias et al.	2011	Approximate cost of the elimination of boron in desalinated water by reverse osmosis and ion exchange resins.

2.2.2 국내 연구동향

지금까지 해수담수화 공정에서 붕소를 제거하는 연구가 주로 진행되어 왔으며 해수로부터 붕소회수와 자원화에 관한 연구는 거의 진행되지 않았다. 다만 붕소제거기술을 응용하여 이를 회수에 적용한 연구는 있었으나 가능성을 확인하는데 그쳤을 뿐 석출을 통한 자원화단계는 진행된 적이 없다. 국내 연구동향을 Table 2.7에 나타내었다.

Table 2.7 List of domestic related studies

구분	연도	저자	논문명	연구기관
학술 논문	1991	김준수 외	해수로부터 리튬과 붕소의 회수에 관한 연구	한국자원연구소
학술 논문	1992	김준수 외	이온교환법을 이용한 국내 간수중 리튬과 붕소의 회수	한국자원연구소
학술 논문	1996	양종규 외	킬레이트수지 흡착제에 의한 저농도 붕소의 농축 회수	동아대학교
학위 논문	1998	정혜원	역삼투공정을 이용한 음용수생산에서 붕소제거에 관한 연구	전남대학교
학술 논문	1999	김충환 외	역삼투공정을 이용한 먹는물 생산에서 붕소제거에 관한 연구	한국수자원공사
학술 논문	2001	황택성 외	지하수로부터 붕소이온 분리를 위한 아민화 PP-g-styrene이온교환체 섬유의 붕소 음이온 흡착에 관한 연구	충남대학교, 한국원자력연구소
학술 논문	2003	조상원 외	이온교환 및 킬레이트막에 의한 붕소 이온의 흡착	동국대학교
학술 논문	2006	정부영 외	이온교환법을 이용한 해수 중 붕소이온 분리 반응 특성	충남대학교, 한국지질자원연구원
학위 논문	2009	이상훈	해수로부터 붕소를 회수하기 위한 붕소 흡착제의 제조	관동대학교
학위 논문	2011	부한홍	해수담수화 응용을 위한 BIO-FILTER와 MINERAL CLUSTER에 의한 붕소제거에 관한 연구	동국대학교
학위 논문	2011	강준석	강준석 해수담수화공정에서 막여과 전처리에 의한 유기물 및 보론의 제거	명지대학교

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 시료채취

실험에 사용한 SWRO 생산수는 한국해양대학교 기계공학과 열교환기 연구실에서 연구중인 역삼투 pilot plant 장치로부터 생산된 담수를 협조 받아 실험에 사용하였다(Fig. 3.1). 이 장치는 한국해양대학교 인근 해수를 이용하여 담수를 생산하며, 멤브레인 필터로는 Dow Chemical Co.의 SW30HR-380이 사용된다. SW30HR-380의 특성을 Table 3.1에 나타내었다. 해수의 경우 한국해양대학교 인근 바다에서 직접 채취하여 실험을 진행하였다. 붕소를 비롯한 해수의 성분 중에서 비교적 높은 농도를 가진 8가지 성분을 대상으로 두 가지 시료의 성분을 분석을 진행하였다.

3.1.2 BSR선정 및 가공

본 연구에 사용된 BSR은 시판중인 BSR 중 Total capacity가 가장 적합한 CRB05을 commercial BSR로 선정하였다. CRB05는 SWRO 생산수나 해수와 같이 저농도 붕소용액에 적합한 것으로 이를 mixer mill을 이용하여 미립자화한 다음 이를 fine-grain BSR로 하여 실험을 진행하였다.



Fig. 3.1 Photograph of SWRO pilot plant equipments

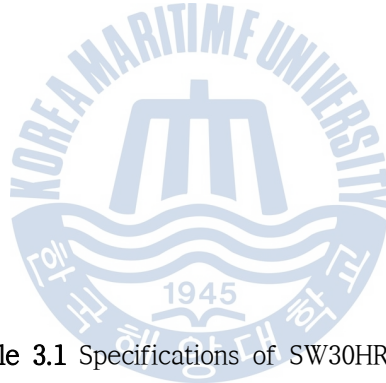


Table 3.1 Specifications of SW30HR-360

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
SW30HR-380	135137	380 (35)	800(55)	6,000 (23)	99.7

3.2 붕소흡착반응

두 가지 크기의 BSR(fine-grain BSR, commercial BSR)의 최적흡착조건을 규명하고 흡착성능을 비교하기 위해 반응시간, 진탕속도, BSR투입량을 달리하여 실험을 진행하였으며, BSR 미립자화에 따른 최대흡착용량 변화를 알아보았다. SWRO 투과액에 대한 BSR의 흡착반응은 반응시간, 진탕속도, BSR투입량의 순으로 최적조건을 도출하였으며, 해수의 경우는 BSR투입량, 진탕속도, 반응시간의 순으로 최적조건을 도출하였다. 이는 각 시료의 특성을 고려하여 우선순위를 지정한 것이며 각각의 실험방법은 동일하게 적용하였다. 또한 도출한 최적조건 상태에서 다양한 종류의 시료(해수, 인공해수, 붕소용액)를 적용한 흡착반응을 비교하여 붕소 외 다른 원소들의 존재유무에 따른 흡착효율의 변화를 알아보았다.

3.2.1 반응시간에 따른 붕소흡착

두 가지 크기 BSR을 0.5 g씩 달아 시료 100 mL에 투입한 다음 반응시간을 달리하여 250 rpm 진탕기에서 반응시킨다. SWRO 투과액은 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120 min의 반응시간 변화를 주었으며, 해수의 경우 15, 30, 90, 180, 240, 300, 360 min의 반응시간 변화를 주었다. 반응이 끝난 후 여과하여 BSR과 시료를 분리하고 시료의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.2.2 진탕속도에 따른 붕소흡착

두 가지 크기 BSR을 0.5 g씩 달아 시료 100 mL에 투입한 다음 각 시료에 대해 도출한 적정 반응시간 동안 진탕속도를 각각 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 rpm으로 달리하여 반응시킨다. 반응이 끝난 후 여과하여 BSR과 시료를 분리하고 시료의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.2.3 BSR투입량에 따른 붕소흡착

두 가지 크기 BSR의 양을 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g씩 달리하여 시료 100 mL에 투입한 다음 각각의 적정 반응시간과 적정 진탕속도의 진탕기에서 반응시킨다. 반응이 끝난 후 여과하여 BSR과 시료를 분리하고 시료의 잔류붕소 농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.2.4 BSR의 미립자화에 의한 최대붕소흡착량 변화

두 가지 입자크기 BSR을 각각 0.1g씩 달아 해수 500 mL에 투입한 후 24시간동안 150 rpm 진탕기에서 반응시킨다. 반응이 끝난 후 여과하여 BSR과 시료를 분리하고 시료의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.2.5 붕소흡착 방해원소 규명

해수, 인공해수 및 붕소용액 100 mL에 각각 commercial BSR을 0.3 g 투입한 후 5시간 동안 200 rpm 진탕기에서 반응시킨다. 인공해수는 증류수 500 mL에 23.9 g NaCl, 4.0 g Na₂SO₄, 0.7 g NaHCO₃, 0.1 g KBr, 30 mg H₃BO₃ 및 3 mg NaF을 녹이고(용액 1) 다시 455 mL의 증류수에 10.8 g MgCl₂ · 6H₂O, 1.5 g CaCl · 2H₂O, 25 mg SrCl₂ · 6H₂O을 녹인(용액2) 다음 용액 2를 용액 1에 부으면서 저어 준다. 붕소용액의 경우 증류수 500 mL에 30 mg H₃BO₃를 녹여 제조한다.

세 가지 시료를 분석하여 함유된 성분의 농도를 Table. 3.2에 나타내었다.

반응이 끝난 후 여과하여 BSR과 시료를 분리하고 시료의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

Table 3.2 Chemical composition of seawater, synthetic seawater and boric acid solution

	해수 (mg/L)	인공해수 (mg/L)	붕소용액 (mg/L)
Cl	19,194	16,800	-
Na	11,280	10,700	-
SO ₄	2,568	5,350	-
Mg	1,360	1,300	-
Ca	428	400	-
K	365	400	-
Br	51.9	400	-
B	4.43	4.8	4.5



3.3 붕소탈착반응

BSR을 이용한 붕소처리에 관한 연구들을 살펴보면 흡착한 붕소를 BSR로부터 탈착 시키기 위해 황산이나 염산을 사용하였다. 그 외에 아세트산을 이용한 경우도 있으나 효율이 상당히 낮다. 따라서 황산과 염산을 이용하여 붕소 탈착 실험을 수행하되 적절한 산 농도 및 부피를 규명하여 산성시약의 남용을 방지하고 폐액 발생량을 줄이면서 전체 공정의 경제성을 높이고자 한다.

3.3.1 탈착용매 최적농도결정 실험

붕소 흡착 반응 후의 포화 BSR(commercial BSR, fine0grain BSR)을 각각 0.9g 씩 달아 농도를 각각 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 mol/L로 달리한 황산, 염산 5 mL에 침지시켜 24시간 반응시킨다. 반응후 여과하여 용액과 BSR 분리한 다음 탈착용액의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.3.2 탈착용매 최적부피결정 실험

붕소 흡착 반응 후의 포화 BSR(commercial BSR, fine0grain BSR)을 각각 0.9g 씩 달아 적정농도의 황산과 염산 1, 5, 10, 15, 20, 25 mL에 각각 침지시켜 24시간 반응시킨다. 반응후 여과하여 용액과 BSR 분리한 다음 탈착용액의 잔류붕소농도를 측정한다. 붕소농도 측정은 Azomethine-H method 흡광광도법을 이용한다.

3.4 붕소석출

붕소 탈착액에 용해되어 있는 붕소화합물을 붕산, 붕산나트륨 및 붕산칼슘으로 석출시키기 위해 두 가지 방법으로 실험을 진행하였다.

3.4.1 가열·농축에 의한 붕소화합물 석출

$B(OH)_3$ 형태의 붕소화합물로 석출하기 위하여 붕소 탈착액을 가열하고 부피가 1/2이 될 때 까지 농축시킨다. 농축된 탈착액을 상온에 30분간 방냉한 다음 5°C에서 3일간 보관한다. 생성된 결정을 관찰하고 결정의 양이 증가하지 않으면 여과하여 여액과 분리한다. 수득한 결정은 XRD를 통해 성분을 분석하고 여액의 붕소농도를 측정하여 결정의 붕소순도를 측정한다.

3.4.2 알칼리화에 의한 붕소화합물 석출

$Na_2B_4O_7$ 또는 $Ca_2B_2O_5$ 형태의 붕소화합물로 석출하기 위하여 붕소 탈착액 50ml(60ppm B)에 1M NaOH 9mL 또는 $Ca(OH)_2$ 를 0.5g을 첨가한다. 이를 140°C, 200rpm, 14시간 조건으로 반응시키고 방냉하여 결정의 생성여부를 관찰한다. 결정이 생성되지 않을 경우 용액의 부피가 1/2이 될 때까지 가열하여 농축시킨다. 생성된 결정은 여과하여 여액과 분리한 다음 XRD를 통해 성분을 분석하고 여액의 붕소농도를 측정하여 결정의 붕소순도를 측정한다.

3.5 BSR의 재생 및 재사용

탈착 반응을 거친 BSR을 0.25 M NaOH에 침지시켜 24시간 반응시킨다. 반응을 마친 BSR을 증류수로 헹구고 시료에 재투입하여 붕소흡착량을 측정한다. 재생 전후의 효율변화를 산출한다. BSR재생 및 재사용의 실험을 10회 반복한다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 실험재료 분석

4.1.1 SWRO 생산수 및 해수의 성분분석

두 가지 시료에서 대해 성분분석을 실시한 결과 SWRO 생산수의 경우 대부분의 해수용존물질이 제거된 것으로 분석되었으며 특히 Cl의 농도는 ICP-AES의 검출한계 10 ppb보다 낮은 농도로 분석되었다. Na의 경우 다소 높은 106 ppm이 측정되었으나 해수에 비해 매우 낮은 농도이다. 붕소농도의 경우 1.51 ppm으로 기존의 연구문헌(Kabay et al., 2004)에서 제시한 농도와 유사하게 측정되었다.

해수의 경우 (Koltuniewicz et al., 2004)에서 제시한 문헌값과 매우 유사한 것으로 분석되었다. 해수의 붕소농도의 경우 지역에 따라 약간의 차이가 나타나게 되며 본 연구에서 이용되는 해수시료의 붕소농도는 4.43 ppm으로 분석되었다. SWRO 생산수 및 해수의 성분분석 결과를 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Chemical composition of SWRO permeate water and seawater

	SWRO 생산수 (mg/L)	해양대 인근 해수 (mg/L)	해수조성 문헌값 (mg/L)
Cl	n. a.	19,194	18,980
Na	106	11,280	10,560
SO ₄	3.8	2,568	2,560
Mg	1.87	1,360	1,272
Ca	1.00	428	400
K	8.45	365	380
Br	1.3	51.9	65
B	1.51	4.43	4.6

4.1.2 미립자화한 BSR의 입도분석

CRB05의 입경범위는 300-850 μm 이며 유효입경은 350 μm 로 이를 분쇄하여 미립자 BSR을 수득하였다. CRB05의 물리적특성을 Table 4.2에 나타내었다.

분쇄하여 얻은 fine-grain BSR의 입도분석 결과를 fig. 4.1에 나타내었다. 입경범위는 10-300 μm 이며 유효입경은 105.44 μm 이다.

Table 4.2 Physical properties of CRB05

Shipping Density	Total Exchange Capacity (eq/L-R)	Particle Size (μm)	Effective Size (μm)	Operating Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
770	0.95 min.	300-850	350	100 max.

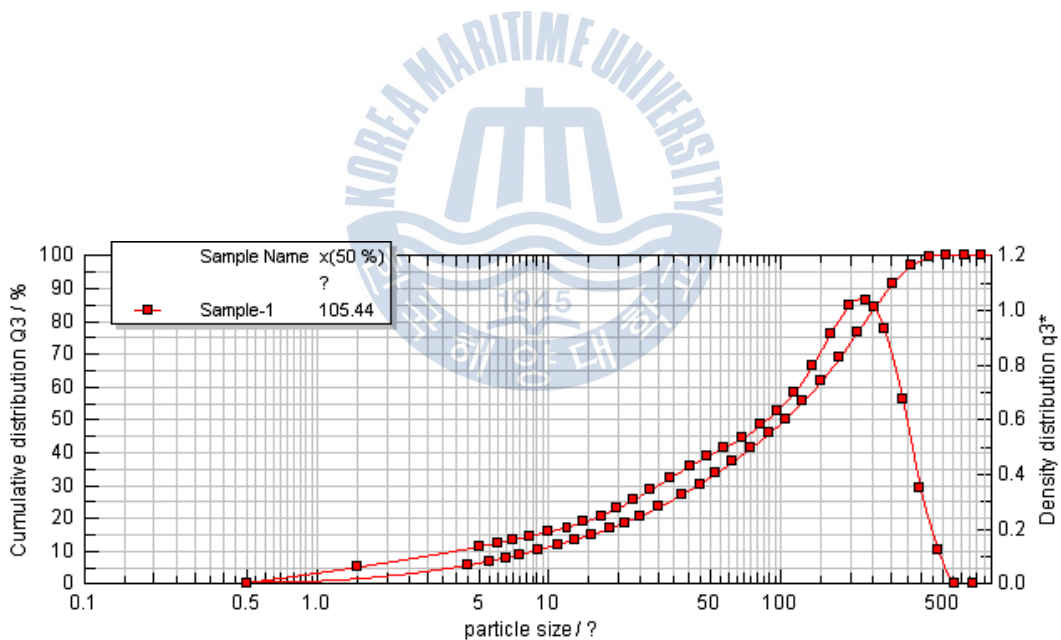


Fig. 4.1 Result of particle size analysis

4.2 붕소흡착반응

4.2.1 반응시간에 따른 붕소흡착

SWRO 생산수에서의 반응시간에 따른 붕소흡착은 fig. 4.2에서 나타난 바와 같이 Fine-grain BSR을 투입한 경우 붕소는 10분 이내에 초기농도의 98%가 흡착되었으며 commercial BSR을 투입한 경우 60분 이내에 초기농도의 97%가 흡착되었다. 해수에서의 반응시간에 따른 붕소흡착은 fig. 4.3에서 나타난 바와 같이 fine-grain BSR을 투입한 경우 붕소는 30분 이내에 초기농도의 95%가 흡착되었으며 commercial BSR을 투입한 경우 300분 이내에 초기농도의 90%가 추출되었다. Fine-grain BSR의 경우 commercial BSR에 비해 표면에서의 착물화반응이 매우 빨리 진행되는 것으로 나타났다. Kabay et al. (2007)에서는 이와같은 입자 크기에 따른 흡착반응의 변화를 관찰한 바 있으며 입자크기가 작을수록 표면적이 증가하여 흡착효율이 증가하는 것으로 보고한 바 있다.

fine-grain BSR의 소요 반응시간은 commercial BSR에 비해 SWRO 투과액에서 6배, 해수에서 10배 단축되었다. 특히 SWRO 투과액에서의 결과는 역삼투 공정 에 적용시 담수생산속도 저하없이 효과적인 붕소제거가 이루어질 것으로 판단 된다.

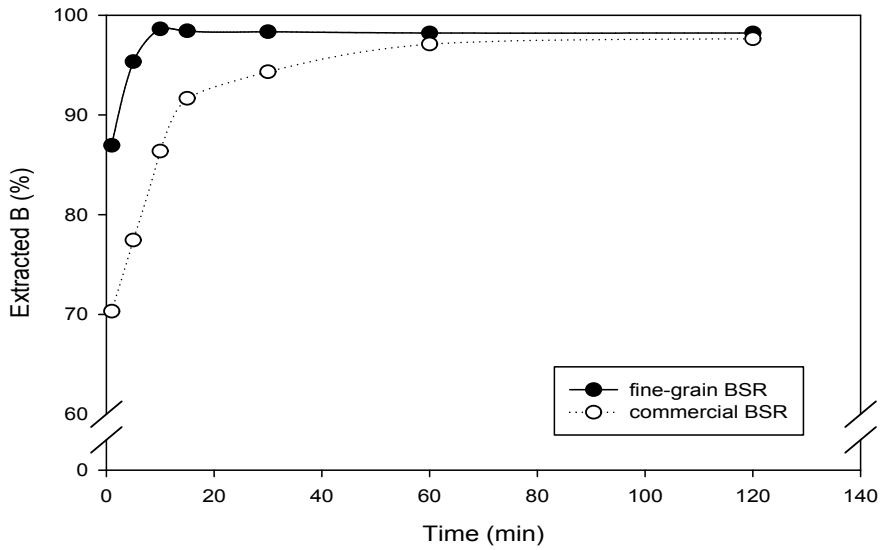


Fig. 4.2 Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the reaction time

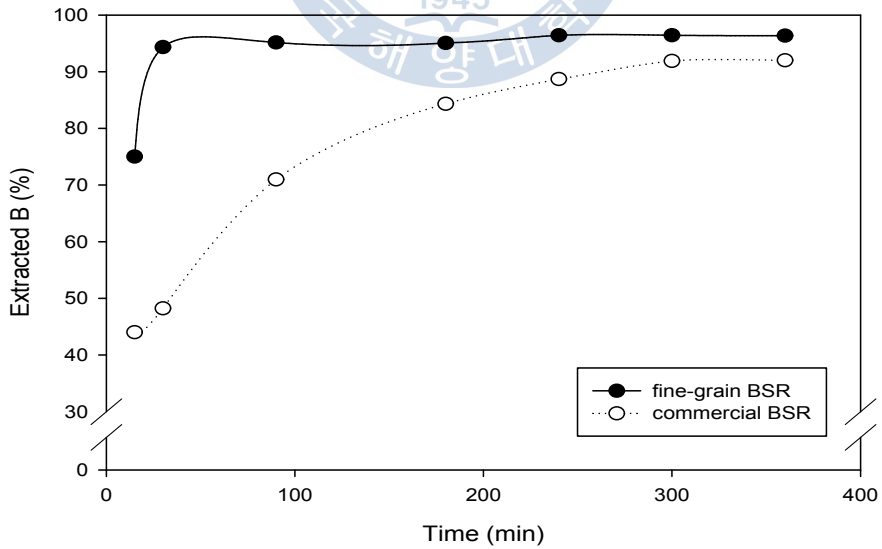


Fig. 4.3 Boron extraction efficiency in seawater according to the reaction time

4.2.2 진탕속도에 따른 붕소흡착

BSR의 붕소흡착은 시료의 진탕이 있어야 효율적인 것으로 나타났다. fig. 4.4에서와 같이 fine-grain BSR을 투입한 SWRO 투과액의 붕소는 100 rpm이상의 진탕에서 초기농도의 91%가 흡착되었으며 commercial BSR을 투입한 SWRO 투과액의 붕소는 200 rpm이상의 진탕에서 초기농도의 90%가 흡착되었다. fig. 4.5에서는 fine-grain BSR을 투입한 해수의 붕소는 100 rpm이상의 진탕에서 초기농도의 94%가 흡착되었으며 commercial BSR을 투입한 해수의 붕소는 200 rpm이상의 진탕에서 초기농도의 90%가 흡착되었다.

fine-grain BSR은 commercial BSR에 비해 필요한 진탕속도가 낮은 것으로 나타났다. 두 크기의 BSR 모두 해수에 적용 시엔 해수에 흐름으로 인해 진탕속도에 의한 효율이 낮아질 염려는 없으나 역삼투 공정에 적용시에 유체의 흐름이 빠르지 않아 해수교란의 방법을 모색할 필요가 있는 것으로 보여진다.



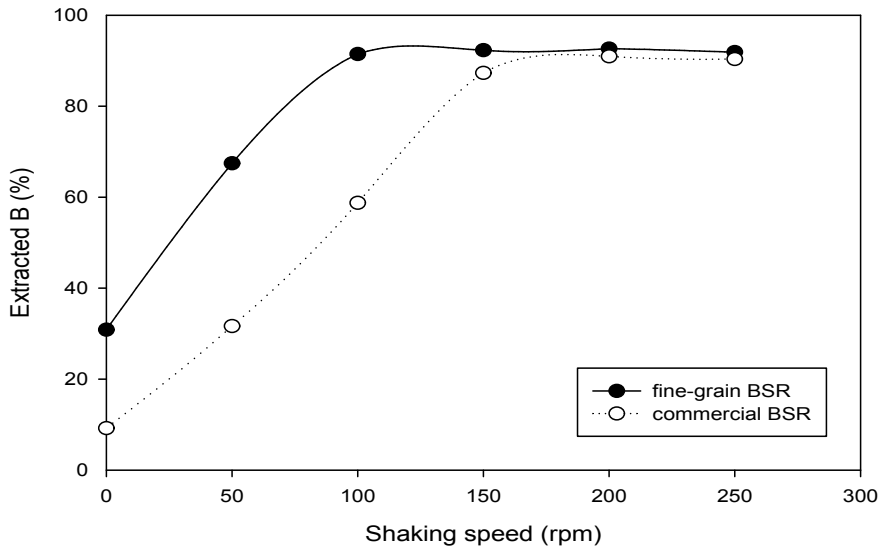


Fig. 4.4 Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the shaking speed

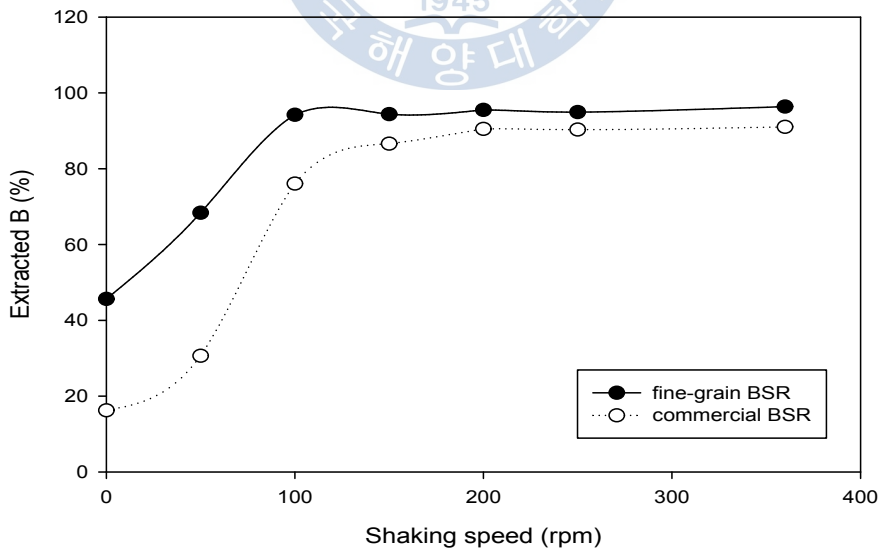


Fig. 4.5 Boron extraction efficiency in seawater according to the shaking speed

4.2.3 BSR투입량에 따른 붕소흡착

BSR의 미립자화에 따른 필요한 BSR투입량은 해수에서의 차이가 큰 것으로 나타났다. Fig. 4.6을 보면 두 가지 크기의 BSR 모두 SWRO 투과액의 비율이 1g/L 이내에서는 BSR 양의 변화에 따라 붕소추출효율의 차이가 나타나지만 1g/L이상 일때는 90~95%로 효율의 차이가 거의 나타나지 않았다. Fig. 4.7에서는 fine-grain BSR과 해수와의 비율이 2g/L 이내에서는 BSR 양의 변화에 따라 붕소추출효율의 차이가 나타나지만 2g/L이상일 때는 90~95%로 효율의 차이가 거의 나타나지 않았다. commercial BSR과 해수와의 비율이 3g/L 이내에서는 BSR 양의 변화에 따라 붕소추출효율의 차이가 나타나지만 3g/L이상일 때는 90~95%로 효율의 차이가 거의 나타나지 않았다. SWRO 투과액에서의 적정BSR 투입량은 두 가지 크기의 BSR 모두 1g/L로 나타났으며, 해수에서의 적정BSR투입량은 fine-grain BSR의 경우 2g/L, commercial BSR의 경우 3g/L로 나타났다.



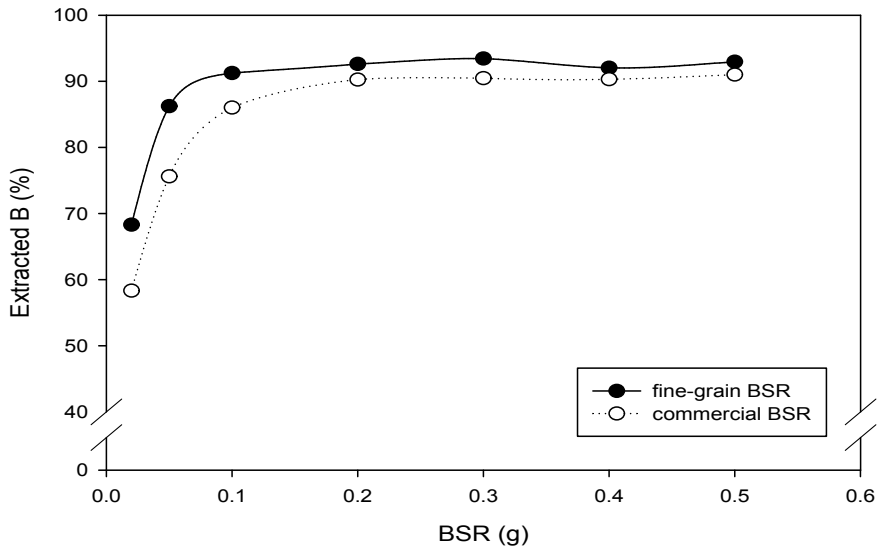


Fig. 4.6 Boron extraction efficiency in SWRO permeate water according to the amount resin

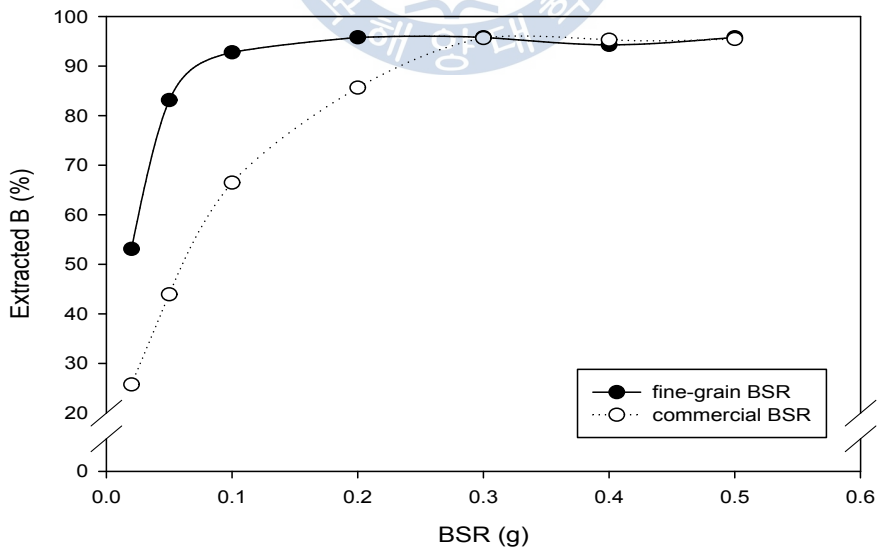


Fig. 4.7 Boron extraction efficiency in seawater according to the amount resin

4.2.4 BSR 미립자화에 의한 최대흡착량 변화

BSR을 미립자화한 경우 최대흡착용량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 BSR의 표면적의 증가로 붕소의 착물화반응을 생성량이 증가하였음을 의미한다. Fig. 4.8에는 fine-grain BSR과 commercial BSR의 붕소흡착량을 비교해 나타내었다. fine-grain BSR과 commercial BSR의 최대흡착용량은 각각 11g-B/L-BSR, 3g-B/L-BSR이다. 미립자 BSR의 최대흡착량은 기존의 BSR에 비해 3배 이상 증가하였다. 해수에서의 붕소회수기술 적용 시 fine-grain BSR의 경우 1회 공정에 14.3kg/ton-BSR 붕소를 회수할 수 있다.

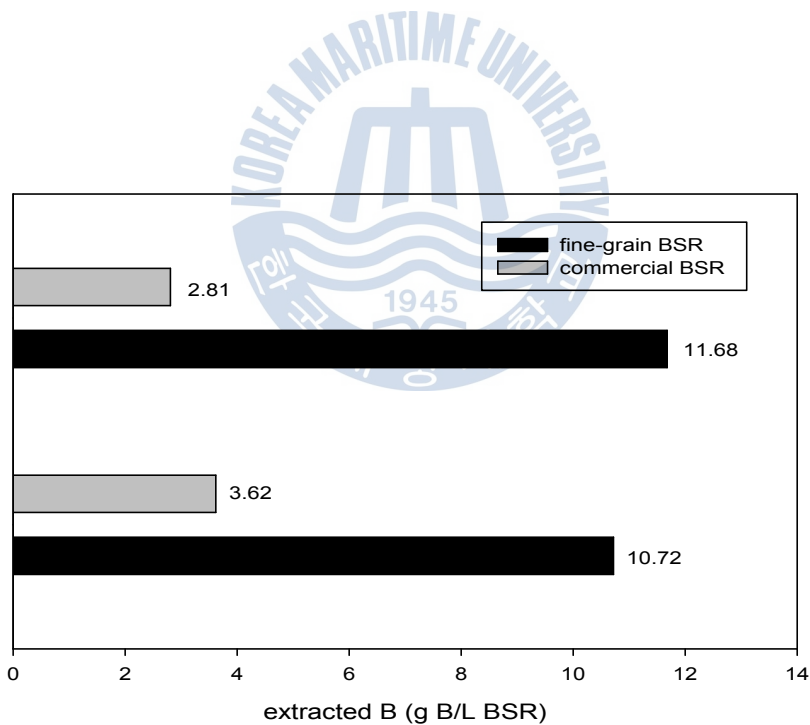


Fig 4.8 BSR maximum adsorption capacity

4.2.5 붕소흡착의 방해원소 규명

본 실험결과는 해수에서의 붕소흡착반응을 방해하는 원소를 규명하기 위한 것이며 또한 BSR이 얼마나 붕소에 대해 선택성이 높은가를 보여주는 결과이다. Fig. 4.9에서 나타난 바와 같이 BSR의 투입량이 적을 경우 약간의 흡착효율의 차이를 나타내지만 0.3g-BSR/100ml-SW 이상의 투입 비율일 때는 각 시료에 대해 동일한 흡착효율을 보여준다. 이는 BSR의 붕소선택성이 매우 높으며 흡착반응의 방해원소는 존재하나 전체효율을 저감시킬 정도로 치명적이진 않다는 것을 알 수 있다.

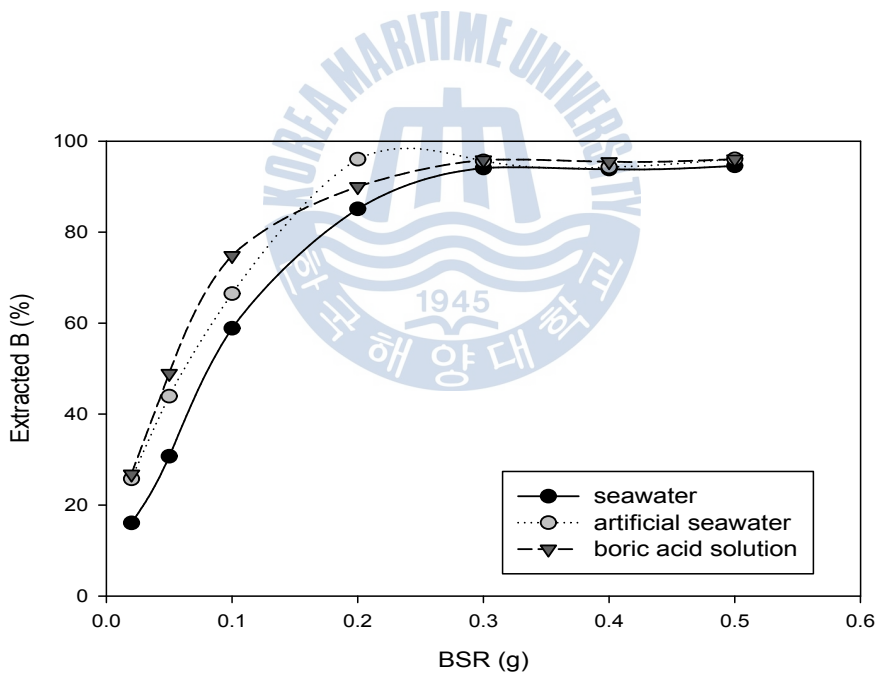


Fig 4.9 Boron extraction efficiency in seawater, artificial seawater and boric acid solution according to the amount resin

4.3 붕소탈착반응

4.3.1 탈착용매 최적농도 결정 실험

SWRO 생산수와 해수에서 반응시킨 BSR로부터 붕소를 탈착하기 위한 조건은 두 시료 모두 유사한 경향을 보였으며 이는 회수하고자 하는 시료의 성상과 탈착과는 큰 상관관계가 없음을 나타낸다. Fig. 4.10에서는 황산과 염산의 농도별 탈착효율을 나타내었다. 황산은 0.05 M일 때 붕소탈착효율이 약 80%로 염산에 비해 낮은 농도에서 탈착이 효과적으로 이루어졌다. 염산은 0.25 M일 때 붕소탈착효율이 약 90%로 황산에 비해 5배 높은 농도에서 탈착이 효과적으로 이루어졌다. 단 전체적인 탈효율은 염산이 약 10% 더 높은 것으로 나타났다.

황산과 염산 모두 일정 농도 이상에서는 탈착효율의 변화가 없었으나 농도가 2 M일 때는 오히려 탈착효율이 낮아지는 것으로 나타났다. Kaby et al. (2004)에서는 황산이 염산에 비해 탈착효율이 높은 것으로 보고된 바 있어 본 실험결과와는 다른 경향을 나타내지만 전체효율에는 큰 차이가 없다.

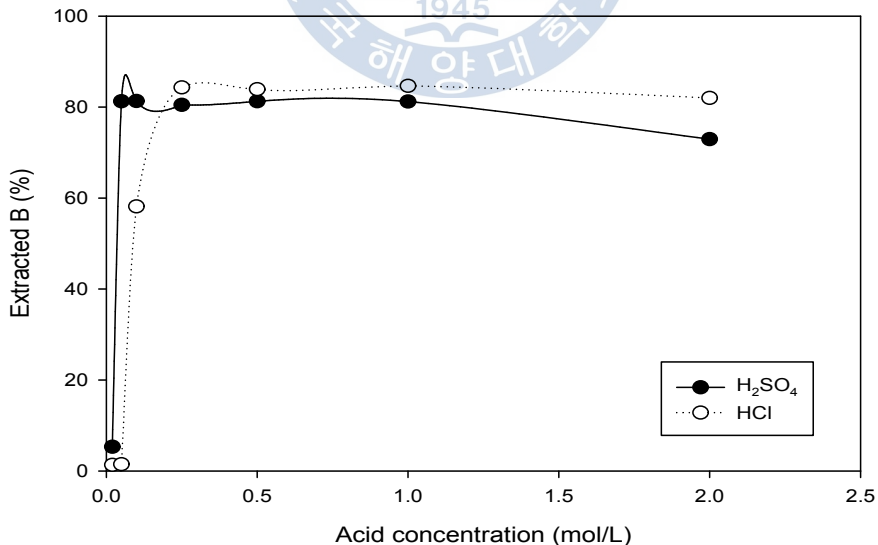


Fig. 4.10 Elution of boron from BSR according to the acid concentration

4.3.2 탈착용매 최적부피 결정 실험

포화 BSR 0.9g에 대해 0.05 M 황산은 15 mL일 때 최적 탈착효율을 나타내었다. 염산의 경우 0.25 M, 20 mL일 때 최적의 탈착효율을 보였으며 두 종류의 탈착용매 모두 그 이상의 부피 증가에 따른 효율변화는 없었다. 탈착효율은 황산과 염산이 각각 88%와 81%로 황산의 탈착효율이 약간 높은 것으로 나타났지만 큰 차이를 나타내진 않았다(fig. 4.11).

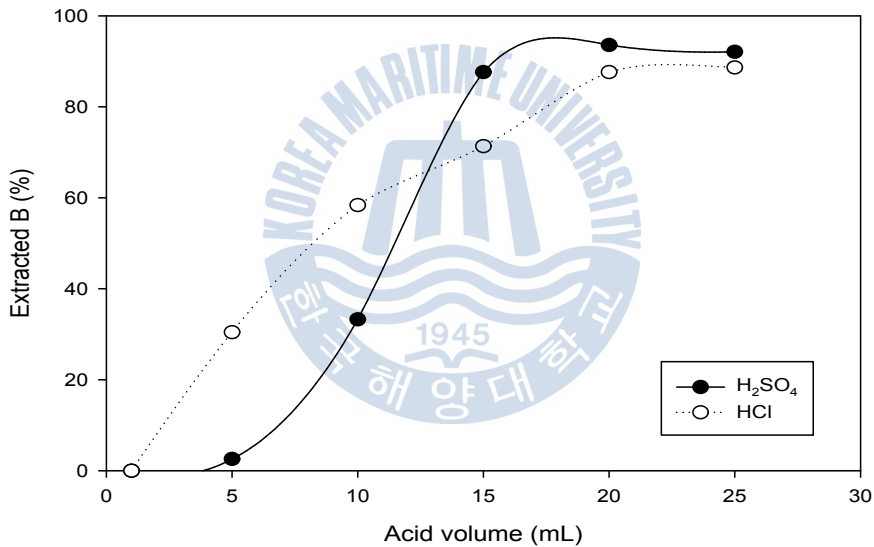


Fig. 4.11 Elution of boron from BSR according to the acid volume

4.4 붕소 석출

4.4.1 가열·농축에 의한 붕소화합물 석출

가열·농축에 의한 석출 실험결과 상온에서 방냉 중에는 변화를 관찰하지 못하였다. 이를 5°C 냉장보관 중 2일차부터 결정이 생성됨을 확인할 수 있었으며 5일차까지 관찰 후 여과 분리한 다음 고체를 건조시켜 측정을 실시하였다. 해수 100mL로부터 0.068g의 결정을 수득하였으며 고체의 XRD 분석결과 $B(OH)_3$ 와 상당히 일치함을 보였으며 여액의 붕소농도를 측정한 결과 약 56%의 순도를 나타내었다.

4.4.2 알칼리화에 의한 붕소화합물 석출

탈착용액에 1M NaOH 9mL를 첨가한 후 반응시킨 경우 이를 다시 농축시키는 과정에서 흰색 앙금이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이를 5°C에서 냉장보관하고 24시간 후 여과 분리한 다음 고체를 건조시켜 측정을 실시하였다. 해수 100mL로부터 흰색 고체 0.307g을 수득하였으며 이를 XRD로 분석하여 $Na_2B_4O_7$ 임을 확인하였다. 여액의 붕소를 측정한 결과 약 77%의 순도를 나타내었다. 또한 탈착용액에 $Ca(OH)_2$ 0.5g를 첨가한 후 반응시킨 경우 역시 반응 후 농축 과정에서 앙금이 생성되었으며 24시간 방냉 후 여과 분리한 다음 고체를 건조시켜 측정을 실시하였다. 해수 100mL로부터 흰색 고체 0.402g을 수득하였으며 고체의 XRD 분석결과 $Ca_2(BO_3)_2$ 임을 확인하였다(fig. 4.12). 여액의 붕소농도를 측정한 결과 약 92%의 순도를 나타내었으며 석출을 위한 실험 중 가장 높은 석출효율을 나타내었다.

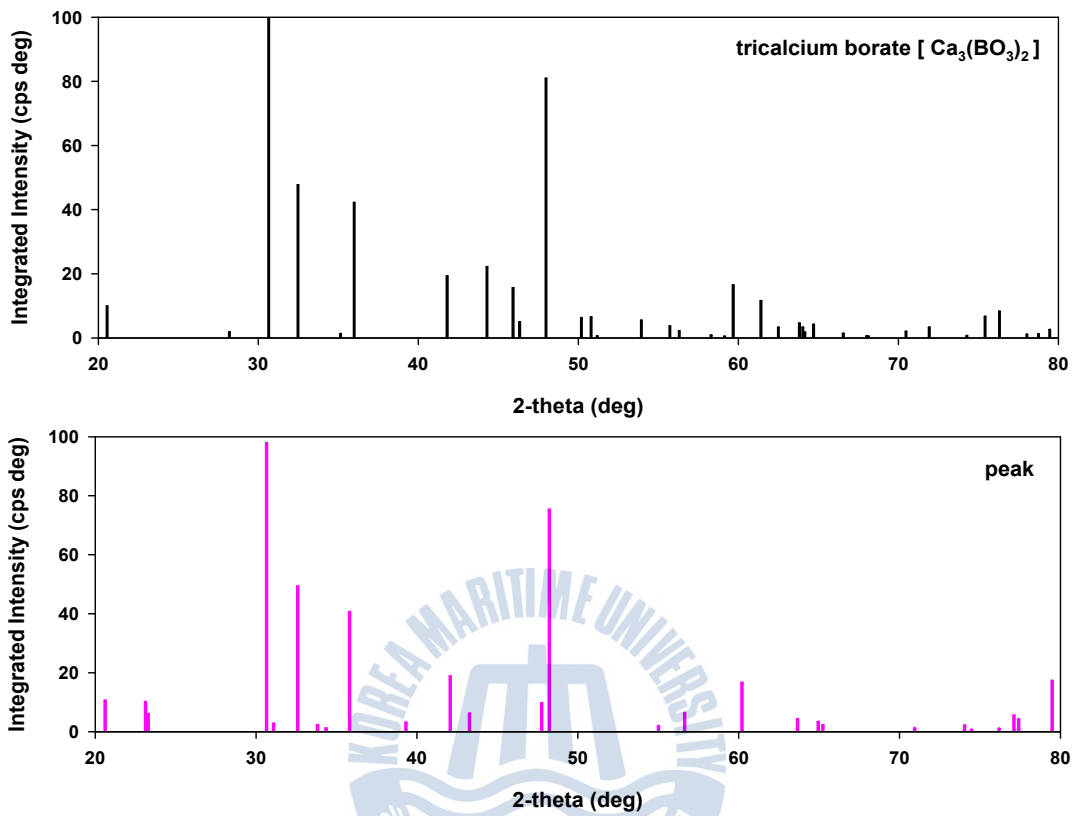


Fig 4.12 XRD pattern of the produced precipitate and tricalciumborate

4.5 BSR재생 및 재사용

BSR의 재생 및 재사용 효율은 Fig. 4.13에 나타난 바와 같이 장기적 재사용에도 높은 흡착효율을 나타내었다. 이는 NaOH의 수산기가 BSR표면에 흡착하여 BSR을 다시 활성화 시키는데 매우 효과적이며 장기적인 재사용이 가능함을 나타낸다. 재사용효율은 최대 96%, 최소 91%로 5%이내의 재사용 효율을 보였으며 이는 미립자화에 의해 BSR의 표면이 일정하진 않지만 작용기에는 큰 영향이 없는 것으로 보인다.

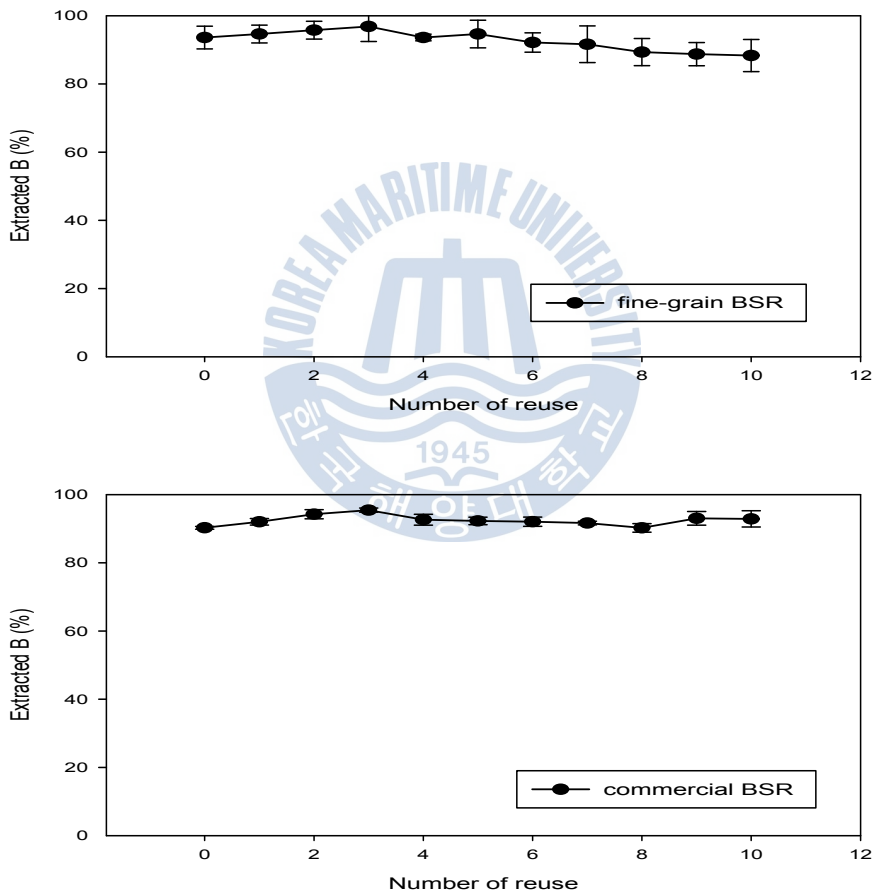


Fig. 4.13 Boron extraction efficiency in SWRO permeate water and seawater according to the BSR reused

제 5 장 결론

1) 역삼투 공정에 적용하기 위한 fine-grain BSR의 적정반응조건은 10kg-BSR/ton-SW과 진탕속도 100rpm, 반응시간 10 min으로 나타났다. 이는 commercial BSR(20kg-BSR/ton-SW, 200rpm, 60 min)에 비해 훨씬 경제적인 조건으로 붕소를 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 나타났으며 기존의 붕소제거 방법의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

2) 해수로부터 붕소를 회수하는 기술에서 fine-grain BSR은 적정반응조건은 20kg-BSR/ton-SW과 진탕속도 150rpm, 반응시간 30 min으로 나타났다. 이는 commercial BSR(30kg-BSR/ton-SW, 200rpm, 300min)에 비해 경제적인 회수가 가능하며, 적정반응시간은 10배가 단축됨에 따라 회수공정의 속도가 훨씬 빨라질 것으로 보인다. 또한 최대흡착용량이 3배 증가됨에 따라 BSR에 소요되는 비용을 감축할 수 있다.

3) fine-grain BSR은 commercial BSR에 비해 재생효율이 떨어지지 않으며 반복적인 재생이 가능한 것으로 보인다.

4) 붕소의 탈착에 필요한 용매는 0.05 M황산과 0.25 M의염산이 적절한 것으로 나타났으며 이 때 소요량은 각각 1.6L/kg-BSR, 2.2L/kg-BSR 인 것으로 나타났다.

5) 회수한 붕소는 다양한 붕소화합물로의 생산이 가능함을 확인할 수 있었으며 수입에 의존하는 국내 붕소시장의 어려움을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F. and Gazi, M. (2001) Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction. *React. & Funct. Polym.* 47:175-184

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* 160:159-166

Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I. and Dursun, N. (2008) Removal of boron from water by using reverse osmosis. *Sep. Purif. Technol* 64:141-146.

Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M.S., Balazs, Y., Katz, I. and Dosoretz, C.G. (2006) Boron removal from water by complexation to polyol compounds. *J. Membr. Sci.* 286:45-51

Glueckstern, P. and Priel, M. (2003) Optimization of boron removal in old and new SWRO systems. *Desalination* 156:219-228

Hilal, N., Kim, G.J. and Somerfield, C. (2011) Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 273:23-35

Hung, P.V.X., Cho, S.H. and Moon, S.H. (2009) Prediction of boron transport through seawater reverse osmosis membranes using solution-diffusion model. *Desalination* 247:33-44

Hyung, H. and Kim, J.H. (2006) A mechanistic study on boron rejection by sea

water reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci* 286:269–278

Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Kitis, M., Koseoglu, H., Arar, O., Bryjak, M. and Semiat, R. (2008) Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups. *Desalination* 223:49–56

Kabay, N., Yilmaz, I., Bryjak, M. and Yuksel, M. (2006) Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process. *Desalination* 198:158–165

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* 167:427–438

Koseoglu, H., Kabay, N., Yuksel, M., Sarp, S., Arar, O. and Kitis, M. (2008) Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes—impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity. *Desalination* 227:253–263

Koltuniewicz, A.B., Witek, A. and Bezak, K. (2004) Efficiency of membrane-sorption integrated processes. *J. Membr. Sci.* 239:129–141

Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M. and Hirose, M. (1998) Development of boron reduction system for sea water desalination. *Desalination* 118:25–33

Nadav, N. (1999) Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin. *Desalination* 124:131–135

Oo, M.H. and Song, L.F. (2009) Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes. *Desalination* 246:605–612

Ozturk, N. and Kose, T.E. (2008) Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: batch studies. *Desalination* 227:233–240

Parschova, H., Mistova, E., Matejka, Z., Jelinek, L., Kabay, N. and Kauppinen, P. (2007) Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *React. & Funct. Polym.* 67:1622–1627

Prats, D., Chillon-Arias, M.F. and Rodriguez-Pastor, M. (2000) Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. *Desalination* 128:269–273

Qin, J.J., Oo, M.H., Wai, M.N. and Cao, Y.M. (2005) Enhancement of boron removal in treatment of spent rinse from a plating operation using RO. *Desalination* 172:151–156

Senkal, B.F. and Bicak, N. (2003) Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron, *React. & Funct. Polym.* 55:27–33

Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M. and Jauffret, H. (2000) Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective? *Water Res.*34:109–116

Wang, L., Qi, T., Gao, Z., Zhang, Y. and Chu, J. (2007) Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent, *React. & Funct. Polym.* 67: 202–209

Yan, C.Y., Yi, W.T., Ma, P.H., Deng, X.C. and Li, F.Q.(2008) Removal of boron

from refined brine by using selective ion exchange resins. J. Hazard. Mater.154: 564-571

Zagorodni, A.A. (2007) Ion exchange materials: properties and applications, Elsevier. Amsterdam. London

김준수, 박형규, 김성돈, 유효신, 이강인 (1992) 이온교환법을 이용한 국내 간수 중 리튬과 붕소의 회수. 대한금속학회지 30(5)

김충환, 정혜원 (1999) 역삼투공정을 이용한 먹는물 생산에서 붕소제거에 관한 연구. 한국물환경학회지 15(1):13-22

정혜원, 김충환 (1997) 역삼투막을 이용한 해수담수화에서 붕소제거에 관한 연구. 한국수자원공사 수자원연구소

양종규, 전상균, 홍성우, 이성식 (1996) 킬레이트수지 흡착제에 의한 저농도 붕소의 농축 회수. 한국폐기물자원순환학회. 13(4):329-338

황택성, 이진혁, 이면주. (2001) 지하수로부터 붕소이온 분리를 위한 아민화 PP-g-styrene 이온교환체 섬유의 합성과 붕소 음이온 흡착에 관한 연구. Polymer(Korea). 23(4):451-459

감사의 글

지난 2년간 부족한 저에게 늘 격려와 가르침을 아끼지 않으신 김명진 교수님께 진심으로 감사드립니다. 석사과정 동안 힘들기도 했지만 따뜻했던 기억이 많은 건 교수님 덕분이었습니다. 또한 학부부터 대학원 과정을 거치는 동안 많은 것을 알려주시고 돌봐주신 김인수 교수님, 송영채 교수님, 고성철 교수님, 장재수 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 실험을 무사히 마칠 수 있도록 도와주신 정형호 교수님께도 감사함을 전합니다.

늘 조언과 관심을 가져준 태석이형, 영철이형, 미희누나, 미정이누나에게도 감사하다는 말을 꼭 전하고 싶습니다.

갑작스런 부탁도 마다않으시고 친형처럼 도와주신 정연수 계장님, 열심히 분석을 도와주신 이정우 박사님과 짧은 휴식을 늘 함께한 경찰이에게도 감사를 드립니다.

학부 때 동기로 만나 석사까지 함께 한 태선이, 미운 정이 대부분이지만 질기고 긴 인연 어차피 이렇게 된 거 오랫동안 친구로 남아 있길 바랍니다.

동혁이, 만선이, 말자, 진석이, 기웅이, 아라, 창은이형 모두들에게도 이 기쁨을 전합니다.

힘든 시간을 함께 옆에서 고생한 세영이에게도 늘 고맙고 감사한 마음을 전하고 싶습니다. 2년동안 늦잠도 자주 자고, 식사시간도 놓쳐 배고프다고 화가 참 많았던 친구지만 세영이가 없었다면 더 외롭고 힘든 시간이 되었을 지도 모릅니다. 함께 울고 웃으며 보낸 시간 잊지 않고 더욱 발전하는 모습을 기대하며 함께 석사를 무사히 마치게 된 걸 축하합니다.

이젠 지겨울 때도 된 친구들 현민, 정호, 정섭, 휘웅, 진우, 엄대, 성환에게도 이 기쁨을 전하고 싶습니다. 석사과정 동안 지치고 기대고 싶어질 때 따뜻한 말과 용기를 준 적은 단 한번도 없지만 10년 넘게 변함없이 있어준 친구들, 옆에 있어주기만 해도 든든한 친구들에게 가끔 감사합니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 저의 모든 결정을 존중해주시고 한없는 사랑을 보내주신 존경하는 부모님께 뜨거운 감사를 드립니다.