

海水로부터 리튬과 붕소의 회수 (Ⅱ)

A Study on the Recovery of Lithium and
Boron from Seawater

研究機關

財團法人 韓國動力資源研究所

과
학
기
술
처

9/

10

14

科學技術處

提出文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 "海水로부터 리튬과 붕소의 回收(II)"
事業의 最終報告書로 提出합니다.

1990年 7月

主 研究 機關名: 韓國動力資源研究所

總括研究責任者: 金 俊 秀

責任 研究 員: 劉 孝 信

責任 研究 員: 車 源 民

先任 研究 員: 李 康 仁

先任 研究 員: 朴 馨 圭

研 究 員: 金 聖 敦

요약문

I. 제목

해수로부터 리튬과 붕소의 회수(II)

II. 연구개발의 목표 및 중요성

산업의 고도화에 따라 리튬과 붕소가 첨단산업의 소재로서 용도가 다양해지고 그 수요가 증대하고 있다. 리튬과 그 화합물은 리튬전지, 내열자기 및 내열유리 배합체, 항공우주소재와 핵융합로의 합금원소등으로 쓰이며, 붕소와 그 화합물은 경질유리제조, 합금원료, 핵반응로등에 쓰이고 있다. 이러한 수요에 비해 지하광물자원은 한정되었고 더우기 미국, 소련, 남미, 아프리카등 몇개국에 편재되어 있다. 특히 우리나라는 지하자원이 적고, 삼면이 바다인 관계로 해양자원 개발의 중요성이 높다할 수 있다. 또한 선진국들도 지하자원이 고갈되어 감에 따라 해수로부터 리튬과 붕소를 회수하는 기술개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 미국의 경우 상업적인 생산도 하고 있는 실정이다. 더우기 외국의 회수기술을 국내에 일괄적으로 적용시킬 수 없고, 국내 해양자원의 특성에 맞는 새로운 회수기술개발이 필요하다.

본 연구는 해수에 존재하는 리튬과 붕소를 회수하기 위하여, 해수로부터 소금을 제조하고 난 여액 즉, 간수로부터 리튬과 붕소를 분리, 농축시키고 이 농축액에서 리튬과 붕소의 화합물들을 제조해 내는 것을 연구의 일차적인 목표로 정하고 있다. 그리고, 우리나라에서는 아직까지 리튬과 붕소의 제조가 전무하며 기초적인 연구가 거의 없기 때문에 이 분야에 연구가 진행되어 있는 프랑스와 공동연

구를 수행함으로써 상호기술협력 및 기술축적을 강화하고자 한다. 이러한 리튬과 붕소의 회수기술개발은 해양자원화 뿐만 아니라, 증가추세에 있는 국내수요 충족에도 파급효과가 지대할 것으로 생각된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

해수중의 리튬이나 붕소를 회수하는 방법은 지하광물을 처리하는 공정과는 달리 용매추출법, 이온교환법 및 공침이나 분별결정법등이 사용될 수 있다. 본 연구에서는 제 1차년도에 문헌조사 및 기초연구를 통해서 해수중 리튬과 붕소를 분리, 농축하는 방법으로 이온교환법을 우선적으로 선정하였다. 1차년도 연구에서는 프랑스 MDPA사와 기술정보교환을 통하여 간수중 붕소를 이온교환법에 의하여 분리해서 6배로 농축시켰고, 리튬 회수에 대해서는 리튬흡착용 무기계 이온교환수지 SnSbA를 자체 합성하여 예비실험을 마쳤다.

금년은 3개년연구중 2차년도로서 1차년도에서 선정한 음이온교환수지를 사용하여 간수중 붕소를 분리농축시키고, 이 농축액으로부터 붕소화합물인 boric acid를 제조하며, 또한 1차년도에서 합성한 무기계 이온교환수지를 사용하여 붕소를 회수한 간수여액으로부터 리튬을 분리농축시켜서 이로부터 리튬화합물인 탄산리튬을 제조하는 일관공정을 확립하는 것이 연구의 주내용이다. 그리고 프랑스 MDPA사에서는 이온교환수지법에 의한 붕소의 분리농축 외에 용매추출법에 의한 붕소의 회수에 대한 기초연구를 수행하였으며, 상호 연구 결과의 교환과 토의를 진행하고 있다.

따라서, 제 2차년도에는 해수로부터 리튬과 붕소 회수를 위한 일관된 공정의 확립과 목적성분의 최종산물을 제조하는 것까지를 연구범위로 정하였고, 이외에 용매추출법에 의한 리튬과 붕소회수에 대해서도 기초연구를 수행하였다.

IV. 본 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 2차년도연구에서는 1차년도에서 선정된 Amberlite IRA-743 음이온교환수지를 사용하여 한주소금 주식회사로부터 공급받은 간수에서 붕소를 분리농축시키고, 이 농축액으로부터 붕소화합물인 boric acid(H_3BO_3)를 추출하였다. 또한, 합성한 무기이온교환수지 SnSbA를 사용하여 붕소를 분리시킨 간수에서 리튬을 분리농축시키고 이로부터 리튬 화합물인 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하였다. 이와같은 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 붕소를 회수하기 위한 cycle test 결과, 붕소흡착과 세출시 1 cycle은 수지부피 20 ml의 경우에 간수 1800 ml 통액, 수세, 10% 황산 130 ml 세출, 수세, 4% NH_4OH 재생, 수세의 일련의 단계로서 유속 0.16 ml/min/ml of resin 에서 수지 1 ml당 3mg 의 붕소가 흡착되었으며 수지의 안정성도 양호하였다.
2. Cycle Test 결과 간수중 70 ppm 존재하던 붕소가 세출액중에서는 약 400 ppm 으로 6배의 분리농축 효과가 있었으며, 분리농축과정에서 붕소의 회수율은 약 38%였다.
3. 이온교환법에 의해 얻은 붕소세출액을 1/10 부피로 가열농축 및 냉각시킨 결과 용액의 산도가 증가하여 침전이 석출되었는데, 이것은 X-선 회절법과 중화적정에 의한 정량분석 결과 순도 98%의 boric acid로 판명되었다. 세출액 2000 ml에서 약 1.1 gr의 boric acid가 얻어졌다.
4. 붕소를 회수하고 난 간수에서 리튬함량은 거의 변하지 않았으며 이 간수여액에서 합성한 무기이온수지 Tin Antimonate를 사용하여 리튬을 회수하기 위한 cycle test 결과, 수지부피 80 ml의 경우 1 cycle은 간수 2000 ml 통액, 수세, 1N 질산 200 ml 세출, 수세의 일련의 단계로서 유속 0.083 ml/min/ml of

resin 에서 수지 1 ml당 0.12mg의 리튬이 흡착되었다.

5. 위의 cycle test 결과 간수중 14.5 ppm 존재하던 리튬이 세출액중에서는 30 ppm으로서 2배의 농축효과가 있었으며, 분리농축 과정에서 리튬의 회수율은 약 20%였다.
6. 이온교환법에 의해 얻은 리튬세출액에서 일부분 함께 흡착된 칼슘과 마그네슘을 침전으로 제거시키고 난 여과액을 pH 조정과 1/10 가열농축 및 탄산나트륨을 일정량 첨가하여 carbonation 시킨 결과 탄산리튬(Li_2CO_3) 침전을 얻을 수 있었고, 이것을 원자흡광분석법에 의해 분석한 결과 순도 82%로 확인되었다.

이상과 같은 연구결과를 통하여 2차년도에는 해수로부터 리튬과 붕소 회수를 위한 일련의 공정을 확립할 수 있었다. 3차년도에는 리튬의 분리농축율과 회수율 증가에 대한 연구, 각 제조공정의 최적화를 위한 연구 및 scale-up 실험에 의한 경제성 검토, 그리고 마그네슘 회수를 위한 기초연구등이 필요한 바, 정부에서는 3차년도에도 지속적인 연구비 지원과 한불 공동연구의 효과적인 운영을 배려하여야 될 것이고, 기업체가 본 연구에 참여할 수 있도록 적극 권장할 것을 요청하는 바이다.

Summary

I. Title

A Study on the Recovery of Lithium and Boron from Seawater (II)

II. Objective

Lithium and its compounds have been used for ceramics, glass, multipurpose greases, metallurgy, air conditioning, batteries, aero-space material and further is anticipated that lithium can be used as blanket material in the nuclear fusion reactor due to the high thermal conductivity and the breeder for tritium. Also, boron and its compounds are used in the manufacture of various kinds of glasses, household and industrial appliances.

Compared with increasing the consumption of these materials, reserves of boron and lithium minerals are limited in a number of places such as U.S.A., Africa, U.S.S.R., and South America. We are experiencing a shortage and it is becoming more expensive to mine. Therefore, an alternative source for these has to be found in conjunction with recent supply and demand situation. To aim this purpose, seawater is examined as a substitute resource to produce lithium and boron. Although concentrations of Li and B in the seawater are very low, their quantities are tremendous- estimated Li and B to be about 2.5×10^{14} kg and 6.3×10^{15} kg respectively. Especially, our nation is surrounded by the good marine environment to explore seawater despite the scarcity of underground resources.

This study is to develop a process for the recovery of lithium and boron from bittern,

which is the by-product in the manufacturing of salt from seawater, and to manufacture their compounds. By the way, there is no experience on the issue in our nation, this study has been carried in collaboration with MDPA Co. in France planning for a 3-year project. By the achievement of this technology the substitution for imported Li/B metals and their compounds of high cost can be made and that affects related industries such as battery, glass manufacturing, nuclear power, etc.

III. Scope and Contents

The various processes such as ion-exchange, solvent extraction, coprecipitation and fractional crystallization have been considered for the recovery of lithium and boron from seawater. In this study, ion-exchange method was preferably adopted in the first year based on a literature survey and inter-communication of the technical information with MDPA in France. Boron was effectively separated and concentrated six times from the bittern, and an inorganic ion exchanger SnSbA was synthesized for the recovery of lithium in the first year study.

The second year for this study includes the separation and concentration of boron and lithium from the bittern as well as the manufacture of their compounds. Boron and lithium components were separated and concentrated from the bittern using ion-exchange method and then boric acid and lithium carbonate were obtained by the acidification and the carbonation of sodium carbonate respectively. In addition, the solvent extraction method for the recovery of boron and lithium was investigated basically.

IV. Conclusion and Recommendation

In this study, boron was separated and concentrated by the use of Amberlite IRA-743 resin from the bittern supplied by Hanju Salt Co. in Ulsan and recovered as the form of boric acid. Lithium was extracted by the synthesized Tin Antimonate exchanger from the boron separated bittern, and recovered as lithium carbonate.

The results of this study are as follows:

- 1) The capacity of Amberlite IRA-743 resin was 3 miligram of boron per ml of resin under the flow rate of 0.16 ml/min/ml of resin, and the stability of the resin was excellent through the cycling test to recover boron.
- 2) Born the concentration of which was 70 ppm in the bittern was concentrated as about 400 ppm in the eluate, and the recovery of the boron was about 38%.
- 3) Through the concentration of the eluate by the boiling to the volume ratio of 1/10 acidity of the solution is increased and boric acid is precipitated in the solution. The powder of the precipitated boric acid was confirmed qualitatively by X-ray diffraction method and analyzed quantitatively as the purity of 98% by titration method.
- 4) The concentration of lithium in the boron separated bittern was the same as the original bittern. The capacity of the synthesized tin antimonate resin was 0.12 mg of lithium per ml of resin in the flow rate of 0.083 ml/min/ml of resin.
- 5) The 14.5 ppm of lithium concentration in the bittern was increased up to 30 ppm in the eluate, and the recovery of lithium was about 20%.
- 6) Lithium carbonate was precipitated through the concentration of the eluate by the boiling to the volume ratio of 1/10 followed by the carbonation using sodium

carbonate. The purity of the lithium carbonate was confirmed as 82% by Atomic Absorption Spectroscopy.

Increase in the rate of separation and recovery, optimum conditions in the process, economic analysis, and the recovery of magnesium will be studied in the following year.

The recommendation to support this research project by the Ministry of Science and Technology would be deeply appreciated.

Contents

Chapter 1. Introduction.....	1
Section 1. Status and Purpose of the Study	1
Section 2. Work Scope of the Second Year Study.....	7
Chapter 2. Study on the Recovery of Lithium and Boron	8
Section 1. Ion Exchange Method.....	8
1. Introduction.....	8
2. Ion Exchange for the Recovery of Boron.....	11
3. Ion Exchange for the Recovery of Lithium.....	13
Section 2. Solven Extraction Method.....	15
1. Introduction.....	15
2. Solvent Extraction for the Recovery of Boron.....	20
3. Solvent Extraction for the Recovery of Lithium.....	24
Section 3. Process for the Recovery of Li and B from Seawater.....	25
Chapter 3. Recovery of Boron.....	29
Section 1. Recovery of Boron from the Bittern.....	29
1. Experiments by Ion Exchange Method.....	29
1. 1. material	29
1. 2. Resins.....	30
1. 3. Experiments	33
1. 4. Results and Discussions.....	36

2. Experiments by Solvent Extraction Method.....	41
2. 1. Extractants	41
2. 2. Experiments	42
2. 3. Results and Discussions.....	42
Section 2. Manufacture of Boric Acid from the Boron Eluate	45
1. Experiments.....	45
1. 1. material	45
1. 2. method	45
2. Results and Discussions	46
2. 1. Results	46
2. 2. Analyses.....	46
2. 3. Mass Balance of Boron	49
2. 4. Experiment for Removal of Impurities in the Eluate.....	50
Chapter 4. Recovery of Lithium	52
Section 1. Recovery of Lithium from the Bittern.....	52
1. Experiments by Ion Exchange Method.....	52
1. 1. Material	52
1. 2. Synthesis of the Exchanger.....	52
1. 3. Experiments	53
1. 4. Results and Discussions.....	55
2. Experiments by Solvent Extraction Method.....	61
2. 1. Extractants	61
2. 2. Experiments	62
2. 3. Results and Discussions.....	62
Section 2. Manufacture of Lithium Carbonate from the Lithium Eluate.....	63
1. Experiments.....	63
1. 1. Material	63

1. 2. Method.....	64
2. Results and Discussions	65
2. 1. Results.....	65
2. 2. Analyses.....	66
Chapter 5. Overall Discussion	68
Chapter 6. Conclusion	70
References	72
Appendix (Experimental Report of MDPA in France)	75

목 차

제 1 장	서론.....	1
제 1 절	연구개발의 현황과 목적.....	1
제 2 절	연구개발의 범위.....	7
제 2 장	리튬과 붕소의 회수기술에 대한 고찰.....	8
제 1 절	이온교환수지법.....	8
1.	개요.....	8
2.	이온교환법에 의한 붕소 회수기술.....	11
3.	이온교환법에 의한 리튬 회수기술.....	13
제 2 절	용매추출법.....	15
1.	개요.....	15
2.	용매추출법에 의한 붕소 회수기술.....	20
3.	용매추출법에 의한 리튬 회수기술.....	24
제 3 절	해수로부터 리튬과 붕소의 회수를 위한 연속 공정.....	25
제 3 장	붕소의 회수.....	29
제 1 절	간수중 붕소의 분리농축.....	29
1.	이온교환수지법에 의한 붕소의 분리 및 농축 실험.....	29
1. 1.	시료.....	29

1. 2.	음이온교환수지	30
1. 3.	실험	33
1. 4.	실험결과 및 고찰	36
2.	용매추출법에 의한 붕소의 분리실험	41
2. 1.	추출제	41
2. 2.	실험방법	42
2. 3.	실험결과 및 고찰	42
제 2 절	붕소 세출액으로부터 붕산의 제조	45
1.	실험	45
1. 1.	시료	45
1. 2.	제조방법	45
2.	실험결과 및 고찰	46
2. 1.	실험결과	46
2. 2.	분석	46
2. 3.	간수로부터 붕소의 회수시 물질수지	49
2. 4.	세출액중 불순물 제거실험	50
제 4 장	리튬의 회수	52
제 1 절	간수중 리튬의 분리농축	52
1.	이온교환수지법에 의한 리튬의 분리 및 농축실험	52
1. 1.	시료	52
1. 2.	수지의 합성	52
1. 3.	실험	53
1. 4.	실험결과 및 고찰	55
2.	용매추출법에 의한 분리실험	61
2. 1.	추출제	61
2. 2.	실험방법	62
2. 3.	실험결과 및 고찰	62

제 2 절	세출액으로부터 탄산리튬의 제조.....	63
1.	실험.....	63
1. 1.	시료.....	63
1. 2.	제조방법.....	64
2.	실험결과 및 고찰.....	65
2. 1.	실험결과.....	65
2. 2.	분석.....	66
제 5 장	종합검토.....	68
제 6 장	결론.....	70
	참고문헌.....	72
	부록 (한·불 공동연구에 의한 프랑스 MDPA사의 연구결과).....	75

표 목 차

표 1. 1	리튬과 붕소의 주요 용도	2
표 1. 2	리튬과 붕소에 대한 국내 수입 현황	3
표 1. 3	해수 중에 존재하는 리튬과 붕소의 양	4
표 2. 1	Amberlite IRA-743 수지의 여러가지 용액에 대한 붕소흡착 실험결과	12
표 2. 2	붕소산에 대한 추출제의 분류	22
표 2. 3	각종 alcohol 계 용매의 분배 및 분리계수	26
표 3. 1	해수와 간수의 조성	29
표 3. 2	Amberlite IRA-743 수지의 물성 및 흡착 용량	31
표 3. 3	Amberlite IRA-400과 IRA-401 수지의 물성 및 흡착 용량	33
표 3. 4	Boric acid수용액 (B함량 : 100ppm)에 대한 음이온교환수지의 성능비교 실험시 흡착과 세출단계의 붕소함량	36
표 3. 5	간수로부터 Amberlite IRA-743 수지에 의한 붕소회수시 세출액의 조성	41
표 3. 6	붕소 용매추출실험 결과	43
표 3. 7	간수 이온교환 세출액 및 가열농축액 중의 성분 분석결과	46
표 3. 8	간수로부터 제조한 boric acid의 정량분석 결과	49
표 3. 9	간수로부터 붕산 제조까지 붕소의 물질수지	50
표 3. 10	붕소회수시 양이온교환수지에 의한 불순물 제거실험결과	51
표 4. 1	붕소 흡착 전후의 간수중 리튬 농도	52
표 4. 2	리튬에 대한 이온교환실험시 사용수지들의 종류 및 입자크기 ...	55

표 4. 3	간수로부터 리튬회수를 위한 수지성능 비교실험시 흡착과 세출 단계의 리튬함량	56
표 4. 4	SnSbA 수지에 대한 리튬 세출시 세출제 농도에 따른 함량.....	60
표 4. 5	리튬 세출액의 주요성분 함량	61
표 4. 6	리튬 용매추출 실험결과	63
표 5. 1	간수 및 붕소와 리튬을 회수한 후 간수여액 중의 Mg와 Ca의 함량	68

그림 목 차

그림 1. 1 리튬과 붕소 회수에 대한 일반공정도.....	5
그림 2. 1 용매추출의 일반공정 개요.....	16
그림 2. 2 TOPO를 사용한 리튬회수의 공정도.....	27
그림 2. 3 간수로부터 리튬과 붕소 회수를 위한 연속공정 개요도.....	28
그림 3. 1 소금 생산과정에서 간수의 채취.....	30
그림 3. 2 유속에 따른 수지의 붕소 흡착 용량.....	32
그림 3. 3 붕소 이온교환 실험장치의 개요도.....	34
그림 3. 4 음이온 교환수지 흡착시 boric acid 수용액의 붕소함량.....	37
그림 3. 5 간수량에 따른 붕소의 흡착량.....	39
그림 3. 6 Amberlite IRA-743 수지에 대한 붕소의 세출곡선.....	40
그림 3. 7 온도 및 황산의 농도에 따른 H ₃ BO ₃ 의 용해도 곡선.....	47
그림 3. 8 붕소 농축액중 침전물의 X선 회절곡선.....	48
그림 4. 1 간수 유속변화에 따른 SnSbA의 리튬 흡착결과.....	57
그림 4. 2 간수량에 따른 SnSbA의 리튬 흡착곡선.....	58
그림 4. 3 SnSbA 수지에 흡착된 리튬의 세출곡선.....	60
그림 4. 4 리튬 세출액으로부터 탄산리튬 제조공정의 개요도.....	65
그림 4. 5 리튬 세출액의 탄산화 반응에 의해 얻은 Li ₂ CO ₃ 의 X선 회절곡선.....	67
그림 5. 1 간수로부터 boric acid 와 탄산리튬을 제조하기 위한 공정 개요도.....	69

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 현황과 목적

오늘날 산업의 급격한 발전에 따라 첨단산업 소재로서 리튬과 붕소에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 리튬의 경우 세계제2차대전 전에는 용도가 극히 일부에 지나지 않았으나 2차대전중 수소저장재료의 합금원소로서 필요성이 높아지면서 그 용도가 다양해져서 현재에는 리튬전지, 합금원소, 내열자기 및 내열유리의 배합체, 핵융합로, 항공우주재료 등에 널리 쓰이고 있다. 또한 붕소도 요업재료 및 유리제용으로 수요가 급증하고 있다. 리튬과 붕소에 대한 주요용도를 살펴보면 표 1.1과 같고 국내의 수입현황은 표 1.2에 나타나 있다.

리튬과 붕소의 국내외적 수요증가에 비해 이들 원소의 지하광물자원은 한정되어 있고 더우기 북남미와 아프리카의 몇개국에 편재되어 있다¹⁾. 이와같이 국내외적으로 수요와 공급을 고려하여 볼때 광석이의 형태의 리튬과 붕소에 대한 자원개발의 필요성이 크다. 이 중에서 해수에는 표 1.3²⁾에서 보는 바와 같이 리튬과 붕소의 농도는 작지만 무한한 해수량 때문에 풍부한 자원을 공급받을 수 있다. 그런데 국내에서는 지금까지 리튬과 붕소를 회수하거나 제조한 실적이 전무하고 해수로부터 리튬과 붕소를 얻는 기초연구조차 이루어지지 않고 있는 실정이다. 이에 반하여 미국 등 구미 선진공업국들은 지하광물자원이 고갈되어 감에 따라 해수로부터 이들을 회수하는 연구를 활발히 진행시켜 현재 미국의 Foote Mineral Co.와 Kerr McGec Chemical Corp.에서는 이를 이용한 상업적인 생산도 하고 있다. 해수로부터 효과적인 분리 농축방법이 개발된다면 국내수요량의 공급은 물론 자원빈국인 우리나라로서는 삼면이 바다로부터 둘러싸여 있다는 점을 충분히 활용할 수 있기

표 1. 1 리튬과 붕소의 주요 용도

화 합 물		용 도
리 튬	Li_2CO_3	내열자기, 내열유리의 배합체, 의약품 염류의 원료, 용융염 전해 첨가제, 흑백 TV 브라운관 첨가제
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	비누, 다목적 윤활그리스, CO_2 흡수제, Ni-Cd전지의 전해질 첨가용, 리튬화학품의 원료
	LiBr	흡수식 공조기기의 냉매 흡습제
	LiCl	흡습제
	LiOCl	전기용접봉, 표백살균용
	Li 금속	Li/S battery, 핵융합로의 blanket, 고전도체 제조의 탈 가스제, 합성고무 중합용 촉매
붕 소	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Borax decahydrate)	세척제, 접착제, 방식제
	$\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_9, \text{NaB}_2\text{O}_5$ 등	해초, 해충제거약
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	유리, 유리섬유, flux, 유리질의 enamel, 유약
	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$	붕소합금, 화장품, 핵반응로, nylon 섬유공업
	BN	다이아몬드공업
	B_4C FeB	고경도물질 합금첨가제

표 1. 2 리튬과 붕소에 대한 국내수입현황

(단위 · ton)

년도		'83	'84	'85	'86	'87
화합물의 종류						
붕 소	천 연 붕 산	-		-	41	-
	붕산칼슘광석	967	764	1,555	1,711	2,523
	산 화 붕 소	1.57	2.71	5.64	38.30	45.04
	오르로 붕산	1,101	1,387	1,584	2,204	2,737
	기 타 붕 산	582	273	93	87	150
	불 화 붕 소	0.19	0.33	0.26	3.19	0.97
	불 화 붕산염	59.3	99.6	112.6	134.1	246.9
	붕 산 소 다	13,033	13,267	15,653	17,096	20,263
	기타 붕산염	13.2	31.3	14.0	29.6	50.0
	과 붕 산 염	34.7	42.7	11.9	17.0	35.3
	붕 화 물	0.78	0.44	0.30	0.83	0.77
	계	15792.74	15868.08	19,029.7	21362.02	26051.98
리 튬	수산화 리튬	33	37.5	42.9	287	588.4
	탄 산 리 튬	32.3	159.5	151.6	166.0	309.2
	금 속 리 튬	-	0.02	0.56	0.97	1.25
	계	65.3	197.02	195.06	453.97	898.85

자료 무역총계년보

주 금속리튬의 양은 리튬전지의 수입량을 환산하여 합한 것임.

표 1.3 해수중에 존재하는 리튬과 붕소의 양

성분	해수중의 농도 (μg/l)	(A) 해수중의 전량 (억톤)	(B) 가격 (\$/Kg)	(A)x(B) 해수중의 자원량 (\$)	자유세계의 생산량 (t/y)
Li	170	2,330	45	10.7 x 10 ¹⁵	13,000
B	4,400	63,020	0.5	3.14 x 10 ¹⁵	

때문에 기대 및 파급효과가 지대할 것이다.

해수에 있는 저농도의 리튬이나 붕소를 회수하는 공정은 광물로부터 회수처리와는 달리 주로 용매추출, 이온교환법, 공침 등의 방법을 사용하고 있다. 해수, 지하온천수, 염수 또는 Smackover oilfield water 등에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나 전체의 공정도는 그림 1.1과 같다.

이온교환법은 고체 상태의 구조적 영구변화가 없는 상태에서 고액간의 이온의 가역적인 교환을 말하며 주로 polymer matrix의 구조에 이온의 기능적 형태로 구성되어 있다. 또한 capacity 이온의 평형상수, 반응속도론 등 화학적 성질과 형태, 크기, 밀도, 팽창율등 물리적 성질이 잘 배합되어야 좋은 수지로 이온교환에 효율이 좋다. 반응기로는 회분식 반응기(batch reactor)와 컬럼(column)이 있으나, 주로 컬럼이 많이 사용된다. 주요공정은 목적성분을 시료로부터 분리하는 흡착(adsorption), 수세, 수지로부터 목적성분을 회수하는 세출(elution) 및 수지의 재생(regeneration)등의 단위공정으로 구성된다. 용매추출법은 유기물질을 이용하여 유기상과 수용액상간의 분리계수에 의하여 추출되며 이는 탈거를 통해 분리 정제하는 방법으로서 추출계수에 영향을 미치는 요인으로서는 수용액상과 유기상의 부

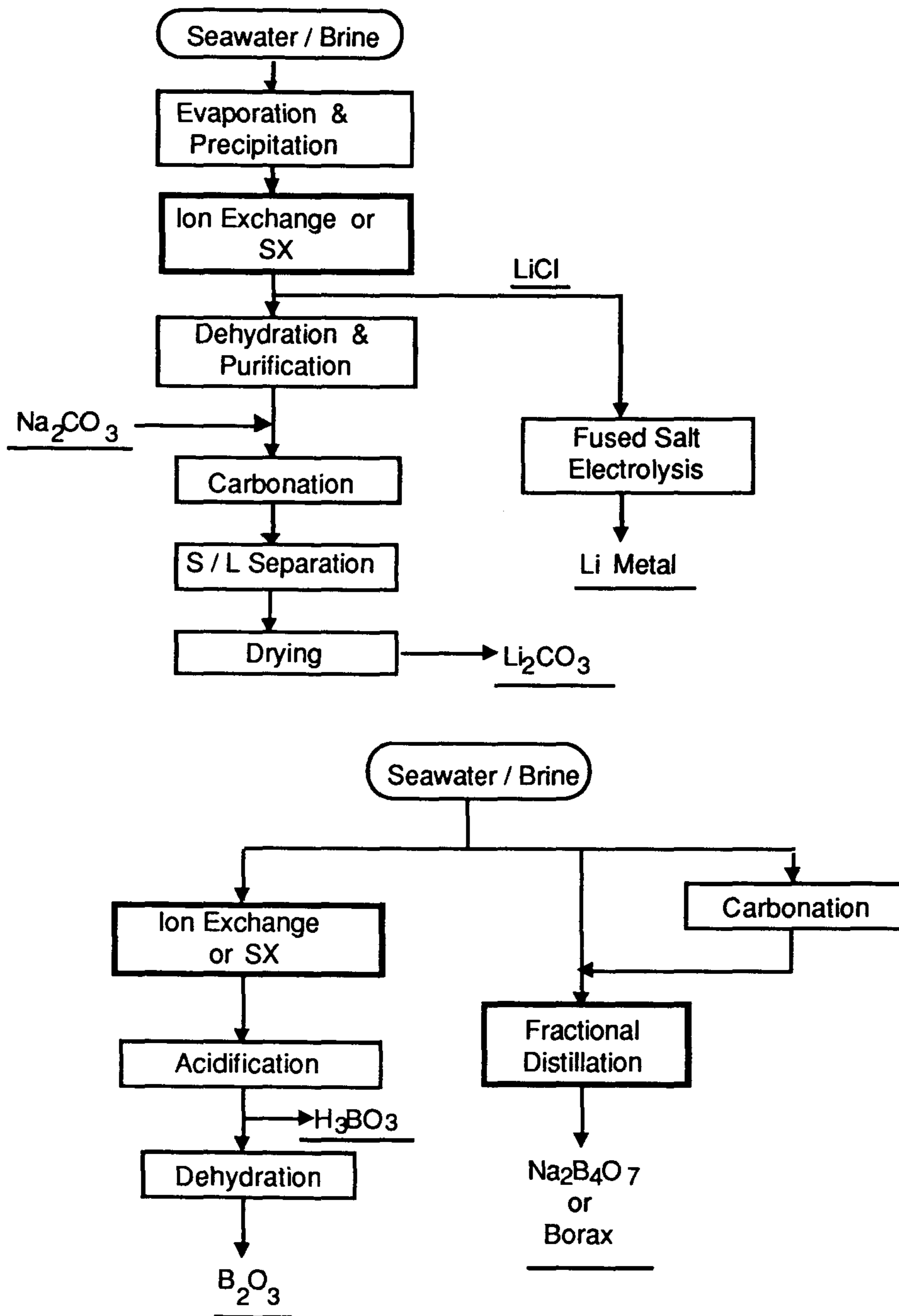


그림 1.1. 리튬과 붕소회수에 대한 일반공정도

피비, 추출제농도, 온도, pH, 수용액중의 금속이온 농도등이 있다. 공침법은 리튬 회수를 위하여 간수나 염수에 알루미늄 염화물이나 황화물을 첨가하여 용액의 농도와 pH조정에 의하여 첨가한 알루미늄염이 분해해서 새로운 알루미늄 수산화물 또는 산화물로 석출될 때 용액내 리튬이 석출된 침전에 흡착되어 공침되므로써 리튬이 분리되는 방법이다³⁷⁾. 그런데, 공침법의 경우에는 대용량의 간수처리시 첨가시약의 소모량이 많고, 연속공정을 채택하기 곤란하며, 리튬의 공침후에 알루미늄 화합물로부터 리튬을 분리회수하는데 어려움이 따를 뿐만아니라 반응시간이 너무 길다는 문제점이 지적되고 있다.

본 연구에서는 1차년도에 문헌검토 및 프랑스 MDPA사와의 기술정보 교류를 통하여 대용량의 간수로부터 리튬 및 붕소를 회수하기 위한 방법으로 이온교환수지법을 우선 선정하였다. 많은 양의 간수를 연속적으로 처리하기 위해서 용매추출법에서는 수십단의 mixer - settler 장치를 가동시켜야 하는 반면에, 이온교환법에서는 컬럼과 수지만 있으면 실험이 가능한 장치상의 잇점이 있다. 이온교환법에 사용되는 수지에 대해서는 많은 연구가 진행된 바, 1차년도 연구를 통하여 붕소 회수를 위하여 Amberlite IRA-743 이라는 음이온 수지를 선정하여 붕소의 분리농축을 위한 기초실험을 마쳤으며, 리튬에 대해서는 Tin Antimonate(SnSbA)라는 무기 흡착제를 선정하여 실험실에서 합성하였다.

본 2차년도연구에서는 1차년도에서 실험 및 합성한 수지들을 사용해서 간수를 연속적으로 반복처리하여 리튬과 붕소 화합물을 직접 제조하는 것을 연구목표로 정하였다. 그리고, 한불공동연구를 통한 상호기술 협력에 의해 해수로부터 리튬과 붕소 회수를 위한 분리정제기술 개발을 확립함으로써 국내 해양자원의 활용에 일익을 담당하고자 한다.

제 2절 연구개발의 범위

본 연구는 프랑스의 MDPA사와 국제공동연구를 수행하여 해수로부터 리튬과 붕소를 회수하여 각기 금속 및 화합물을 제조할 수 있는 기술을 개발할 목표로 1988년부터 3개년 계획으로 진행중이다. 1차년도 주요연구결과는 첫째, 문헌조사 및 프랑스와의 기술협력을 통한 리튬과 붕소 회수방법의 결정이며, 둘째, 이온교환법에 의한 붕소와 리튬의 회수시 사용할 수지의 선정과 실험장치의 제작, 셋째, 붕소의 분리 및 농축공정에 대한 기초실험과 리튬회수용 무기계 이온수지 Tin Antimonate(SnSbA)의 합성 등이다.

이번 2차년도에서는 먼저 1차년도에서 선정한 수지들의 성능을 다른 수지들과 비교실험을 하고, 선정된 음이온교환수지를 사용하여 간수중 붕소를 분리농축시킨 후 이 농축액으로부터 붕소화합물인 붕소산(Boric Acid: H_3BO_3)을 제조하는 것과, 무기계 이온교환수지를 사용하여 붕소를 회수한 간수여액으로부터 리튬을 분리농축시켜서 이로부터 리튬화합물인 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하는 것이 연구의 주내용이다. 그리고 프랑스 MDPA사에서는 이온교환수지법에 의한 붕소의 분리농축외에 용매추출법에 의한 붕소의 회수에 대한 기초연구를 수행하였으며, 상호연구결과의 교환과 토의를 진행하고 있다. 따라서, 제 2차년도에는 해수로부터 소금을 제조하고 난 간수로부터 붕소화합물과 리튬화합물의 제조 및 공정확립까지를 연구범위로 정하였다. 그리고 이온교환법외에 용매추출법에 의한 리튬과 붕소회수에 대해서도 기초연구를 수행하였다.

제 2 장 리튬과 붕소의 회수 기술에 대한 고찰

제 1절 이온교환수지법

1. 개요

이온교환수지법은 용액을 고체수지와 접촉시켜 용액중에서 추출하고자 하는 성분이온을 수지의 기능기(functional radical)와 교환하여 용액내 유기성분을 회수하는 방법으로서, 이온의 추출단계는 목적하는 성분이온을 용액으로부터 고체수지로 분리시키는 흡착(sorption)단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출(elution)단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생(regeneration)등 3단계로 구성된다. 사용되는 수지는 회수할 이온이 양이온이냐 음이온이냐에 따라서 양이온수지와 음이온수지로 대별이 된다. 이 수지는 화학반응에 유용한 양이온이나 음이온을 띤 전해질이라고 간주될 수 있는데, 그 구조는 대개 cross-linking 하는 분자들에 의해 결속되어 있는 고분자 사슬의 3차원적인 그물구조에 양이온이나 음이온을 가진 기능기가 치환되어 부착되어 있다.

만일 수소이온 형태를 가지고 있는 강산성 양이온 교환수지(RH)를 저농도의 금속이온 용액중에 장입하면 금속이온(M^+)과 H^+ 이온의 교환이 일어나며 종국적으로 다음 식과 같이 평형에 도달된다.



열역학적 평형상수 K_s 는 다음과 같다.

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RM}}{a_{M^+} \cdot a_{RH}} \quad (2.2)$$

여기에서 a_{H^+} 와 a_{M^+} 는 수용액상의 이온들의 활성도를 나타내며, a_{RH} 와 a_{RM} 는 수지상에서 각 이온의 활성도를 나타낸다. 그러나 수지상의 이온의 활성도는 측정할 수 없기 때문에 식 (2.2)을 편리하게 농도로서 표시하면 다음 식 (2.3)과 같다.

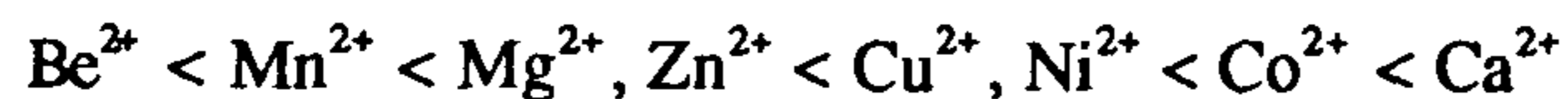
$$K_H^M = \frac{[H^+] \cdot [\overline{M}^+]}{[M^+] \cdot [\overline{H}^+]} \quad (2.3)$$

여기서, $[]$ 는 수용액상의 이온농도를, $[\overline{ }]$ 는 수지상의 이온농도를 나타낸다. K_H^M 는 상대선별계수라고 하며 동일한 농도의 수소이온과 M^+ 이온을 가진 용액에서 수지가 수소이온 대신에 M^+ 이온을 구인하는 능력을 의미한다. 양이온수지는 Li^+ 이온을 제외하고 수소이온과 제일 적은 친화력을 가지고 있고 보통 수소이온 형태로 사용되기 때문에 수소이온은 양이온 선별계수를 위해 제일 편리한 참고로 이용되고 있다. 이 선별계수는 활성계수를 고려하지 않았기 때문에 상수는 아니다. 주어진 이온의 선별계수의 수치는 수용액상에서 이 이온의 농도와 이온세기(ionic strength)에 좌우된다. 또한 이온교환수지의 성질 예를들면 functional group 형태나 cross-linkage의 정도에 달려 있다. 이러한 현상들을 고려하여 초기의 연구자들은 저농도에서의 금속이온들의 상대선별을 정하였고 그 순위는 다음과 같다.

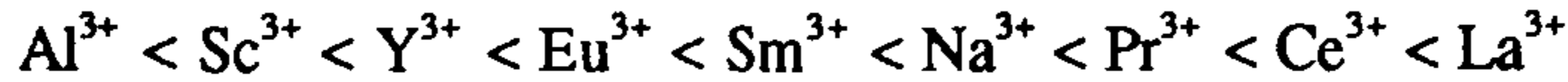
1가 양이온:



2가 양이온:



3가 양이온:



1가 음이온:



일반적으로 저농도 용액의 경우 선별계수는 원자번호와 원자가가 증가함에 따라 동시에 증대된다. 선별의 기준은 Gibbs-Donnan 평형의⁸⁾ 가정에 의하여 수지상내의 이온의 활성계수치와 팽창(swelling) 에너지와 관련이 있다. 이 이론을 이용하여 두개의 이온 A, B에 대한 선별계수를 구하는 간단한 식은 다음과 같다.

$$\ln K_A^B = \ln\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) - \ln\left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right) + \pi \cdot (\bar{V}_A - \bar{V}_B) \cdot RT \quad (2.4)$$

여기서 γ 와 $\bar{\gamma}$ 는 수용액상과 수지상중의 활성계수, \bar{V} 는 수지중의 이온의 부분몰 용적(partial molar volume), π 는 수지의 팽창압력(swelling pressure)을 나타낸다. 저농도 용액의 경우 $\ln(\gamma_B/\gamma_A)$ 항은 영에 가까워서 K_A^B 는 $\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B$ 에 비례하며 또 $\exp[\pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B)RT]$ 에 좌우된다. 만일 어느 수지를 고농도의 전해질이라고 본다면 적어도 1가이온의 경우 $\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B$ 와 $\exp[\pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B)RT]$ 항들은 K치를 상기한 선별순서가 되도록 할 것이다. 이온교환수지로서 금속이온에 대한 친화력은 분배계수(D)로 표시할 수 있고 다음과 같이 정의한다.

$$D = \frac{\text{수지상중의 금속이온 농도}}{\text{수용액상중의 금속이온 농도}} \quad (2.5)$$

D값이 클수록 특정한 금속이온에 대한 수지의 친화력이 더 크다. 또한, 두 금속이온의 분배계수를 비교하는 것도 이온교환법에서 중요하므로 그 비율을 분리계

수(separation factor), α_A^B 라고 하며 다음식 (2.6)과 같이 정의한다.

$$\alpha_A^B = \frac{D_B}{D_A} \quad (2.6)$$

이 분리계수는 한 이온의 다른 이온과의 상대적인 선택성을 나타내고 있고, 선별 계수와 유사한 의미를 가지고 있다.

2. 이온교환법에 의한 붕소 회수기술

붕소는 해수중에 대부분 borate 이온의 형태로 존재한다. 따라서 해수중 붕소를 수지에 흡착시키기 위해서는 수지는 OH^- , Cl^- 등과 같이 음이온 성분을 갖는 수지를 사용하여 수지내 음이온성분에 해수중의 borate 이온을 치환시켜야 한다. 또 붕소가 흡착된 수지에서 붕소를 회수하기 위해서는 강산을 세출제로 사용하여야 하며 수지에서 붕소가 떨어져 나가면 수지를 재사용하기 위해 수지에 음이온을 다시 보충해주는 수지재생 과정을 거쳐야 한다.

붕소의 경우, 음이온 교환수지에 의한 borate 이온의 흡착에 대하여 염화물 형태의 붕소농도에 따라 Everest와 Popiel¹⁰⁾ 가 발표하였다. 강염기의 음이온 교환수지인 Amberlite IRA-400 는 BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{B}_5\text{O}_8^{2-}$ 등을 포함하는 용액에서 pH에 따라 흡착정도가 변화하며 최대점을 갖게 된다. 특히 저농도의 붕소를 함유한 용액에서는 주로 HBO_3^{2-} 나 BO_3^{3-} 형태의 흡착이 되며 pH는 9.6이 최적인 것으로 발표되었다. Kunin과 Preuss¹¹⁾는 BO_2^- 나 BO_3^{3-} 를 선택적으로 흡착할 수 있는 붕소 특수 이온교환 수지를 개발하여 관개용수, 간수, 원자로의 냉각수로부터 붕소의 제거에 이용하였으며, 개발한 수지의 성능을 상업화된 Amberlite IRA-401 및 Amberlite IR-45와 비교 분석하여 우수성을 설명하였다. 또한, Mehlretter et al¹²⁾의 연구결과

에 의하면 상용화되고 있는 amin계의 수지들은 자체의 높은 염기성과 salt - splitting 작용으로 인해 NaCl의 존재하에서는 수지의 교환능이 감소하며 MgCl₂ 도 같은 효과가 있음을 설명하였다.

최근에는 Rohm and Haas사에서 음이온교환수지 Amberlite IRA-743¹³⁾을 개발하여, 표 2. 1과 같은 다양한 조건의 용액에서 붕소회수 결과를 보고하였고, 고농도의 양이온 또는 음이온과 공존하는 저농도의 붕소도 선택적으로 흡착, 추출이 가능하다고 발표하였다. 공동연구기관인 프랑스 MDPA사에서는 이 Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 간수중의 붕소회수 실험을 한 결과, 수지 단위 liter당 간수유속 7.5 l/hr 에서 약 2.6 그램의 붕소가 흡착되며, 흡착율도 우수하다는 결과를 보고하

표 2. 1 Amberlite IRA-743 수지의 여러가지 용액에 대한 붕소흡착 실험결과¹³⁾

Solution	pH	Solution Concentration(ppm)	
		Original Boron	final Boron
5% H ₂ SO ₄		10.5	3.1
10% H ₂ SO ₄		10.8	3.2
4% HCl		10.7	2.9
0.2M NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	4.6	10.8	1.9
0.2M Na ₂ HPO ₄	8.7	10.4	0.5
10% Mannitol		8.1	0.8
1 g U/l added as UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	3.1	10.2	2.6
4% NaOH		10.4	0.6
4% NH ₄ OH		11.3	0.5
500 ppm CaCl ₂ (Calc'd as CaCO ₃)	6.4	10.9	0.0
Deionized water	10.7	0.1	

였다. 따라서 본 연구에서도 1차년도에 이 Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 간수를 수지에 통액시 시간에 따른 간수폐액의 붕소농도를 조사하여 수지의 흡착용량을 구하였고, 10% 황산으로 수지를 세출하여 붕소를 분리농축한 결과 수지의 우수성이 확인된 바 해수중 붕소를 회수하기 위한 수지로서 이 수지를 선정하였다.

3. 이온교환법에 의한 리튬회수기술

리튬은 해수중에 리튬이온으로 존재한다. 그러나 해수중에는 리튬 이외에도 Ca, Mg, K, Na 등 다른 양이온들이 리튬보다 훨씬 많은 양이 존재하며, 이들 원소는 모두 리튬보다 원자 반경이 커서 단순한 양이온교환수지는 대부분 다른 이온들에 대한 리튬의 선택적 흡착성이 없기 때문에 이온교환수지법에 의한 리튬의 회수에는 어려움이 따른다.

Steinberg 와 Dang¹⁴⁾는 해수를 태양열에 의해 증발농축시킨 후 Dowex-50 이온교환 수지를 사용하여 Li^+ 을 흡착시켜 분리하고 다시 묽은 염산으로 세출하여 LiCl을 농축시킨 후 용융염 전기분해를 통하여 Li 금속을 얻는 일련의 공정을 제시하였다. 즉, 해수를 농축조에서 수분을 증발시킨 후 증력에 의해 결정조로 흘러보내면 CaSO_4 , NaCl, MgCl_2 의 순서로 침전되며 반면에 LiCl은 10^6 배 이상으로 농축되어야만 침전이 되기 때문에 공침에 의한 Li 이온의 손실은 적다. 이를 Dowex 50-X16 이온교환수지층을 통과시키면 K, Na, Li, Mg 의 순으로 양이온 교환 흡착되고 다시 0.2 ~ 0.5 N 염산 용액으로 세출시켜 LiCl 용액을 얻는다. 이것을 가열하고 전기분해하여 Li 금속을 얻는 것이다. 이 방법에 의하면 생산비가 2.2 ~ 2.3 cent/g-Li 으로 추정되어 광물을 재래적인 처리방법에 의해 얻은 2 cent/g-Li 에 비해 별 차이가 없어 경제성도 있다. Abe 와 Chitrakar¹⁵⁾ 는 Titanium Antimonate(TiSbA) 양이온 무기계흡착제를 합성하여 해수로부터 리튬의 회수를 분배계수, 타 알칼리 금속이온들의 영향, 리튬이온의 농도등의 변수로 설명하였다.

특히 이와 비슷한 Tin Antimonate(SnSbA)는 타 알칼리 금속이온에 비해서 Li의 선택적인 흡착율이 더욱 양호함을 실험에 의해 입증하였다. TiSbA가 $Na < K < Rb < Li < Cs$ 의 순으로 흡착되는 것에 비해 SnSbA는 $Na < K < Rb < Cs < Li$ 로 훨씬 선택도가 큰 것으로 나타났다¹⁶⁾. 그런데, 이들 무기계흡착제에 의해 흡착된 리튬이온은 질산용액에 의해 효과적으로 세출되긴 하지만, 세출시에 수지표면에 일부 흡착된 Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ 등의 양이온이 함께 세출되는 문제점이 있다.

Koyanaka와 Yasuda¹⁷⁾는 양이온 교환수지인 Dow Chemical사의 retardion 11A-8를 사용하여 리튬이온을 흡착시킨 후 50% 에틸알콜로 용리하여 해수중의 Li^+ 농도를 30배 이상 농축하였다. 그러나 해수중에 있는 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 중 Mg^{2+} 에 의해 Li^+ 흡착율이 가장 큰 영향을 받아 저하되며 여러 단계로 조업을 할 경우 resin의 흡착율이 저하되기 때문에 공업화에는 어려움이 많을 것으로 보고하였다. Uesugi Murakami¹⁸⁾는 Dowex 50 X 8을 사용하여 column test로서 해수중에 포함되어 있는 금속이온들의 영향을 조사하였다. Ooi et al¹⁹⁾는 미세동공이 많은 HMnO의 무기계흡착제를 사용하여 Li^+ 보다 이온반경이 큰 다른 알칼리 금속은 미세동공으로 통과하지 못하므로 Li^+ 의 선택적인 흡착에 성공하였다. 이 흡착된 리튬은 염산용액에 의해 쉽게 세출되며 흡착과 세출을 반복 사용하여도 HMnO는 화학적 안정성이 좋은 것으로 보고하였다. 또, Schultze와 Bauer²⁰⁾는 Al-Li 무기계흡착제를 합성하여 sodium silicate와 pelletizing하여 염수로부터 Li의 회수를 연구하였다. 그 결과 흡착제 1g 당 2 mg의 Li이 흡착되며 Ca, Fe, Mn 및 Zn의 이온농도에 영향을 받지 않고 탈이온수에 의해 리튬은 90% 탈착되며 60%의 Mn, 10%의 Zn도 같이 탈착됨을 알았다. Li, Mn, Zn의 흡착과 탈착에 대한 특성으로 미루어 보아 무기계흡착제에서 Li의 흡착기구는 일반적인 이온교환에서의 기구와는 상당히 다른 양상을 나타낸다.

이상의 검토에서 보듯이 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 이온교환수지는

계속적인 연구가 진행되고 있지만, 리튬에 대한 선택흡착성이 우수한 수지는 아직까지 제품화된 것이 없는 실정이다. 본 연구에서는 리튬 회수를 위하여 우선 무기계 이온수지를 조사한 결과 SnSbA와 HMnO에 주목하게 되었는데, HMnO는 수지합성에 많은 어려움이 따르고 또한 수지의 흡착능에 있어서 SnSbA가 HMnO보다 더 우수하여²¹⁾ SnSbA를 리튬회수용 수지로 일차 선정하여 1차년도에 수지의 합성을 끝마쳤고, 본 2차년도에는 합성한 수지를 사용하여 리튬의 분리흡착 실험을 수행하였다.

제 2절 용매추출법

1. 개요

용매추출은 2개의 서로 섞이지 않는 액상을 사용하여 목적성분을 수용액상으로부터 유기상으로 선택적으로 추출하는 것이며 일반적으로 추출(extraction)과 탈거(stripping)의 2공정으로 대별된다. 어떤 금속화합물, 특히 착이온들은 유기용매에 높은 용해도를 가지며 선택성도 높기 때문에 여러 금속이온들 사이에서 분리 추출할 수 있다. 분리하려고 하는 목적금속은 보통 수용액중에 존재하기 때문에 추출제로는 물에 대한 용해도가 극히 작은 유기용매를 사용한다. 이와같은 수용액과 유기용매를 잘 혼합시킨 뒤 정치해 두면 수용액상과 유기용매상이 비중 차이에 의해 상하로 분리된다. 이때 목적금속이온은 유기용매와 수용액에 일정한 비율로 분배된다. 목적금속이온이 수용액상에서 유기상으로 이동하는 것을 추출이라고 한다. 추출된 성분을 품고 있는 유기용매를 적당한 수용액으로 처리하면 목적성분이 다시 수용액으로 되돌아오며 이것을 탈거 또는 역추출이라 한다. 이와같이 추출과 탈거공정에서 적당한 유기용매를 선택해서 수용액과 접촉시키면 목적성분을 분리농축할 수 있다. 일반적인 용매추출공정이 그림 2.1에 나타나있다.

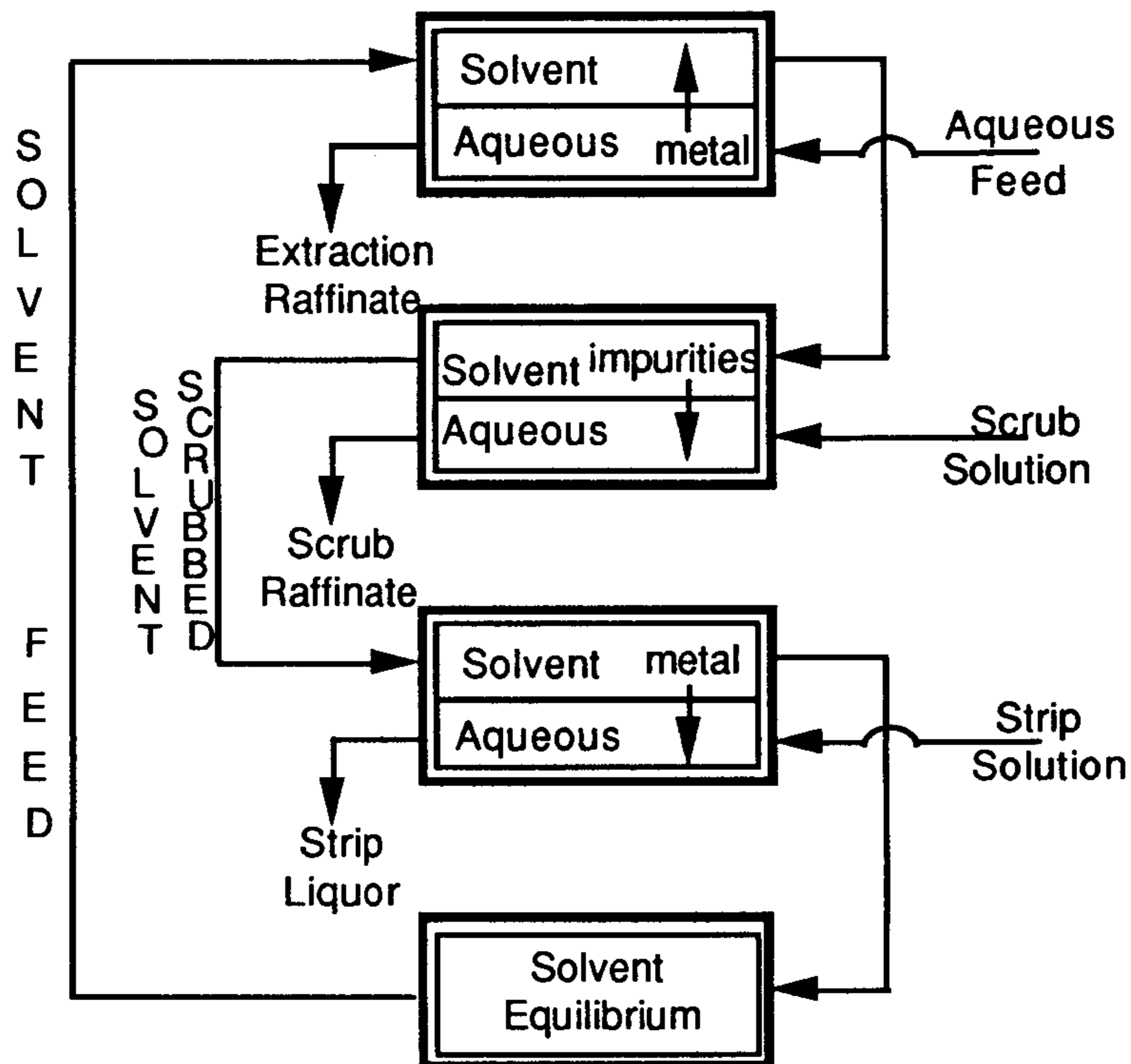


그림 2.1. 용매추출의 일반공정개요

유기용매상은 추출제(extractants), 희석제(diluents), 상조절제(modifiers) 등으로 이루어져 있다. 추출제는 회수하려는 성분과 직접 반응하는 것으로서 순수한 형태로서의 사용은 드물고 값싼 유기용제에 희석시켜 점성, 용해도 등의 물리적 성질을 개선시켜 사용한다. 이상적인 추출제로 갖추어야 할 조건으로는

- 1) 비교적 값이 저렴할 것
- 2) 수용액에 대한 용해도가 매우 낮을 것
- 3) 반복적으로 사용시 원래 성질을 유지하는 안정성이 높을 것
- 4) 수용액상과 상분리가 용이할 것
- 5) 추출능이 높을 것

- 6) 추출된 금속을 쉽게 탈거할 수 있을 것
- 7) 불연성, 비휘발성, 무해성일 것
- 8) 지방성 및 방향성 희석제에 용해도가 높을 것
- 9) 선택성 및 추출속도가 클 것

등이 요구된다. 오늘날 사용하고 있는 추출제들은 이러한 요구 조건의 대부분을 충족시키고 있으며 이온교환추출제, 이온쌍이동추출제, 킬레이트추출제 등으로 나뉠 수 있다.

희석제는 주로 추출제의 점성을 낮추어 수용액상과 유기상의 접촉을 용이하게 하기 위하여 사용된다. 일반적으로 용매추출에 사용되는 희석제가 갖추어야 할 성질은

- 1) 추출제와 상조절제에 대해 용해도가 클 것
- 2) 수용액에 대한 용해도가 작을 것
- 3) 표면장력이 작을 것
- 4) 값싸고 쉽게 구할 수 있을 것
- 5) 휘발성이 낮고 인화점이 높고 점성이 높을 것
- 6) 추출금속종에 대한 용해도가 커서 제 3상의 석출을 방지할 것
- 7) 화학적 안정성이 뛰어날 것

등이다.

상조절제는 용매추출에서 제 3상의 석출과 에멀션 형성을 억제하기 위하여 첨가되는 것이다. 상조절제는 추출제나 희석제와 마찬가지로

- 1) 유기상에 잘 용해하고
- 2) 수용액에 대한 용해도가 낮으며
- 3) 쉽게 구할 수 있고 값이 저렴해야 한다.

유기상에 첨가되는 상조절제의 양은 보통 2-5 vol. % 이며 어떤 경우에는 20 %가

지 첨가하기도 하는 데 대개는 실험을 통해서 결정되어진다. 금속이온을 포함하는 수용액상과 금속이온을 추출할 수 있는 유기상을 잘 혼합시키면 이때 금속이온은 수용액상과 유기상에 일정한 비율로 분배된다.

금속이온의 추출은 수용액과 용매에 따라서 물리적 또는 화학적으로 일어난다. 물리적인 추출은 하전되지 않은 공유결합 분자들의 단순한 유기상으로 추출을 말하며 Nernst 분배식⁹⁾이 적용된다. 분배계수 K_D 는 금속이온 농도나 수용액상과 유기상의 비에는 변하지 않으며 단지 유기상에 대한 추출금속의 용해도에 의존한다.

$$K_D = \frac{\bar{S}}{S} \quad (2.7)$$

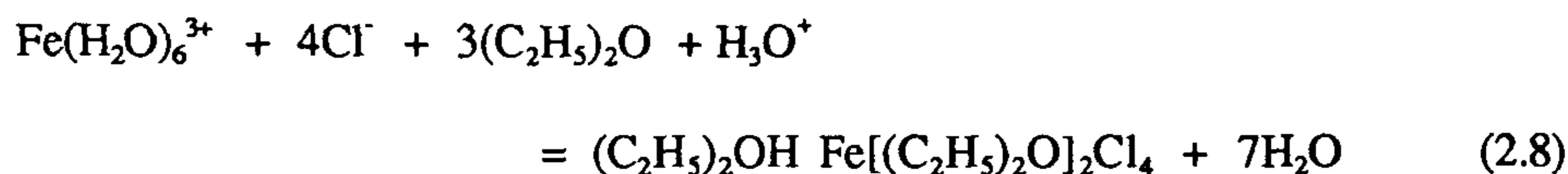
여기서 K_D 는 분배계수, \bar{S} 는 유기상 중 금속이온 농도, S 는 수용액 중 금속이온 농도를 나타낸다.

반면에 화학적인 추출은 수용액상에 존재하는 금속이온과 유기상의 성분 사이의 화학반응이 일어나므로 더 이상 Nernst식이 적용되지 않고 실험에 의한 추출계수의 조사가 이루어져야 한다. 일반적으로 수용액중에서는 이온들이 수화되어 있기 때문에 유기상으로 거의 추출되지 않는다. 따라서 목적금속 이온들을 유기상으로 추출하기 위해서는 하전된 금속이온을 중성화하거나 수화된 이온을 함유하고 있는 물분자를 제거하여 친수성 금속이온을 소수성으로 전환시켜야 한다. 이르기 위해서는

- 1) 금속이온을 반대이온으로 착화시켜 중성으로 만든 다음 물분자를 치환하거나,
- 2) 추출제의 기능기와 직접치환을 하거나,
- 3) 이온결합형의 착화합물로 만들어야 한다.

대부분의 경우 용매추출은 수용액에 존재하는 금속이온과 유기상의 추출제가 화학반응을 하여 일어나므로 추출되는 금속이온종의 성질이 매우 중요하다.

수용액상과 유기상에서의 추출기구는 앞서 열거한 순서대로 이온결합에 의한 용매화, 이온교환, 킬레이트 추출기구 등으로 대별할 수 있다. 이온결합에 의한 용매화는 용매분자가 수화된 양이온 중의 물분자를 대치하므로 용매화가 일어나며 주로 유기용매 속의 산소에 의한 결합이 추출제 내에 존재하게 된다. 이러한 추출제로는 ethers(C-O-C), ester(-COOR), alcohol(C-OH), ketone(C=O), 그리고 TBP(P=O) 등이 있으며 예로서 염산 수용액에서 diethyl ether 에 의한 Fe이온의 추출을 들 수 있다. 즉, 수용액 내의 Fe이온과 유기상내의 ether가 다음식 (2.8)과 같이 반응을 하여 이온결합이 되어 추출된다.



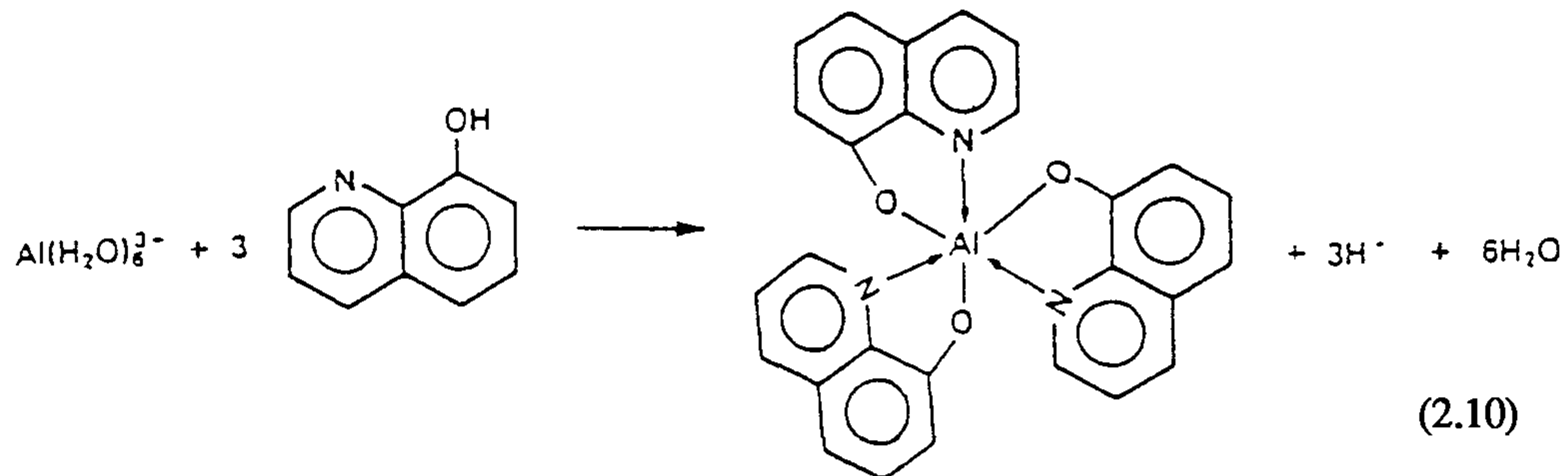
또 하나의 예로서 tri-n-butyl phosphate (TBP)에 의한 우라늄, 몰리브덴, 니오븀, 탄탈륨, 바나듐의 추출을 들 수 있다.

이온교환 추출은 수용액으로부터 추출되는 금속이온이 유기상으로 이동하고 동시에 추출제로부터 이온이 화학당량적으로 수용액으로 이동함으로써 일어나는 것이다. 추출되는 금속종의 하전 상태에 따라 양이온 교환과 음이온 교환이 있다. 양이온 교환 추출제로서는 carboxyl acids, mono- or dialkyl phosphoric acids, naphthenic acid가 있고 예로서 versatic acid에 의한 아연추출이 다음식 (2.9)에 나타나 있다.



또한 음이온 교환추출제로서는 primary로부터 tertiary까지 모든 종류의 amine이 있고, 예로서 염산용액에서 trioxyl amine에 의한 백금추출을 들 수 있다.

킬레이트추출은 수용액에는 불용성이나 무극성용매에는 쉽게 용해되는 전기적으로 중성인 금속킬레이트를 형성시켜 금속이온을 추출하는 것이다. 배위화합물은 전자쌍이 결핍된 금속이온과 전자쌍이 과잉인 착화제가 반응하여 생성되며 lower electron orbital이 완전히 채워지지 않은 전이원소들이 착화가 잘 된다. 킬레이트제는 분자안에서 적어도 2개의 리간드를 가지고 ring을 형성하며 5개나 6개의 ring을 가지고 전하하지 않는 킬레이트가 가장 안정성을 가지고 있다. 이러한 추출제로는 diketones, oximes, oxine, nitrosonaphthols, dithizone, cupferron 등이 있으며 예로서 8-hydroxyquinoline에 의한 알루미늄의 추출이 식 (2.10)에 나타나 있다.



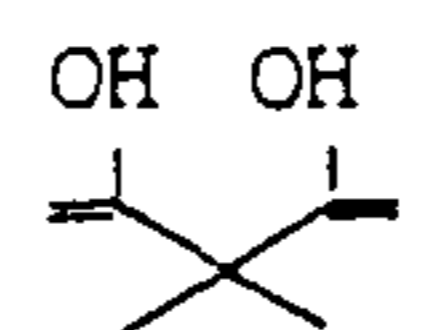
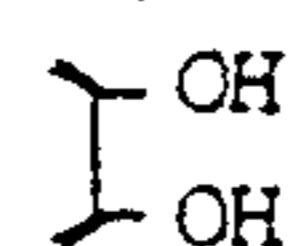
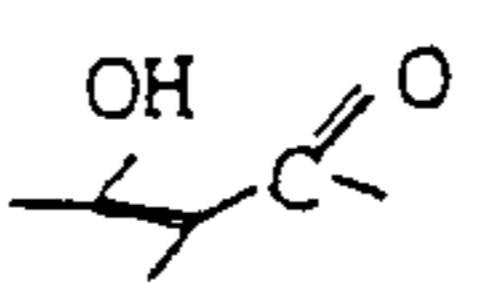
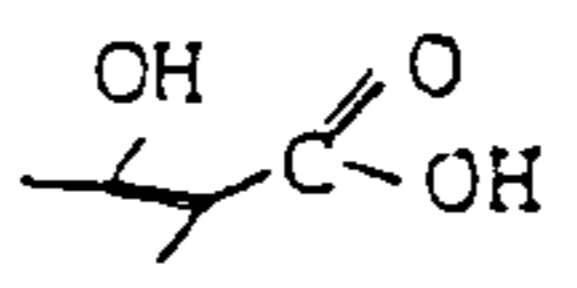
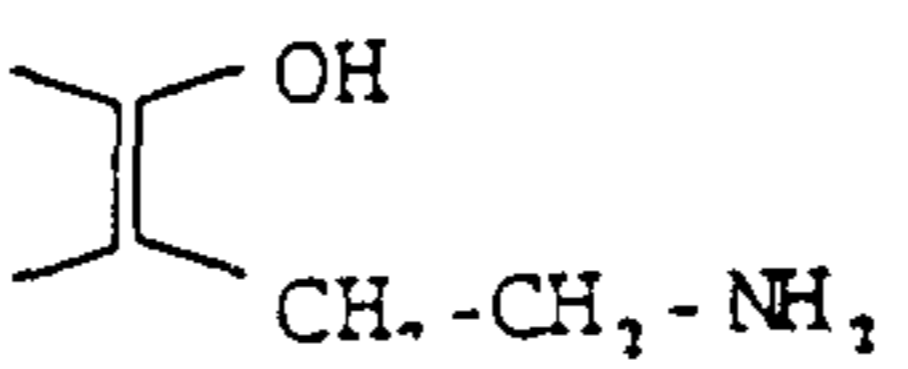
2. 용매추출법에 의한 붕소 회수기술

간수 및 이온교환세출액중에 borate 이온형태로 존재하는 붕소는 OH⁻ 기를 갖는 poly 계의 추출제와 boric acid-diol complex 즉, B(OH)₃-[(OH)₂R]_x를 형성하면서 수용액상으로부터 유기상으로 추출이 되는 경우가 많다. 저농도로 존재하는 붕소를 용매를 사용하여 추출해 내는 방법에 대해서는 상당히 많은 연구결과가 보고되고

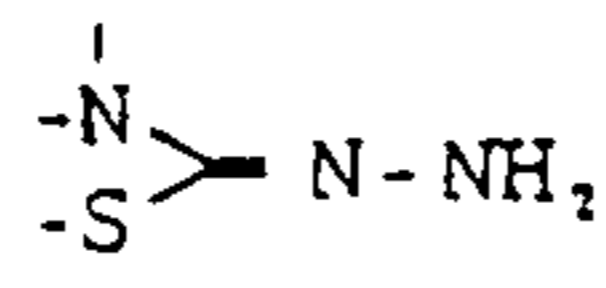
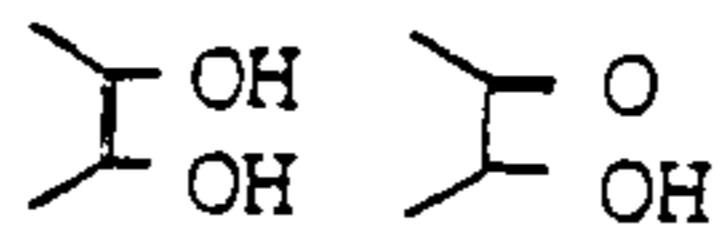
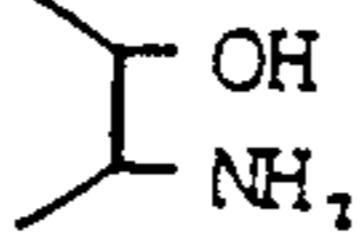
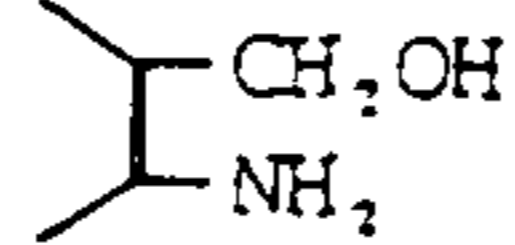
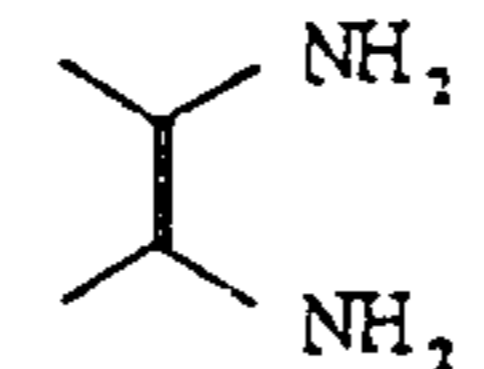
있다. Dyrssen 등은²²⁾ 붕소가 polyhydroxy 화합물에 의해 알칼리성용액에서는 이온쌍(borate didiol ester, $B(O_2R)_2 \cdot M^+$ 등)으로 산성용액에서는 $B(OH)_3$ 로 추출되며, 전자는 주로 대규모의 염수로부터 붕소의 회수에 사용되고, 후자는 혼합물로부터 소규모적인 붕소의 분리 농축에 이용되고 있다. 이들은 DEPD(2,2 - diethylpropanediol - 1,3)과 EHD(2 - ethylhexanediol - 1,3)의 농도에 따른 산성용액에서의 $B(OH)_3$ 의 분배계수와 pH가 분배계수에 미치는 영향등을 조사하였다. Egneus와 Uppstrom²³⁾은 40종의 붕소 추출제를 추출정도에 따라 4가지로 분류하여 표 2.2에 나타내었다. 실험을 통해 지방족 1,3 diol 이 diketone hydroxyketone, hydroxyamine 에 비해 추출율이 우수하며 TMPD(2,2,4 - trimethylpentanediol - 1,3)가 가장 큰 추출율을 보여 붕소산과 상온에서 안정한 ester를 형성함을 설명하였다. Vlácil과 Drbal²⁰⁾은 n-butanol과 2,3-naphthalenediol에 diphenylguanidine, n-octadecylamine 또는 tetraphenylarsonium chloride중의 하나를 첨가하여 만든 추출제의 성능을 pH, 붕소의 농도, 이온세기 및 온도의 함수로 비교 분석하였다. 그 결과 diphenylguanidine 첨가제를 사용했을 때가 최적의 추출제임을 보고하였다.

이외에 유기용매를 사용하여 붕소를 회수하는 방법에 대한 특허들도 많이 있는데, Grinstead²⁵⁾는 5-tert-butyl-3-chloro-3-hydroxybenzoyl alcohol, 4-t-butyl catechol 등의 organic diol에 Trioctyl methyl ammonium chloride 등을 첨가하여 $MgCl_2$ 염수에서 붕소를 추출할 수 있다 하였고, Shiappa²⁶⁾등은 염수의 pH를 1.7 이하로 조절한후 paraffin계 aliphatic diol 추출제들을 사용하여 붕소를 borate 형태로 분리 회수하였다. 또, Garrett²⁷⁾등은 phenylglycols, glycerol ethers, 2,3-naphthalenediol과 methyl phenol등의 polyol계 추출제를 사용하여 염기성 borate 용액으로부터 boric acid 형태로 붕소를 회수하였다.

표 2.2. 붕소산에 대한 추출제의 분류

Extractant	Active group	pH
I. Poor boric acid extractants (practically no boric acid extracted)		
1. Phenylethanediol-1,2	-CHOH-CH ₂ OH	2
2. Propanediol-1,3	-CHOH-C-CH ₂ OH	4.5
3. Poly(2,2-dimethylpropanediol-1,3-succinate)	-CHOH-C-CH ₂ OH	2
4. 2,2-Dihydroxybiphenyl		2
5. Catechol		2
6. o-Hydroxyacetophenone		4.5
7. 4,4-Methylene-bis(3-hydroxy-2-naphthoic acid)		
8. Benzoylacetone	-CO-CO-	2
9. 1,2-Cyclohexanedione	-CO-CO-	2
10. 2-Pyridylmethylacetate	-O-CO-	2
11. 2-Pyridineethanol	-N-CH ₂ -CH ₂ OH	2
12. α-(1-Aminoethyl)benzylalcohol hydrochloride		2
13. D(-)-N-Methylglucamine	HOCH ₂ -(CHOH) ₄ -CH ₂ (NH)CH ₃	2
II. Poor boric acid extractants (small. but detectable amounts of boric acid were extracted)		
14. Hydrocinnamoin	-CHOH-CHOH-	2
15. 2-Amino-2-methylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CH ₂ OH	2
16. Butanediol-1,3	-CHOH-C-CH ₂ OH	2
17. 1,3-Dihydroxypropanone	CH ₂ OH-CO-CH ₂ OH	2

Æ 2.2. (continued)

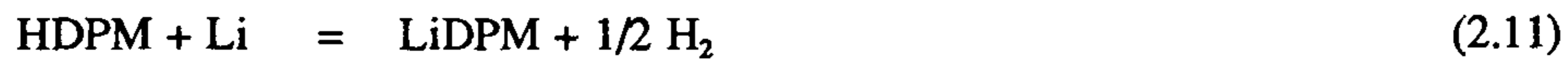
Extractant	Active group	pH
18. 1-(Diethylamino)-2-propanol	R-N-CH ₂ -CHOH-	2
19. 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazone hydrochloride		
20. 2,2-(Benzyliminodiethanol)	R-N/(CH ₂) ₂ OH/ ₂	2
21. 9-o-Hydroxyphenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone		4.5
22. Benzylsalicylate	-CO-COH	2
23. Isopentylsalicylate	-CO-COH	4.5
24. o-Aminophenol		2
25. 2-Aminobenzyl alcohol		2
III. Medium extraction properties		
26. 1,2-Cyclohexanediol	-CHOH-CHOH	4.5
27. 2-Pyridyl-2-propanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
28. 2-Ethyl-2-methylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
29. 2,4-Pentanediol	-CHOH-C-CHOH-	2
30. 1,3-Diphenylpropanedione-1,3	-CO-CH ₂ -CO-	2
31. 2-Benzylaminoethanol	R-NH(CH ₂) ₂ -OH	2
32. 1,4-Butanediol	CH ₂ OH-(CH ₂) ₂ -CH ₂ OH	2
33. Benzoin	-C(OH)-CO-	2
34. 1,2-Naphthalenediamine		2
IV. Good extraction properties		
35. 2,2-Diphenylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
36. 2-Ethyl-2-butylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
37. 2-Methylpentanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
38. 3-Methylpentanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
39. 3-Methy-5-ethylnonanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
40. 2,2,4-Trimethylpentanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2

이상과 같은 조사결과 붕소의 회수를 위해서는 diol계 추출제가 우수함을 알 수 있는데, 전술한 DEPD와 EHD 및 TMPD 등은 희석제로 사용하는 유기용매가 chloroform 이고 이는 휘발성이 있는 문제점이 있기 때문에, 2,3-naphthalenediol계와 tertiary-butyl-catechol계의 두가지 추출제를 선택하여 본 2차년도에 용매추출에 관한 기초실험을 수행하였다.

3. 용매추출에 의한 리튬 회수기술

유기용매를 이용하여 알칼리금속과 알칼리토금속 혼합용액으로부터 LiCl의 분리는 18세기 중엽부터 시작되어 다양한 종류의 용매에 대하여 용매추출의 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 상용화가 되지 못하고 있다. 표 2.3에 그동안 많이 사용되어 온 alcohol계의 용매에 대한 분배계수와 분리계수가 나타나 있다. Gabra 와 Torma²⁸⁾는 β -spodumene 광석을 HCl 용액으로 가압침출한후 이 용액으로부터 n-butanol을 사용하여 LiCl 분리를 조사하였다. 그 결과 pH에 따라서 LiCl, NaCl, KCl 등의 분배계수에는 영향이 없으나 CaCl_2 는 pH가 8보다 큰 경우 분배계수가 감소함이 밝혀졌고, 수용액과 유기상과의 비는 1일때가 최적조건이 되며, 또한 McCabe-Thiele diagram 으로부터 90%의 LiCl 회수를 위해서는 4단 추출로 가능함을 보고하였다. Seeley와 Baldwin²⁹⁾은 flourinated β -diketon은 알칼리금속 염화물로부터 리튬과 chelate를 형성하여 쉽게 추출되며 Na, K, Rb, Cs 에 대한 분리계수도 높으나 알칼리토금속 염화물에 대해서는 리튬의 분리가 좋지 않은 것으로 보고하였다. 특히 β -diketone과 TOPO(trioctyl phosphine oxide)의 상승작용(synergistic effect)에 의한 효과적인 리튬추출을 설명하였으며, pH, β -diketone의 순도, TOPO 농도에 따른 효과를 검토하여 그림 2.2와 같은 공정을 제안하였다. 또, β -diketone계는 Henkel사에서 LiX-51 이라는 이름으로 상품화된 것도 있으며, 이것을 이용하여 온천수로부터 Li을 회수한 연구도 발표된 것이 있다²¹⁾. 그리고, Dang과 Steinberg³⁰⁾는

dipivaloylmethane(DPM)을 사용하여 염수로부터 Li이온을 선택적으로 회수하는 연구를 하였다. DPM과 Li의 반응은 추출과 탈거 단계에서 아래 식(2.11), (2.12)과 같이 일어나며 Na⁺에 의해 간섭효과가 있기는 하지만 리튬 회수가 가능하다고 보고하였다. 그리고 탈거한 LiCl을 용융염전해에 의하여 금속리튬으로 생산하는 일관공정을 제안하였다.



본 연구에서는 이상과 같은 검토를 통하여 해수로부터 리튬을 분리회수하기 위해서 우선 β-diketone 계의 추출제를 선정하고, 여기에 trioctylphosphine oxide(TOPO)를 첨가하여 상승작용에 의한 효과적인 리튬추출을 시도하였다.

제 3절 간수로부터 리튬과 붕소의 회수를 위한 연속공정

리튬과 붕소는 해수중에서 각각 양이온과 음이온의 형태로 존재하므로 해수 또는 간수를 음이온교환수지에 통과시켜서 붕소를 제거하고 난 여액을 다시 양이온교환 수지에 통과시킴으로써 리튬을 회수할 수 있다. 따라서 리튬과 붕소를 그림2.3과 같이 한 공장내에서 일관적으로 연속해서 제조해 낼 수 있다.

그림 2.3은 간수로부터 붕소와 리튬 화합물을 제조하는 과정을 이들 성분들이 분리, 농축되 가는 단계별로 작성한 것이다. 이 그림에서 (1), (2) 단계와 (6), (7) 단계의 단위공정들에 이온교환법 또는 용매추출법이 적용되는데, 전체 공정도

표 2.3 각종 alcohol계 용매의 분배 및 분리계수

Extractant	D_{Li}	D_{Na}	D_K	D_{Ca}	D_{Na}^{Li}	S_K^{Li}	S_{Ca}^{Li}
n-butanol	0.058	0.023	0.020	0.017	2.5	2.5	3.4
sec-butanol	0.044	0.022	0.021	0.020	2.0	2.09	2.14
isobutanol	0.018	0.009	0.009	0.005	2.0	2.00	3.60
pentanol	0.011	0.008	0.005	0.006	1.38	2.20	1.80
isopentanol	0.01	0.006	0.007	0.005	1.66	1.43	2.04
2-ethylhexanol	0.004	0.007	0.004	0.006	0.57	1.00	0.67
2-ethylisohexanol	0.005	0.006	0.005	0.006	0.83	1.00	0.83
octanol	0.005	0.007	0.006	0.006	0.71	0.83	0.83
2,4-dimethyl-3-pentanol	0.006	0.007	0.008	0.014	0.86	0.75	0.42
o-chlorophenol	0.018	0.0056	0.020	0.013	3.21	0.90	1.38
p-chlorophenol	0.0119	0.0049	0.01	0.012	2.43	1.19	0.99
o-cresol	0.045	0.019	0.03	0.006	2.36	1.50	7.50
m-cresol	0.007	0.014	0.013	0.0008	0.50	0.53	8.75
p-cresol	0.011	0.01	0.006	0.0012	1.0	1.83	9.17
cresol	0.008	0.019	0.0049	0.009	0.42	1.63	0.88
molar sol of phenol/ benzene	0.011	0.003	0.005	0.011	3.67	2.20	1.00
p-sec-butylphenol/ benzene	0.005	0.017	0.0013	0.009	0.29	3.85	0.56
p-1,1,3,3-tetramethyl- (butyl)phenol/ benzene	0.002	0.003	0.007	0.003	0.67	0.29	0.67
p-tert-butylphenol/ benzen	0.012	0.0089	0.008	0.012	1.35	1.50	1.00

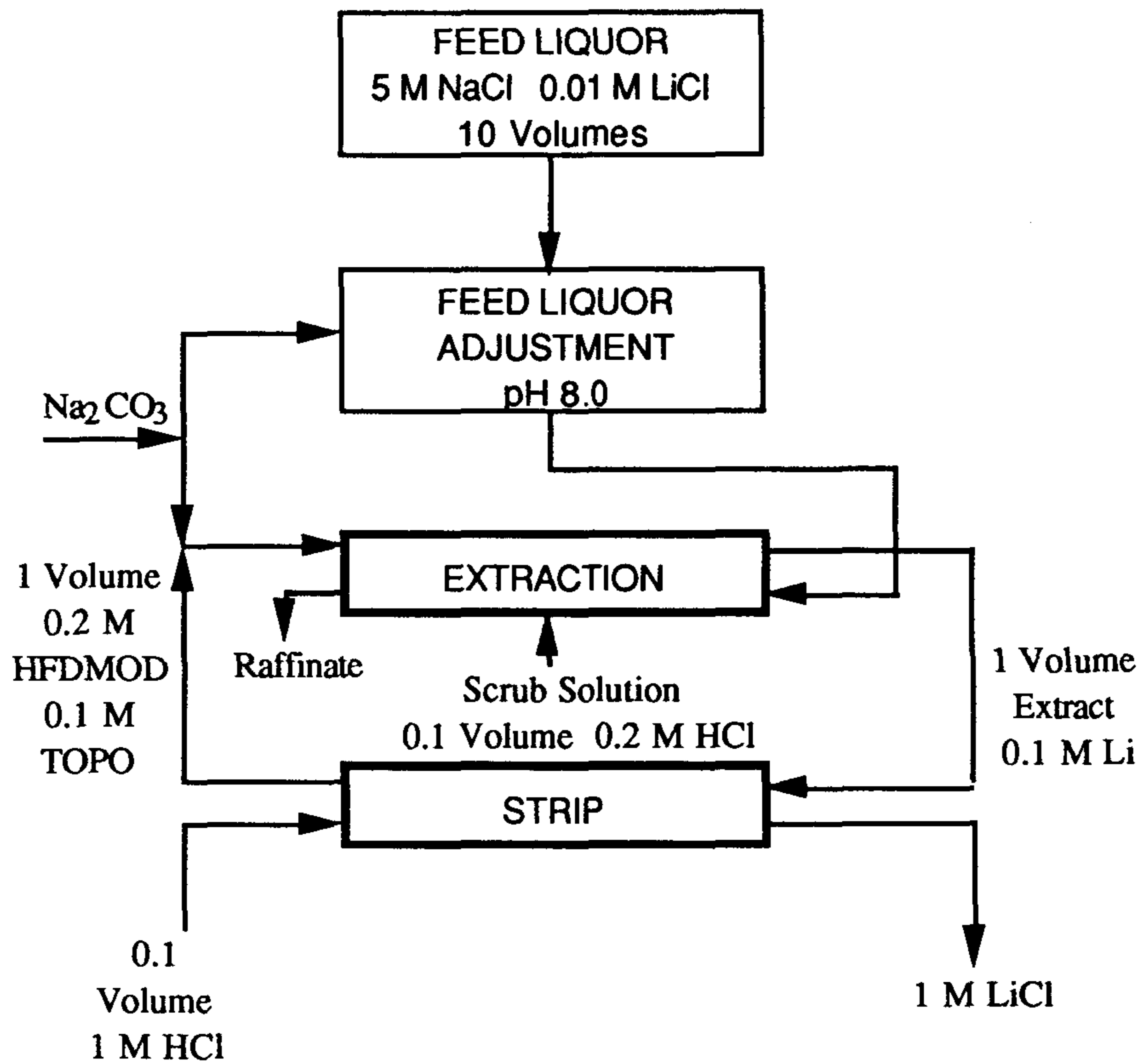


그림 2.2. TOPO를 사용한 리튬회수의 공정도

를 보면 이 단계에서 목적성분이 간수로부터 세출액으로 분리되어 농축되기 때문에 가장 중요한 공정이 된다. 또한, 이들 단계에서 농축액에 다른 불순물들이 혼입되기 때문에 이러한 불순물의 제거와 성분조절에 어려움이 예상된다. (3)과 (8) 단계는 목적성분의 농축액을 가열등의 방법으로 재농축하는 단계이다. (4)와 (9) 단계는 화합물을 만드는 단계인데, 여기서는 붕소와 리튬의 여러가지 화합물들 중에서 가장 기본이 되는 boric Acid(H_3BO_3)와 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하는 것을 구상하였다. Boric Acid를 만드는 공정 (4)는 농축액의 산도를 높이는 acidification 공정이고, 탄산리튬을 만드는 공정 (9)는 농축액의 carbonation 공정이다. 그리고, 붕소

와 리튬을 회수하고 난 간수는 여기서 다시 마그네슘이나 브롬과 같은 유가성분 회수를 위하여 재처리하거나 버린다.

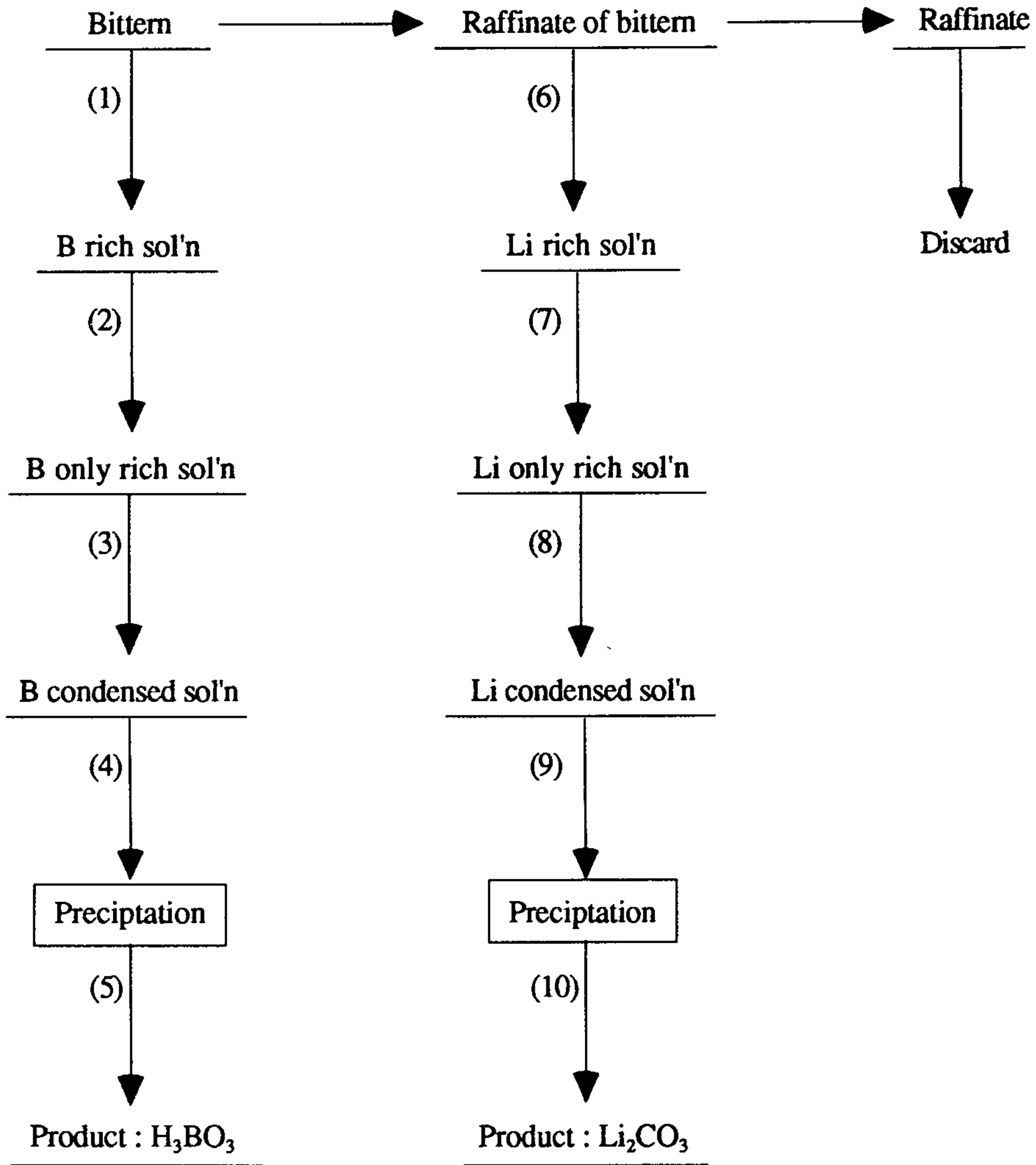


그림 2.3 간수로부터 리튬과 붕소회수를 위한 연속공정 개요도

제 3장 붕소의 회수

제 1절 간수중 붕소의 분리농축

1. 이온교환수지법에 의한 붕소의 분리 및 농축실험

1.1. 시료

본 연구에서는 한주소금주식회사에서 그림 3. 1에 나타낸 생산공정에 의하여 바닷물로부터 소금을 만드는 과정중 소금침전시의 여액인 간수를 원료로 사용하였다. 이 간수를 응축기에서 받은후 간수중에 일부 남아있는 소금과 K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} 등의 침전물을 제거하여 이를 붕소 회수의 시료로 사용하였다. 표 3. 1에 사용한 간수 및 해수의 조성을 나타냈다. 그리고 실험에 사용한 간수의 pH는 약 6.2 였다.

표 3. 1 해수와 간수의 조성

성분 종류	(%)							
	Li (ppm)	Ca	K	Mg	Na	B (ppm)	Cl	Br
해수 (seawater)	0.21	0.37	0.037	0.12	1.06	4	1.95	0.031
간수 (bittern)	11.99	0.20	3.67	4.91	2.83	35	25.61	1.77

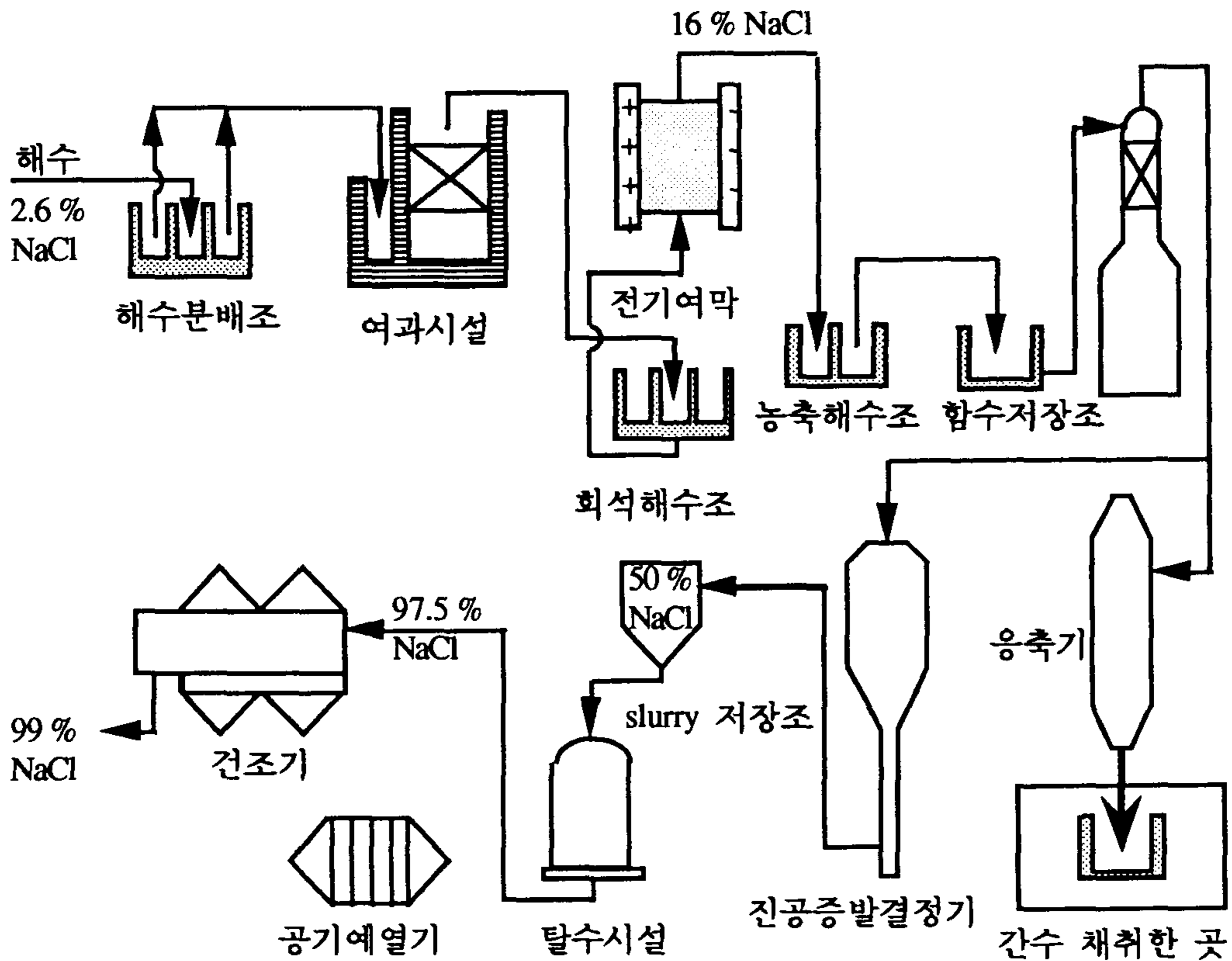


그림 3. 1 소금 생산과정에서 간수의 채취

1. 2. 음이온교환수지

간수로부터 붕소를 회수하기 위한 음이온수지로는 미국 Rohm & Haas사 제품인 Amberlite IRA-743을 사용하였으며, 입자크기는 20~40mesh이다. Amberlite IRA-743은 borate 또는 boric acid 분리를 위해 개발된 음이온교환수지로서 수지의 특성은 표3. 2 와 같고, 수지의 ion form 은 OH⁻이다.

이 수지는 boric acid를 NaOH 중화적정에 의한 정량분석시 polyhydric alcohol계인 mannitol을 적정전 boric acid 용액에 집어 넣으면 적정이 잘 되는 정량분석법을 이용한 것으로, Kunin과 Preuss¹¹⁾가 붕소 분리를 위하여 chloromethylated styrene-divinylbenzene 중합체에 N-methylglucamine 을 첨가하여 식 3. 1 과 같은 반응

에 의하여 처음으로 수지를 합성하였다.

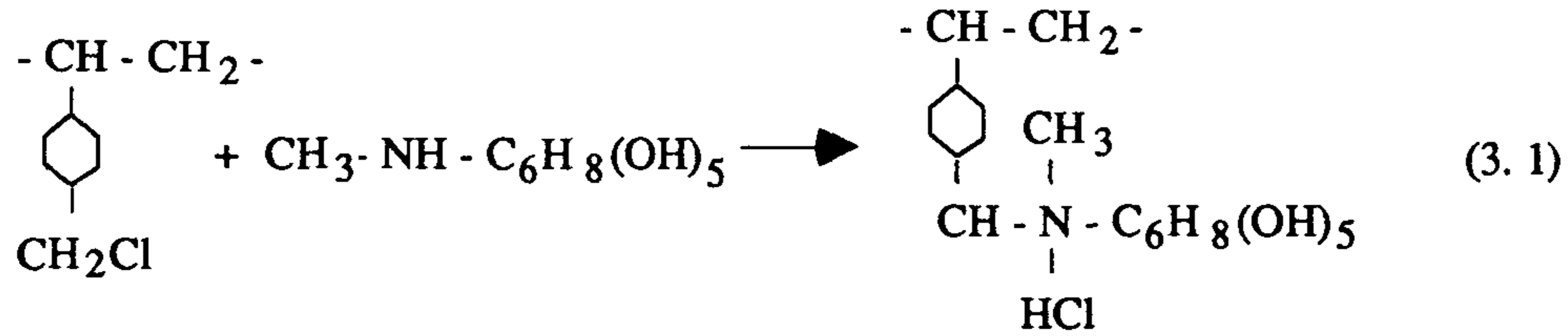


표 3.2 Amberlite IRA-743 수지의 물성 및 흡착용량

Properties	Physical and Chemical Characteristics
Moisture Content, %	58
Apparent Density, lbs/ft ³	40 to 45 (640 to 720 g/l)
Theoretical Boron Capacity	
mg Boron/ml	5.7
lbs Boron/ft ³	0.36
Operating Boron Capacity	flow rate dependant

수지의 붕소흡착능력은 시료를 매우 느린 유속으로 수지에 흘려보낸 경우 최대 5.7 mg Boron/ml of resin으로 보고되었는데, 이는 시료의 유속에 따라 변하는 값으로서 Rohm & Haas 사에서는 그림 3.2 와 같이 발표하고 있다¹³⁾.

그리고, 본 연구에서는 Amberlite IRA-743 수지의 성능을 다른 음이온수지인 Amberlite IRA-400, 401 등과 boric acid 수용액내에서 boron의 추출능에 대하여 비교 실험도 수행하였다.

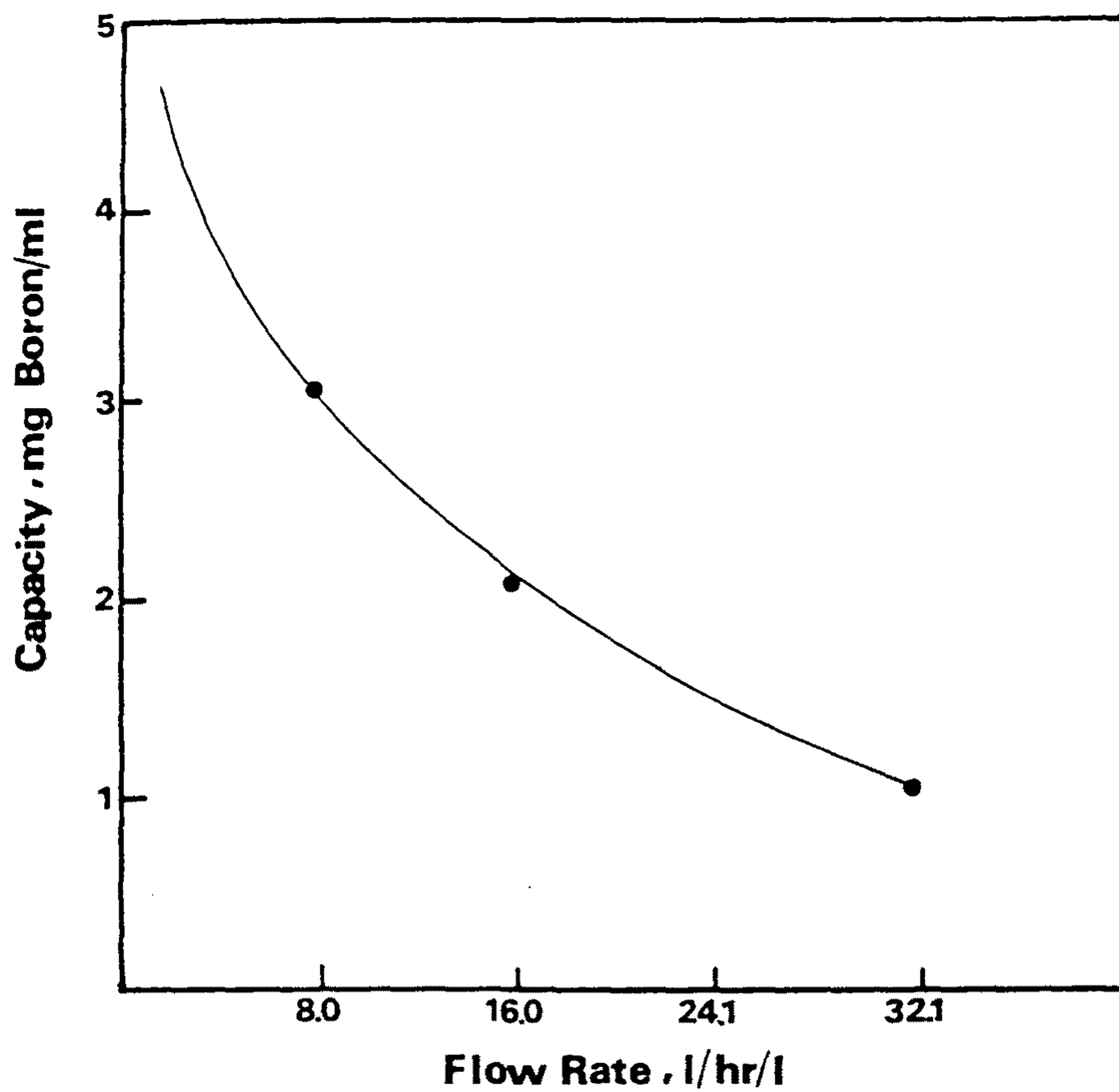


그림 3. 2 유속에 따른 수지의 붕소 흡착용량 (수지단위 부피당)

Amberlite IRA-743은 OH^- 이온형태를 가진데 비하여, Amberlite IRA-400과 IRA-401은 모두 Cl^- 이온 형태를 가지고 있는 강염기류의 음이온 교환수지로서 일반적인 특성은 다음 표 3.3 과 같다.

표3. 3 Amberlite IRA-400과 IRA-401 수지의 물성 및 흡착용량³¹⁾

Resin	IRA-400	IRA-401
Characteristics		
Moisture Content, %	42-48	59-65
Apparent Density, g/ml	0.65	0.66
Total Exchange Capacity (min.) meq./ml	3.3	3.4
Max. Operating Temperature, F	170	170

1. 3. 실험

1. 3. 1. 실험장치

붕소의 분리, 농축에 사용된 실험장치의 개요도는 그림 3.3 과 같다. 간수가 수지를 통과하면서 borate 이온이 수지에 흡착, 분리되고, 간수보다 적은 양의 황산으로 세출함으로써 농축이 된다. 실험에 사용한 용기들은 간수와 황산에 의한 부식을 고려하여 아크릴로 제작하였으며, 각 용액들은 tygon 튜브와 플라스틱 solenoid valve를 사용하여 수지 컬럼으로 통액시켰다. 또한, 유속 조절을 위하여 master flex pump를 부착하였으며, 용액이 정상상태(Steady state)에서 연속적으로 컬럼을 통과할 수 있도록 각 부분의 밀폐에 유의하였다. 컬럼은 투명유리로 제작하였으며, 밀부분을 glass wool로 막아서 수지는 빠지지 못하고 용액만 흘러나가도록 하였다. 그리고 컬럼의 사이즈는 내경 11 mm ϕ 를 사용하였고, 후술할 반복실험에서는 내경을 22 mm로 크게하여 실험하였다.

1. 3. 2. 실험방법

사용할 Amberlite IRA-743 수지를 증류수로 잘 씻은다음 수지를 컬럼에 충전시킨다. 충전량은 20 ml 로서 이를 수지 1 bed volume (B/V)으로 하였다. 수지를

column에 충전할 때는 증류수를 이용하여 swelling을 충분히 시킨후 그 상태로 column에 옮기며 수지의 level이 수준보다 1~2cm 정도 낮도록 주의하여야 한다. 만일 수지층에 기포가 트랩되어 있거나 미세한 수지가 개재되어 있으면 back-washing을 하여 제거하여야 한다. 즉 증류수를 수직상방향으로 흘려 수지층을 column의 끝까지 팽창시켜 기포와 미세립자를 제거한 후, 물을 잠그고 중력에 의해 가라앉힌다.

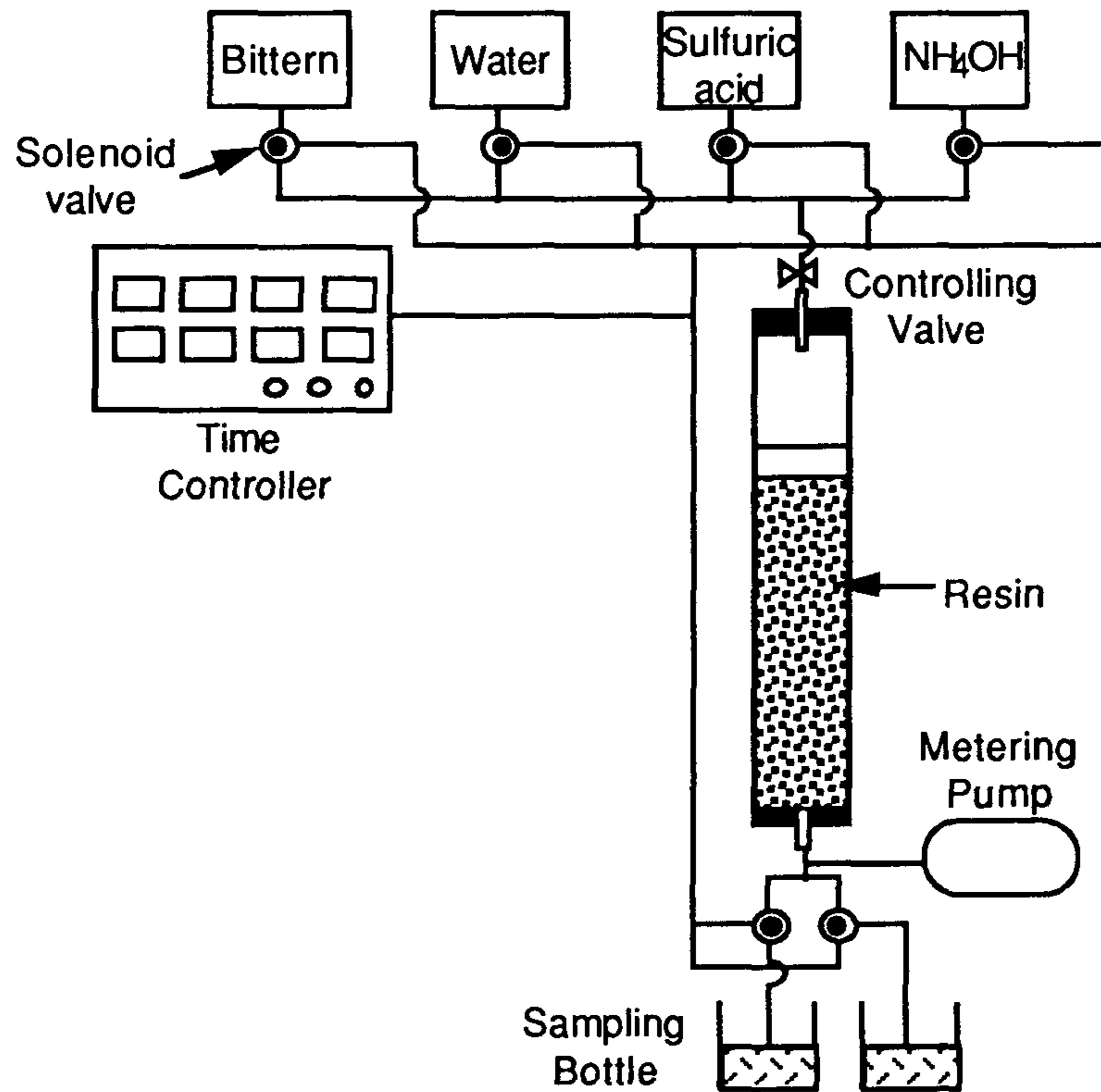


그림 3. 3 붕소 이온교환 실험장치의 개요도

이 수지층에 간수를 일정한 속도로 수지가 포화될 때까지 흡착시키면서 일정 시간 간격을 두고 일정부피의 시료를 채취한다. 다음에는 증류수로 충분히 세척하고 10% 묽은 황산으로 같은 유속을 사용하여 세출시키면서 흡착시와 같은 방법으로 시료를 채취한다. 그리고, 10% 암모니아용액으로 수지를 재생시키고 수지에 묻어있는 물질들을 제거하기 위하여 증류수로 pH가 8이하로 될때까지 세척함으로써 수지의 본래의 기능을 갖도록 한다. 이와같이 수지층에 간수, 증류수, 황산, 증류수, 암모니아수, 증류수의 순으로 통액시킴으로써 1회의 실험을 마친다. 각 단계에서의 컬럼통액 유속은 3.2 ml/min 로서 모두 동일하게 하였다. 또, 붕산제조를 위한 반복실험의 경우에는 간수의 처리량을 많게 하기 위하여 컬럼사이즈를 2배로 확대하고 수지의 양은 4배로 증가시켰으며, 유속을 12.8 ml/min 로 하여 용액의 컬럼내 체류시간(space-time)을 같게 하여 실험하였다. 채취한 시료에서 붕소함량은 ICP(Inductively Coupled Plasma)와 자외선 분광 분석기(UV-Spectrophotometer)를 이용하여 분석하였다.

1.3.3. 수지 성능 비교실험

본 연구에서 간수로부터 붕소를 분리하는데 사용한 Amberlite IRA-743과 다른 음이온교환수지 Amberlite IRA-400 및 IRA-401과의 비교실험에서는 시료로 붕소함량 100 ppm 인 boric acid 수용액을 사용하였다. 시료의 pH는 6.0 이었다. 실험장치 및 실험방법은 IRA-743의 경우와 대부분 같은데, 이 실험에서는 내경 11 mm 컬럼을 사용하였고, 수지의 흡착 및 세출시 용액의 양을 각 단계 160 ml 즉, 컬럼내 수지량의 8 B/V 로서 각 단계에서 초기, 중기, 말기 각 20 ml씩 샘플링하여 각 시료의 붕소함량을 조사함으로써 3가지 수지의 붕소흡착 성능을 비교 검토하였다.

1. 4. 실험결과 및 고찰

1. 4. 1. 수지성능 비교 실험결과

붕소 회수에 사용한 Amberlite IRA-743 수지의 붕소 추출능력을 Cl⁻ 형태를 가진 음이온교환수지 Amberlite IRA-400 및 401 과 비교해 보기 위하여 붕소함량 100 ppm인 붕소수용액 160 ml 를 각 수지에 통액시켰는데 그 결과는 그림 3.4 와 같다. 이 그림 중의 붕소농도는 총시료 160 ml 중 1,4,7번째 bed volume 각 20 ml 씩을 채취, 분석한 것으로서 그림에서 보듯이 IRA-743의 경우는 거의 대부분의 붕소가 수지에 흡착되었지만, IRA-400의 경우는 붕소흡착량이 극히 소량이며 IRA-401의 경우는 초기에는 붕소흡착이 잘 되지만 약 80 ml 정도 용액을 통액시키면 수지의 borate 이온에 대한 흡착한계에 도달함을 알 수 있다. 이로부터 IRA-743의 borate 이온에 대한 흡착력 및 붕소흡착 용량이 이들 수지보다 훨씬 우수함을 알 수 있다. 또, borate 이온이 흡착된 수지들을 10% 황산으로 세출한 결과는 표 3.4 와 같다. 세출시 데이터는 세출액 160 ml 중의 붕소의 평균농도를 표시하였다. 세출의 경우에도 IRA-743의 경우는 대부분의 붕소가 회수되었지만 IRA-400 및 IRA-401의 경우에는 붕소가 적게 흡착된 이유도 있지만 붕소 회수율이 10%에도 미치지 못함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 상용화된 수지중에서는 IRA-743 수지가 붕소회수에 효과적임을 알 수 있다.

표3. 4. Boric Acid 수용액 (B함량 : 100 ppm)에 대한 음이온교환수지의 성능비교 실험시 흡착과 세출단계의 붕소함량 (흡착 및 세출액양은 모두 100 ml임).

Stage Resins	Adsorption (ppm)	Elution (ppm)
Amberlite IRA-743	99.9	99.4
Amberlite IRA-400	4.7	0.3
Amberlite IRA-401	11.3	1.1

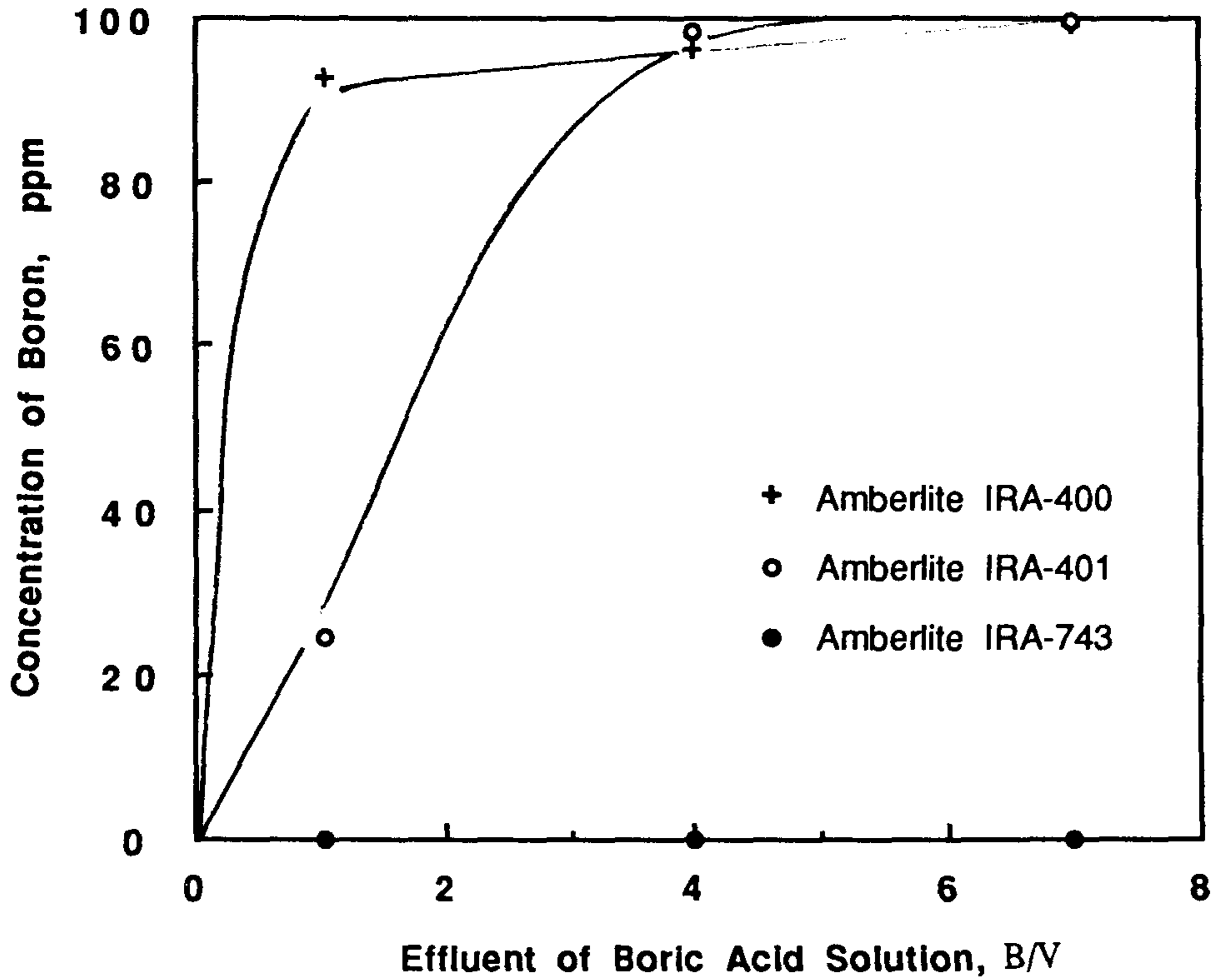


그림 3. 4 음이온교환수지 흡착시 boric acid 수용액의 붕소함량

1. 4. 2. 흡착

Amberlite IRA-743 음이온교환수지 20 ml 를 사용하여 3.2 ml/min의 유속으로 간수증의 붕소를 흡착하였다. 그림 3. 5 은 1 B/D volume을 20 ml로 하여 B/D volume 별로 시료를 채취 분석한 결과이다. 처음 통과되는 간수증의 붕소는 거의 대부분 수지층에 흡착됨을 알 수 있으며 20 B/D volume 이상 통과 후에는 붕소의 흡착량이 급격히 감소하여 90 B/D volume 이상에서는 간수증의 붕소가 소량만 흡착 되어지고 대부분의 붕소는 그냥 수지층을 통과함을 알 수 있다.

수지층을 통과한 간수의 부피는 105 B/D volume 즉,

$$105 \text{ B/D volume} \times 20 \text{ ml} = 2100 \text{ ml} \quad (3.2)$$

이고 간수층의 붕소의 농도는 70.6 ppm 이므로 수지층을 통과한 붕소의 양은

$$2100 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} \times 70.6 \text{ ppm} = 148.26 \text{ mg} \quad (3.3)$$

이다. 또, 수지층에 흡착된 붕소의 양은 그림 3.5 의 곡선상부에 해당하고 전체에 대한 곡선상부의 비율은 40.2%이므로 본 실험에서 수지에 흡착된 붕소의 비율은 40.2%임을 알 수 있다.

또한 수지층에 흡착된 붕소의 양은

$$148.26 \text{ mg} \times 40.2\% = 59.6 \text{ mg} \quad (3.4)$$

임을 알 수 있다.

수지의 붕소 흡착용량은 식 3-4 에서 구한 붕소의 흡착량으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$59.6 \text{ mg} \div 20 \text{ ml} = 2.98 \text{ mg/ml} \quad (3.5)$$

이 결과는 그림 3.2 에 나타난 Rohm & Haas 사의 실험 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

1. 4. 3. 세출

수지중에 흡착된 붕소를 분리하기 위해 10% 황산을 세출제로 하여 붕소의 흡착시와 거의 같은 유속으로 수지층을 통과 시켰으며 이것도 B/D volume 을 20 ml로하여 B/D volume 별로 각각 시료를 채취하여 그림 3.6과 같은 결과를 얻었다. 수지층에 흡착된 붕소를 완전히 세출하기 위해서는 세출액 7.5 B/D volume이면 가능함을 알 수 있었고, 그림 3.6 의 곡선내부를 적분하면 세출액중 붕소의 평균농도는 약 375 ppm 이었다.

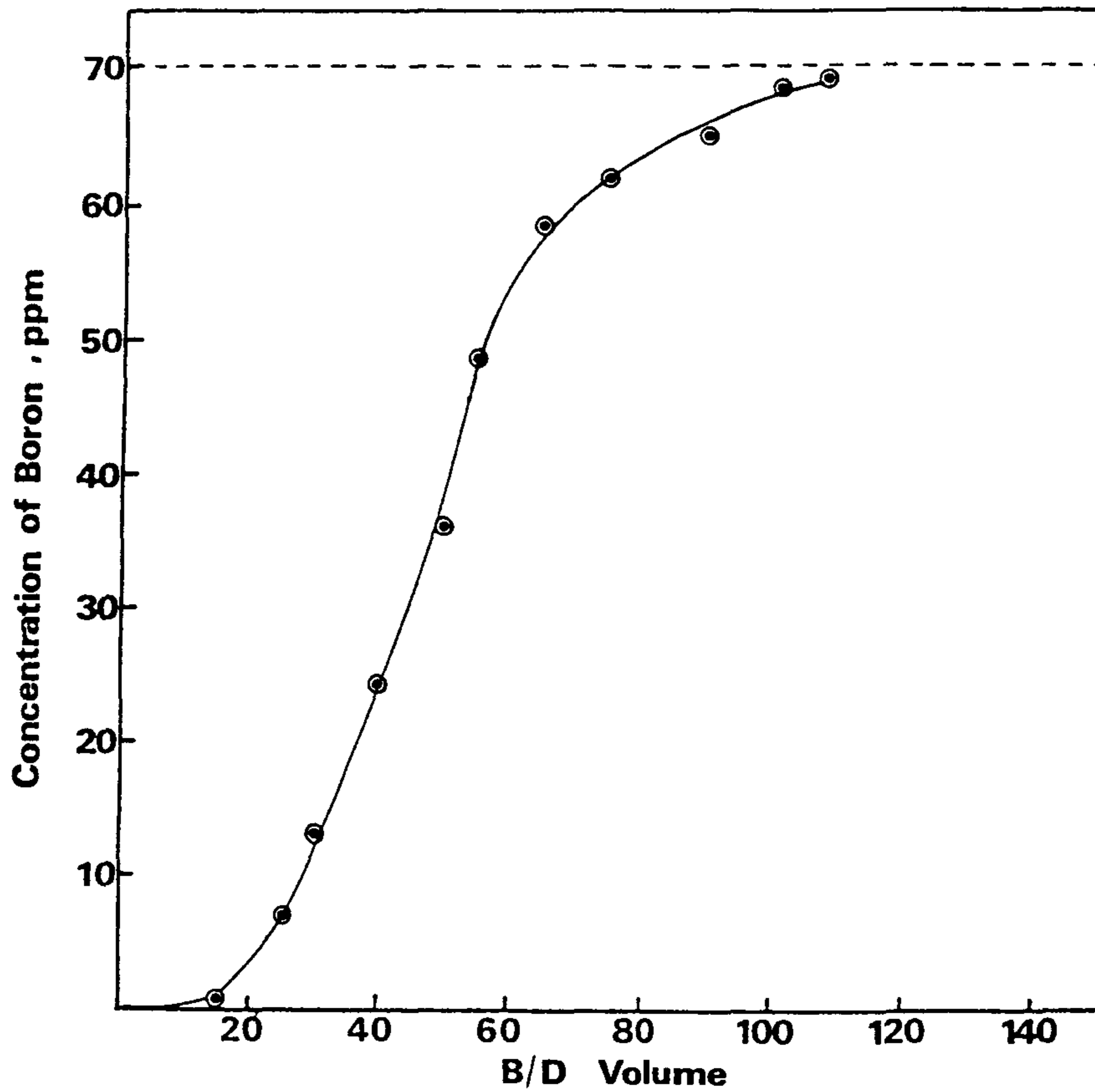


그림 3.5 간수량에 따른 붕소의 흡착량

세출시 회수된 붕소의 양은

$$375 \text{ ppm} \times 150 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} = 56.3 \text{ mg} \quad (3.6)$$

이다. 식 (3.4)와 (3.6)으로부터 세출시 붕소의 회수율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$56.3 \text{ mg} / 59.6 \text{ mg} \times 100\% = 94.5\% \quad (3.7)$$

또한, 흡착과 세출의 전단계를 통한 간수중 붕소의 회수율은 식 (3.3)과 (3.6)으로부터

$$56.3 \text{ mg}/148.26 \text{ mg} \times 100\% = 38\%$$

(3.8)

임을 알 수 있다.

그리고, 수지의 반복사용에 따라 붕소 흡착용량의 변화는 1차년도 실험결과 16회의 반복실험결과 거의 변화가 없음을 알았기 때문에 수지를 컬럼에 한번 충전후 약 20회 정도 흡착, 세출, 재생의 반복실험을 수행하였다.

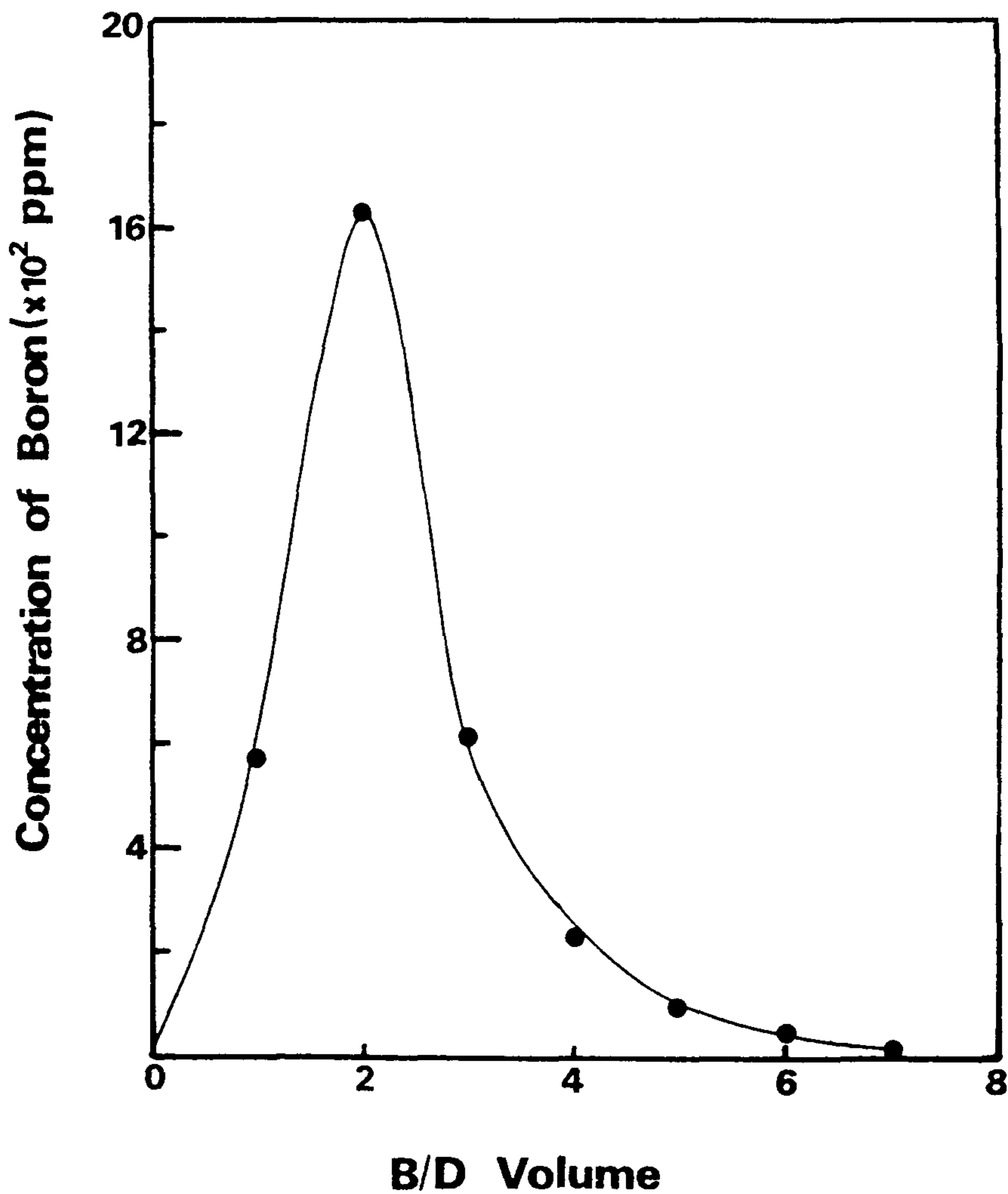


그림 3.6 Amberlite IRA-743 수지에 대한 붕소의 세출곡선 (세출제 : 10% H_2SO_4)

반복실험에 의하여 수지의 흡착 및 세출후 세출액중 붕소를 비롯한 다른 성분들의 함량은 표 3. 5 와 같다. 표에서 보듯이 붕소는 세출시 약 6배로 농축이 되었음을 알 수 있다.

표 3. 5 간수로부터 Amberlite IRA-743 수지에 의한 붕소 회수시 세출액의 조성

성분 시료	K	Ca	Mg	Na	B	Br	Cl
간수(%)	3.67	0.20	4.91	2.83	70(ppm)	1.77	25.61
B 세출액 (ppm)	32	23	56	27	460	700	0.41%

2. 용매추출법에 의한 붕소의 분리실험

2. 1. 추출제

간수 및 이온교환법에 의한 붕소 세출액으로부터 붕소 회수를 위한 용매추출시의 추출제는 diol계의 유기시약으로서 본 실험에서는

- 1) 2,3-naphthalenediol (분자식 $C_{10}H_6(OH)_2$, 이하 ND로 약함),
- 2) 3,5-di-tertiary-butylcatechol (분자식 $CH_3CC_6H_3-1,2-(OH)_2$, 이하 TBC로 약함),
- 3) 2-ethyl-1,3-hexanediol (분자식 $C_2H_5CH_2CH(OH)CH(C_2H_5)CH_2OH$, 이하 EH로 약함)

과 같은 3가지를 실험하였다.

ND계 추출제는 희석제로 n-butanol (분자식 $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$)을 사용하고, ND의 농도는 0.05 몰로 하였으며, 상조절제로 diphenylguanidine (분자식 C_6H_5NHC

(=NH) NHC_6H_5) 을 농도 0.05 몰이 되도록 첨가하여 유기용액을 만들었다. TBC계 추출제는 희석제로 2-octanol 2 volume %인 kerosene 을 사용하고, TBC의 농도는 0.2 몰로 하였으며, 상조절제로 trioctyl-methyl-ammonium chloride (분자식 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{NCH}_3\text{Cl}$)을 농도 0.2 M 이 되도록 첨가하여 유기용액을 만들었다. EH계 추출제는 희석제 Toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)에 부피비 10%로 희석하여 유기용액을 만들었고 상조절제는 따로 첨가하지 않았다.

2. 2. 실험방법

용매추출실험시 시료는 boric acid 수용액, 간수, 간수이온교환 세출액 3가지를 사용하였으며, 용액의 pH를 관련문헌들²²⁻²⁵⁾을 참고하여 ND계에서는 pH 2.3, TBC계는 pH 3~7, EH계는 pH 3으로 조절하여 실험하였다. 시료수용액과 유기용액의 부피비는 1:1 이며 각각 75 ml 씩 취하여 250 ml 분액깔때기에 넣고 funnel shaker 에서 15분간 흔들어서 수용액상과 유기상을 접촉, 반응시켰다. 그리고, 상분리후에는 수용액상에서 샘플을 채취하여 ICP를 사용해서 붕소함량을 분석하여 유기상으로의 붕소 추출량을 역산하였다.

2. 3. 실험결과 및 고찰

ND계, TBC계, EH계의 3가지 추출제에 대하여 H_3BO_3 수용액, 간수 및 붕소세출액(10% H_2SO_4) 을 농도와 pH를 조절한 것과 안한 것을 비교실험한 결과를 표 3.6 에 나타냈다. 시료 간수의 pH는 6.2 이며 붕소 함량은 70 ppm이고 붕소 세출액의 붕소 함량은 평균 375 ppm 이다. 표 3. 6 에서 보듯이 순수한 붕소 수용액에 대해서 ND가 추출율이 88% 이상으로서 양호하였으나 간수에 대해서는 혼합 후 수용액상과 유기상간에 3상이 생겨서 상분리가 잘 안되었다. 그리고 B 세출액의 경우에는 추출율이 30% 이하 정도로 낮아서 ND의 붕소 추출시 1단 mixing에

의한 용매추출은 곤란함을 알 수 있다. 본 실험에서 용매추출 실험의 원래 목적은 이온교환법에 의하여 붕소를 간수로부터 분리시키는 과정에서 붕소 이외에 다

표 3. 6 붕소 용매추출 실험 결과

추출제	No.	사 용 시 료			실 험 결 과		
		시료	B농도	pH	상분리	추출후B농도	추출율(%)
ND	1	H ₃ BO ₃ 용액	40	6.2	g	5	87.5
	2	H ₃ BO ₃ 용액	400	6.0	g	70	82.5
	3	H ₃ BO ₃ 용액	400	2.3	g	45	88.7
	4	간수	70	6.2	b	-	-
	5	간수	70	2.3	b	-	-
	6	B 세출액	375	-	g	280	25.3
	7	B 세출액	375	2.3	b	240	36.0
	8	B 세출액	37.5	-	g	30	20
	9	B 세출액	37.5	2.3	g	<1	>97
	10	B 세출액	37.5	6.2	g	<1	>97
TBC	1	H ₃ BO ₃ 용액	50	-	g	10	80
	2	H ₃ BO ₃ 용액	500	-	g	360	28
	3	간수	70	-	g	15	78.5
	4	간수	70	3.3	g	60	14.2
	5	B 세출액	375	-	g	350	6.6
	6	B 세출액	375	3.48	g	280	25.3
	7	B 세출액	375	6.77	g	260	30.6
	8	B 세출액	37.5	-	g	35	6.6
	1	간수	70	3	g	2	97.1
EH	2	B 세출액	375	-	g	140	62.6
	3	B 세출액	375	3	g	180	52.0

*, g : good, b : bad

큰 성분들이 함께 따라 오기 때문에 이들 불순물을 제거하고 붕소만을 회수하기 위함이었다. 그러나 ND추출제에서는 borate 이온외에 다른 음이온들이 반응하여 ND의 붕소 추출능력이 한계에 달하도록 만들므로써 붕소 추출액에 대한 ND의 추출율을 떨어뜨렸던 것으로 사료된다. 이는 표 3.5에서 B 함량 400 ppm 인 H_3BO_3 수용액이나 B 세출액을 증류수로 10배 희석한 시료번호 9, 10 에서는 ND의 붕소 추출율이 높다는 사실로부터 판단이 된다.

TBC는 H_3BO_3 수용액의 용매추출시 B 함량이 50 ppm 으로 낮은 경우는 추출이 잘 되었으나, 500 ppm 경우는 추출율이 28%로 낮았다. 이로부터 TBC는 borate 이온에 대한 추출능력이 낮다고 판단이 된다. TBC의 붕소세출액에 대한 추출결과는 세출액의 B 함량이 높기 때문에 추출율이 30% 이하였다. TBC의 경우는 시료의 pH가 6~7 부근에서 추출이 잘 됨을 볼 수 있다. 이 현상은 시료내 B 함량이 비교적 낮은 시료번호 1, 3, 4, 8 중에서 pH가 6.2 근처인 시료번호 1, 3의 경우는 추출이 잘 되지만 pH가 낮은 시료번호 4, 8의 경우에는 추출이 잘 안되는 결과와 잘 일치하고 있다. TBC의 경우에 간수에 대해서는 용매추출 방법이 적용 가능하다고 생각된다.

EH는 간수에 대해서는 97% 이상의 추출율을 보이고 B 세출액의 경우에는 62%의 추출율을 나타냄으로써, 3가지 추출제중 붕소에 대한 추출성능이 가장 우수함을 알 수 있다. EH는 간수에 대하여 용매추출법을 바로 적용할 수가 있고, B 세출액의 경우에도 몇 단계의 mixing을 진행시키면 추출율이 상당히 개선되리라 사료되므로 이에 대하여는 계속적인 연구가 필요하다.

제 2 절 붕소세출액으로부터 붕산의 제조

1. 실험

1. 1. 시료

붕소화합물인 붕산 제조를 위하여 사용한 시료는 이온교환법에 의한 반복실험을 통해서 얻은 붕소세출액으로서 세출액의 조성은 1. 4. 3 절의 표 3. 5에 나타났다.

1. 2. 제조방법

Borate 용액으로부터 boric acid 를 만드는 방법은 시료용액에 강산을 가하여 용액의 산도를 높혀주면, 용액내 borate 이온과 용액내 수소이온이 다음식 (3. 9)와 같은 반응을 일으켜서 boric acid를 형성한다.



그런데 boric acid 의 상온에서 물에 대한 용해도는 6.35 gr/100 cc, 100°C에서는 27.6 gr/100 cc 이므로 시료용액내에서 반응에 의하여 생긴 boric acid가 용액내의 용해한도를 넘어설 수 있도록 용액의 양을 가열농축과 같은 방법으로 조절해 주어야 한다.

본 실험에서는 세출액을 가열에 의해 1/10 부피로 농축시키면 세출액 자체가 10% 황산용액이기 때문에 별도로 산을 가하지 않더라도 용액의 산도는 매우 높게 올라가서 용액내에서 식 (3.9) 의 반응이 일어나며 가열에 의하여 용액이 줄어들어 황산 용액에서 H_3BO_3 가 침전으로 석출된다. 이 농축액을 냉각시키면 그림 3. 7 과 같이 온도와 황산농도에 따른 용해도 차이에 의하여 용액내에 boric acid 침전이 생긴다. 침전은 여과후에 묻어있는 sulfate 이온을 제거하기 위하여 acetone으로 잘 세척하였다.

2. 실험결과 및 고찰

2.1. 실험결과

간수세출액 2000 ml 를 200 ml로 농축시키고, 이를 냉각, 여과, 세척후 칭량한 결과 약 1.1 gr의 침전물을 회수할 수 있었다. 실험시 사용한 세출액과 1/10로 농축후 농축액의 조성을 표 3.7 에 나타냈다.

표 3. 7 간수 이온교환 세출액 및 가열농축액중의 성분분석결과

성분 시료	(단위 ppm)						
	K	Ca	Mg	Na	B	Br	Cl(%)
간수 세출액	40	25	40	20	500	550	0.36
간수 농축액	220	15	370	150	2600	0.66	2.40

2. 2. 분석

붕소 농축액중의 침전물의 분석은 먼저 X-ray 회절법에 의한 정성분석을 시도하여 boric acid의 검출을 확인한 후, 중화적정법에 의하여 정량분석하였다.

2. 2. 1. 정성분석

침전물을 X-ray diffraction 법(이하 XRD로 약함)에 의하여 정성분석한 결과 침전물에서는 H_3BO_3 , HBO_2 (meta boric acid), $CaSO_4$ 가 검출되었다. XRD 시험은 Philips 사 PW 1730 기기에서 CuK_{α} 단색광을 scan speed 2 /min로 하여 시험하였다. 시험결과는 그림 3. 8 에 나타냈다.

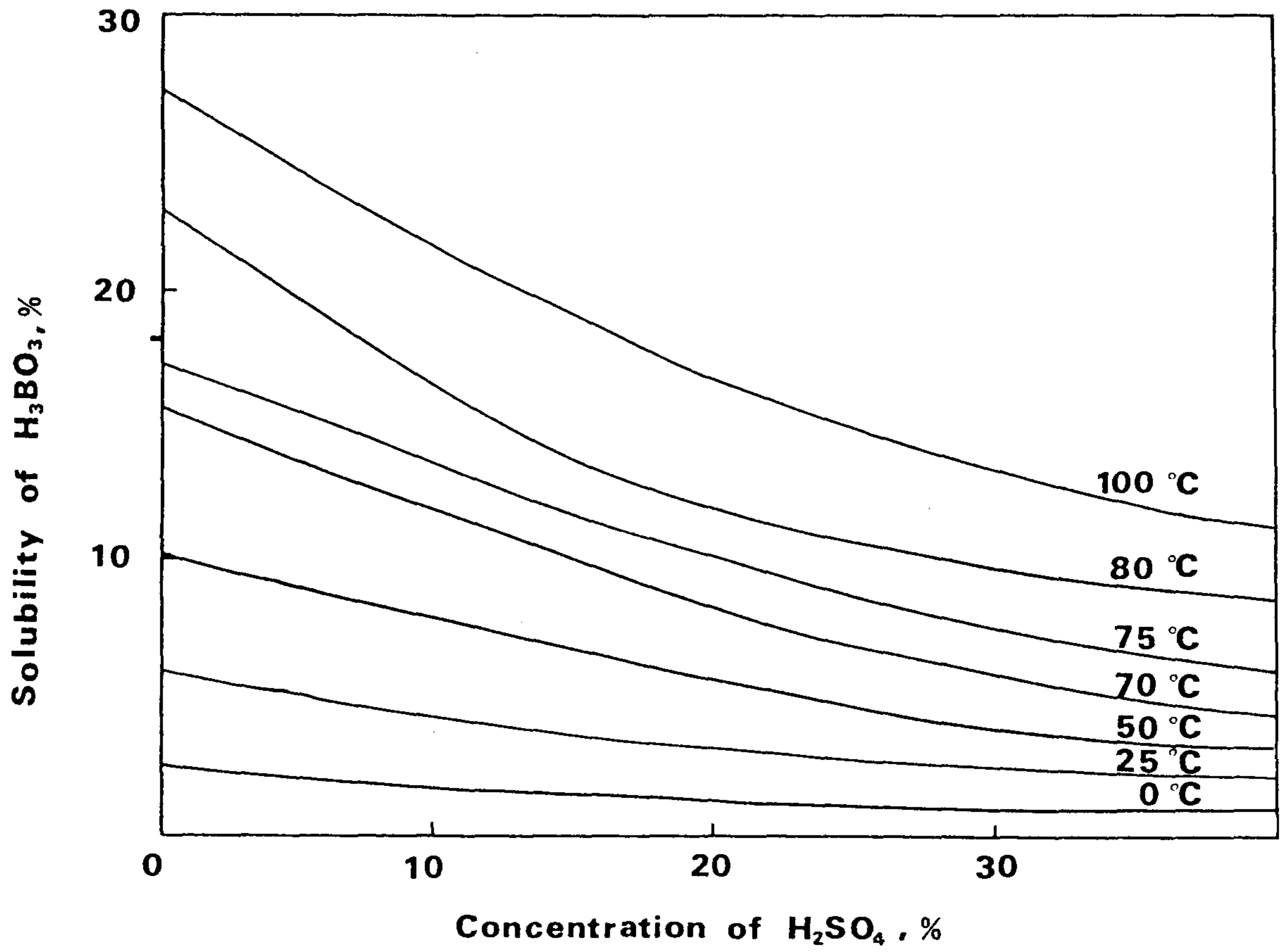


그림 3. 7 온도 및 황산의 농도에 따른 H₃BO₃의 용해도 곡선

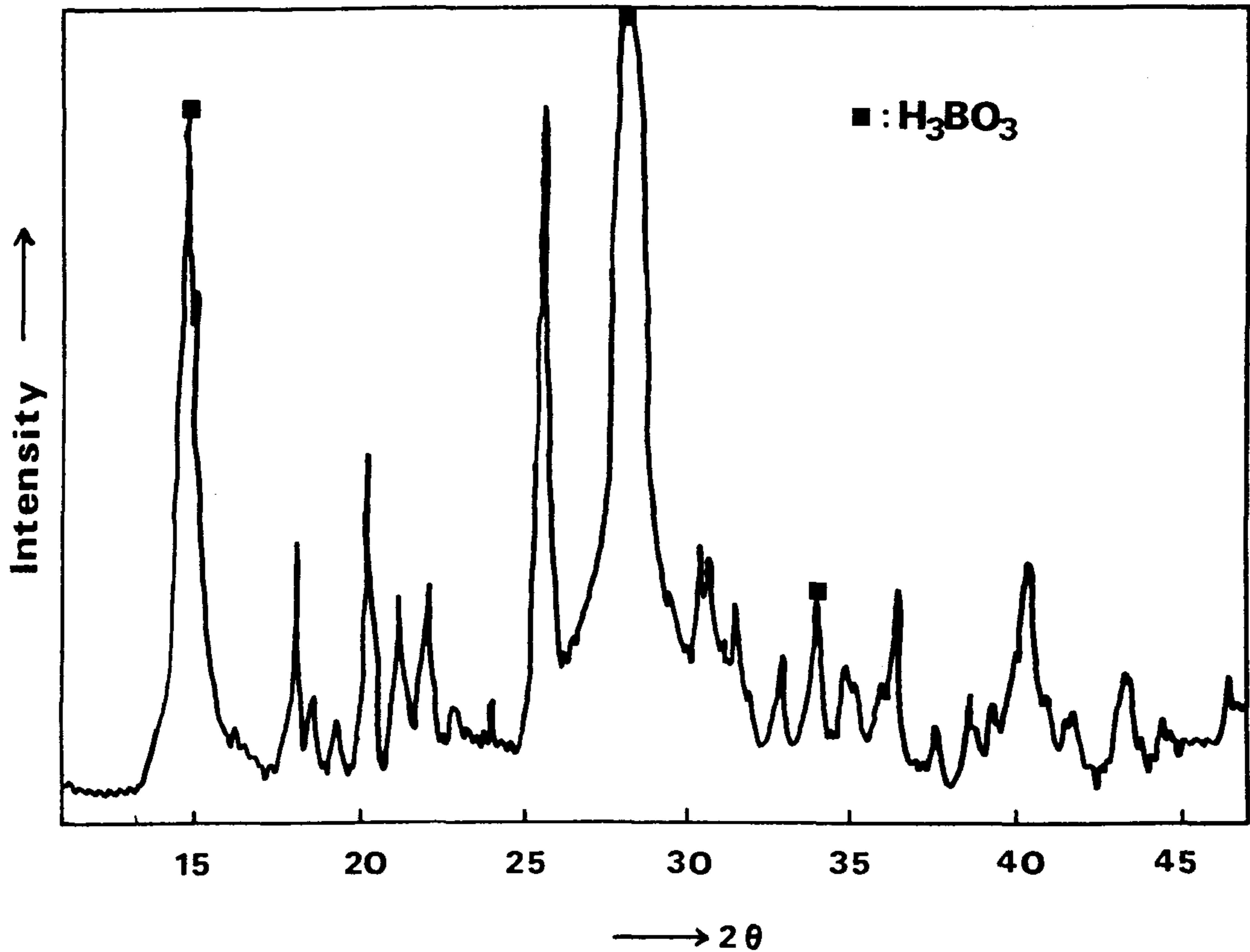


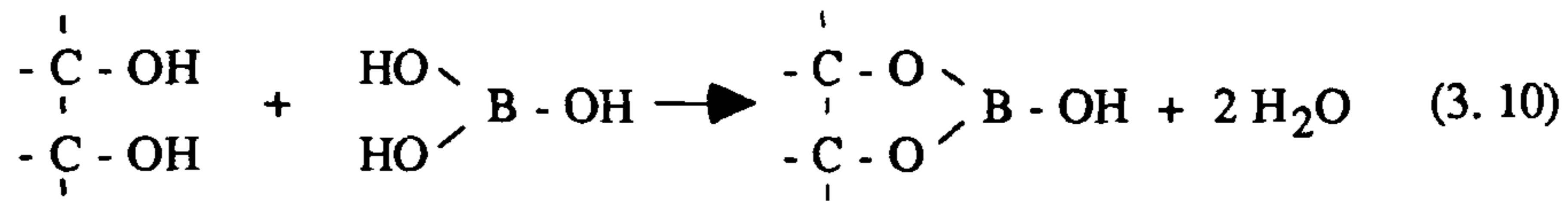
그림 3. 8 붕소농축액중 침전물의 X선 회절 곡선

2. 2. 2. 정량분석

침전물중 붕소의 정량분석은 중화적정법을 이용하였는데 분석방법은 아래와 같은 절차로 수행하였다.

- 1) 침전물 0.1 gr 을 취하여 10 ml의 증류수에 용해시킨다.

2) 시료용액에 mannitol 0.5~0.7 gr 을 넣는다. 이때 용액내에는 아래 식(3. 10) 과 같은 boric acid 착화합물이 형성된다.



3) 시료에 페놀프탈레인을 몇 방울 떨어뜨린후, 0.1 N NaOH 용액으로 적정 하여 당량점을 찾는다. 이때의 중화반응은 다음식 (3. 11)과 같다.



위의 실험절차에 의한 전체 중화반응은 다음식 (3.12)와 같고



0.1 N NaOH 1 ml는 H₂BO₃ 0.00618 gr에 상당한 양이 된다.

실험결과 붕소의 세출 및 농축을 통한 침전물을 boric acid가 주성분이며, 순도는 98% 이상이였다. 중화적정 실험결과는 표 3. 8 과 같다.

표 3. 8 간수로부터 제조한 boric acid의 정량분석 결과

시료	시료량 (gr)	0.1 N NaOH양 (ml)	H ₃ BO ₃ 함량 (%)
간수농축액중 침전물	0.1029	16.4	98.6

2. 3. 간수로부터 붕소의 회수시 물질수지

해수에서 소금을 제조하고 난 간수를 이온교환법에 의하여 분리농축시키고, 이것으로부터 붕소화합물인 붕산을 제조하기까지의 붕소에 대한 물질수지를 구하면 표 3. 9 와 같다. 표 3. 9의 값들은 최종산물을 boric acid의 양으로부터 역산한 것이고, 용액의 밀도는 계산편의상 모두 1로 근사시켜 계산하였다.

각 단계별 회수율은 붕산제조시 가장 낮은 결과를 나타냈다. 이 이유는 붕산제조시 농축액 200 ml 에는 약 0.33 gr 이라는 붕소가 아직도 존재하고 있기 때문이다. 이는 붕소가 용액내 다른 이온들의 존재로 인하여 용해도가 낮아지기는 하지만 붕소의 물에 대한 용해도가 6.35 gr/100 cc 임을 감안할때 농축액 중의 붕소 잔류량으로 이 정도는 충분히 예상되어 지는 값이다. 따라서, 향후 이 분야의 연구에 있어서는 간수의 수지 흡착 단계와 붕산제조 단계에 대한 집중적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

표 3. 9 간수로부터 붕산제조 까지의 붕소의 물질수지

공정 구분	간수	수지흡착	세출액	가열농축액	붕산(H ₃ BO ₃)
시료량	28000 ml	28000 ml	2000 ml	200 ml	1.1 gr
붕소합량	70 ppm	(40.2% 흡착)	375 ppm	2600 ppm	98.6 % 순도
붕소양(gr)	1.96 gr	0.79 gr	0.75 gr	0.52 gr	0.19 gr
단계별 회수율(%)	-	40.2%	94.5%	69.3%	36.5%

2. 4. 간수 세출액중 불순물 제거실험

Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 간수로부터 붕소를 분리한 세출액 중에는 원 시료에 비하면 아주 적지만, 표 3.6 에 나타난 바와같이 양이온들이 존재하고 있다. 이들 중 특히 Ca는 세출액중의 SO₄²⁻ 이온과 반응하여 붕산제조시 CaSO₄를 형성하는 것이 XRD 분석결과 확인이 되었다. 따라서 세출액중 Ca를 포함한 양이온을 제거하면 보다 순도가 높은 boric acid가 얻어질 수 있을 것으로 사료되는 바 불순물 제거를 위한 예비실험을 수행하였다.

실험방법은 Dowex 50W-X16, Dowex 50X8-200 및 Amberlite IR-120(H form)과 같은

양이온 교환수지 약 20 ml를 각각 비이커에 넣고, 여기에 세출액을 50 ml씩 넣은 후 Stirring 시키면서 약 2시간 동안 세출액내 양이온들을 수지에 흡착시켰다. 실험결과는 표 3. 10과 같다. 3가지 수지 모두 불순물 제거에 사용될 수 있는데 그 중 Dowex 50W-200 수지가 가장 양호한 결과를 나타냈다. 이와같이 양이온수지에 의하여 세출액중 양이온 불순물을 제거시키면 보다 순도가 높은 봉산이 얻어질 것으로 예상된다.

표 3. 10 봉소 회수시 양이온교환수지에 의한 간수세출액중 불순물 제거실험 결과

		(unit : ppm)			
Impurities	K	Ca	Mg	Na	
Used Resins					
Head Solution	40	25	40	20	
Dowex 50X8-200	10	2	6	9	
Dowex 50W-X16	14	3	13	12	
Amberlite IR-120	13	5	12	12	

제 4 장 리튬의 회수

제 1 절 간수중 리튬의 분리 농축

1. 이온교환수지법에 의한 리튬의 분리 및 농축 실험

1. 1. 시료

리튬의 회수에 사용된 시료는 간수에서 붕소를 음이온수지에 흡착시키고 난 간수여액을 사용하였다. 붕소흡착시 리튬이 손실이 있나, 없나를 붕소흡착 전후의 간수에 대하여 리튬함량을 분석해 본 결과 표 4.1과 같이 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

표 4.1 붕소흡착 전후의 간수중 리튬 농도

시료	Li 함량 (ppm)
간수	14.5
붕소흡착후 간수여액	14.4

1. 2. 수지의 합성

간수중 리튬의 회수를 위하여서는 양이온교환수지를 사용해야 하는데, 상용 양이온수지는 Li 보다도 이온반경이 큰 Ca, Mg, K, Na 등의 알칼리 토류 및 알칼리 금속들이 먼저 흡착되는 경우가 대부분이다. 따라서 본 실험에서는 리튬회수를 위한 상품용 양이온수지가 없기 때문에, 화합물의 원자격자에 리튬이 침입되어서 리튬을 회수하는 형태인 무기계 이온수지를 합성하여 리튬회수를 위한 이온교환

실험을 수행하였다. 무기계 이온수지 (또는 무기흡착제라고도 함)로는 Tin Antimonate (SnSbA)와 HMnO 두가지를 선정하여 합성하였는데, 이 중 HMnO는 Li_2CO_3 와 MnCO_3 를 혼합하여 만들기 때문에 수지내에 Li를 완전히 제거시켜 주어야 되는 제법상의 어려움과 리튬의 흡착용량이 작아서 몇 번의 시도끝에 제외시키고, SnSbA를 합성하여 리튬 이온교환실험을 수행하였다.

SnSbA 무기이온수지는 다른 알칼금속 이온들보다 리튬 이온에 대한 선택성이 뛰어나며 저농도 일수록 리튬의 분배계수가 증가하므로, 공존이온이 많고 저농도인 해수로부터 리튬을 선택적으로 분리 회수하기에 매우 적합하다. SnSbA는 다음과 같은 방법에 의해 합성되었다.

- 1) Antimony (V) Chloride를 같은 양의 증류수로 1차 가수분해 시킨다.
- 2) 3.9 M Antimony (V) Chloride와 4.5 M Tin Chloride (IV)를 Sn/Sb의 몰비율이 1.75가 되게하여 80°C에서 혼합한다.
- 3) 혼합액을 즉시 100°C에서 혼합액의 50배에 달하는 증류수로 가수분해 한다.
- 4) 생성된 침전물을 모용액 속에 하루동안 그대로 방치한다.
- 5) 침전물을 여과하고 세출액의 pH가 1.5 이상 될때까지 증류수로 세척한다.
- 6) 60°C에서 건조하고 분쇄하여 50~120 mesh 범위의 입자만 분리 사용한다.

1. 3. 실험

1. 3. 1. 실험장치

리튬 이온교환실험에 사용된 실험장치는 붕소의 이온교환실험장치 그림 3. 3과 같다.

1. 3. 2. 실험방법

실험방법도 붕소의 이온교환 실험방법과 거의 동일하나, 리튬의 경우에는 수지

재생단계가 필요없고, 유량을 붕소의 경우보다 더 낮게 실험하였다. 리튬이온 회수에 사용된 SnSbA 무기수지의 경우에는 리튬이온과 수지내 다른 양이온이 서로 교환되는 것이 아니기 때문에 별도의 수지재생 단계가 필요없고, 세출시 리튬이온이 질산세출액중으로 빠져나옴과 동시에 수지가 재생이 되므로 별도의 재생단계가 필요하지 않다. 또, SnSbA 수지의 입자크기를 50~120 mesh 크기로 사용하였는데, 이는 Amberlite IRA-743 수지의 경우보다 작은 것으로서 수지입자 크기가 적으므로 용액의 컬럼통액이 더디게 된다. 이러한 이유로 SnSbA의 경우에는 흡착 및 세출시 유속을 수지 20 ml에 1.67 ml/min로서 붕소의 경우보다 더 낮게 하였다. 그리고, 흡착시 간수 유속에 따른 수지의 흡착 양상을 유속 3.4 ml/min, 6.8 ml/min의 경우와 비교 실험하였으며, 세출액의 농도에 따른 세출효과를 검토하기 위하여 질산의 농도를 0.1, 1, 5 N 3가지에 대하여 비교 실험하였다.

탄산리튬 제조를 위한 반복실험의 경우에는 컬럼은 내경 22 mm이고 사용수지 양은 80 ml이며, 유속은 수지 단위부피당 유속을 동일하게 하기 위하여 6.68 ml/min로서 11 mm 컬럼 경우보다 4배 빠르게하여 실험하였다. 용액의 컬럼내 체류시간은 모두 동일하다.

1.3.3. 수지 성능 비교실험

리튬회수를 위해 자체 합성한 SnSbA의 성능을 시판용 양이온교환수지들과 비교 실험하였다. 비교실험에 사용된 수지들은 미국 Dow Chemical 사 제품인 Dowex 50X8-200과 Dowex 50W-X16 을 사용하였다³²⁾. 이들 수지는 이온형태 H⁺를 띤 수지들이다. 다음표 4.2에 각 수지들의 형태 및 크기를 정리하였다.

실험방법은 붕소수지비교실험의 경우와 실험절차가 같으며, 컬럼통액 유속은 1.67 ml/min로 하였고, 세출액은 SnSbA는 1 N HNO₃를, Dowex 수지들의 경우에는 10% H₂SO₄를 사용하였다.

사용시료는 먼저 Li 100 ppm인 LiCl 수용액을 사용하여 3가지 수지에 대하여 흡착 및 세출실험을 하였는데 LiCl 수용액의 경우 3가지 수지 모두 흡착과 세출이 잘 되어 비교가 곤란하였다. 따라서 리튬의 경우에는 간수를 사용하여 3가지 수지에 대한 성능 비교실험을 수행하였다.

표 4.2 리튬에 대한 이온교환실험시 사용 수지들의 종류 및 입자크기

Resins	Ionic Form	Particle Size (mesh)
SnSbA	-	50 ~ 120
Dowex 50X8-200	H ⁺	100 ~ 200
Dowex 50W-X16	H ⁺	200 ~ 400

1. 4. 실험결과 및 고찰

1. 4. 1. 수지성능 비교실험 결과

간수에서 리튬을 회수하기 위하여 본 실험에서 사용한 무기계 수지 SnSbA의 리튬추출 능력을 H⁺ 형태를 가진 양이온교환수지 Dowex 50X8-200 및 Dowex 50W-X16과 비교하기 위하여 간수를 직접 각 수지에 통액시킨 결과는 4.3과 같다. 실험결과는 간수 160 ml 를 수지에 통과시키고 160 ml 세출후, 간수와 세출액중 리튬의 평균농도를 나타낸 것이다. SnSbA가 리튬이온에 대한 흡착능력이 두 상품 수지들보다도 뛰어난 것을 알 수 있다. 실험값들로 제시하지 않았지만 이 실험에 앞서 Li 100 ppm의 LiCl 수용액에 대한 리튬의 흡착실험에서는 Dowex계 양이온 수지들도 대부분의 리튬을 흡착시켰으나, 간수를 시료로 하였을 때 Dowex계 수지들의 흡착율이 급격히 떨어진 이유는 이들 수지들이 리튬보다도 간수중의 Ca, Mg

표 4.3 간수로부터 리튬회수를 위한 수지성능 비교실험시 흡착과 세출단계의 리튬함량 (흡착 및 세출액 양은 모두 160 ml임.)

Resins \ Stage	Adsorption (ppm)	Elution (ppm)
Dowex 50X8-200	3.3	0.56
Dowex 50W-X16	4.1	0.21
SnSbA	11	10.8

주) 간수중 Li 함량은 15 ppm임.

등 다른 양이온들을 먼저 흡착시키기 때문이다. 반면에 SnSbA의 경우에는 LiCl 수용액에 비해서는 흡착율이 낮지만 간수의 경우에도 리튬에 대한 선택 흡착성이 좋다고 판단된다. 그리고, 세출의 경우에도 상용 양이온수지들에 비하여 수지의 세출력이 월등 우세함을 알 수 있다.

1. 4. 2. 흡착

Tin Antimonate 수지 20 ml에 간수 500 ml을 통액시키면서, 간수 유속변화에 따른 SnSbA 수지의 리튬 흡착 정도를 1 Bed Volume(B/V)을 20 ml로 하여 B/V 별로 조사한 결과를 그림 4. 1에 나타냈다. 그림 4. 1에서 보면 저유량의 경우에 리튬의 흡착이 잘 되고 있음을 알 수 있으며, 20 B/V부터는 리튬의 흡착이 거의 일어나지 않고 있음을 알 수 있다.

그림 4. 2 는 SnSbA의 리튬 흡착용량을 조사하기 위하여 수지 20 ml에 유속 1.67 ml/min로 간수를 통과시키면서 간수 B/V 별로 채취 분석한 결과이다. 무기수

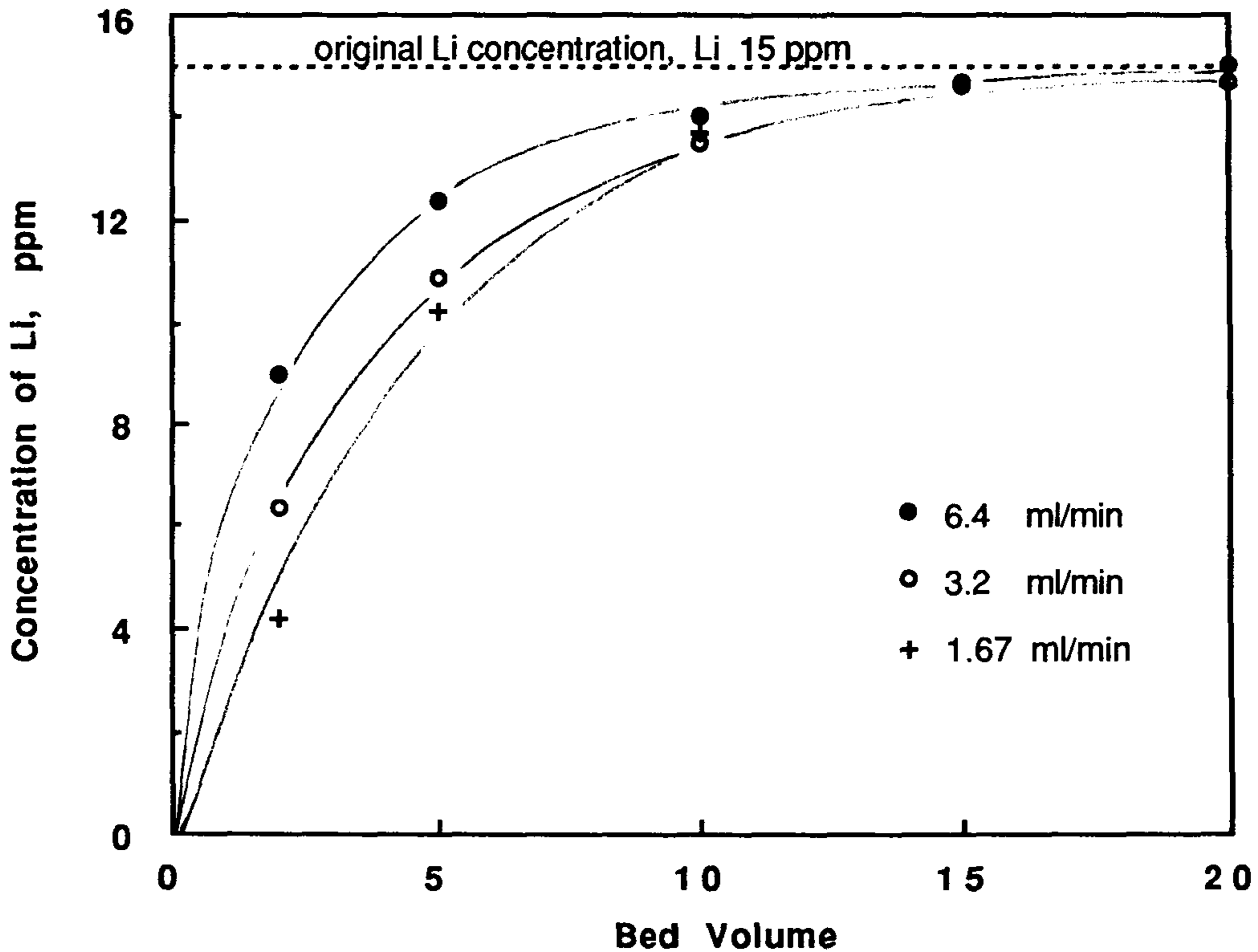


그림 4.1 간수 유속변화에 따른 SnSbA의 리튬흡착 결과

지에 의한 리튬흡착의 경우에는 리튬이 수지의 성분원자들 사이로 침입해 들어가야 되는데 일정한 시간이 소요되므로 이온교환형 수지들에 비하여 초기에 리튬이 전량 흡착되지는 않는다는 것을 그림을 통해서 알 수 있다. 또한 붕소의 경우에는 Amberlite IRA-743 수지의 붕소 흡착한도가 간수 105 B/V 이었던데 비하여, 리튬의 경우에는 리튬의 흡착한도가 간수 25 B/V, 즉 500 ml로서 상당히 작다는 것을 알 수 있다. 수지의 리튬 흡착한도까지 수지를 통과한 간수의 부피는 25 B/V 이고, 간수중의 리튬의 농도는 평균 14.5 ppm이므로 수지층을 통과한 리튬의 양을 조사 계산하면,

$$500 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} \times 14.5 \text{ ppm} = 7.25 \text{ mg} \quad (4.1)$$

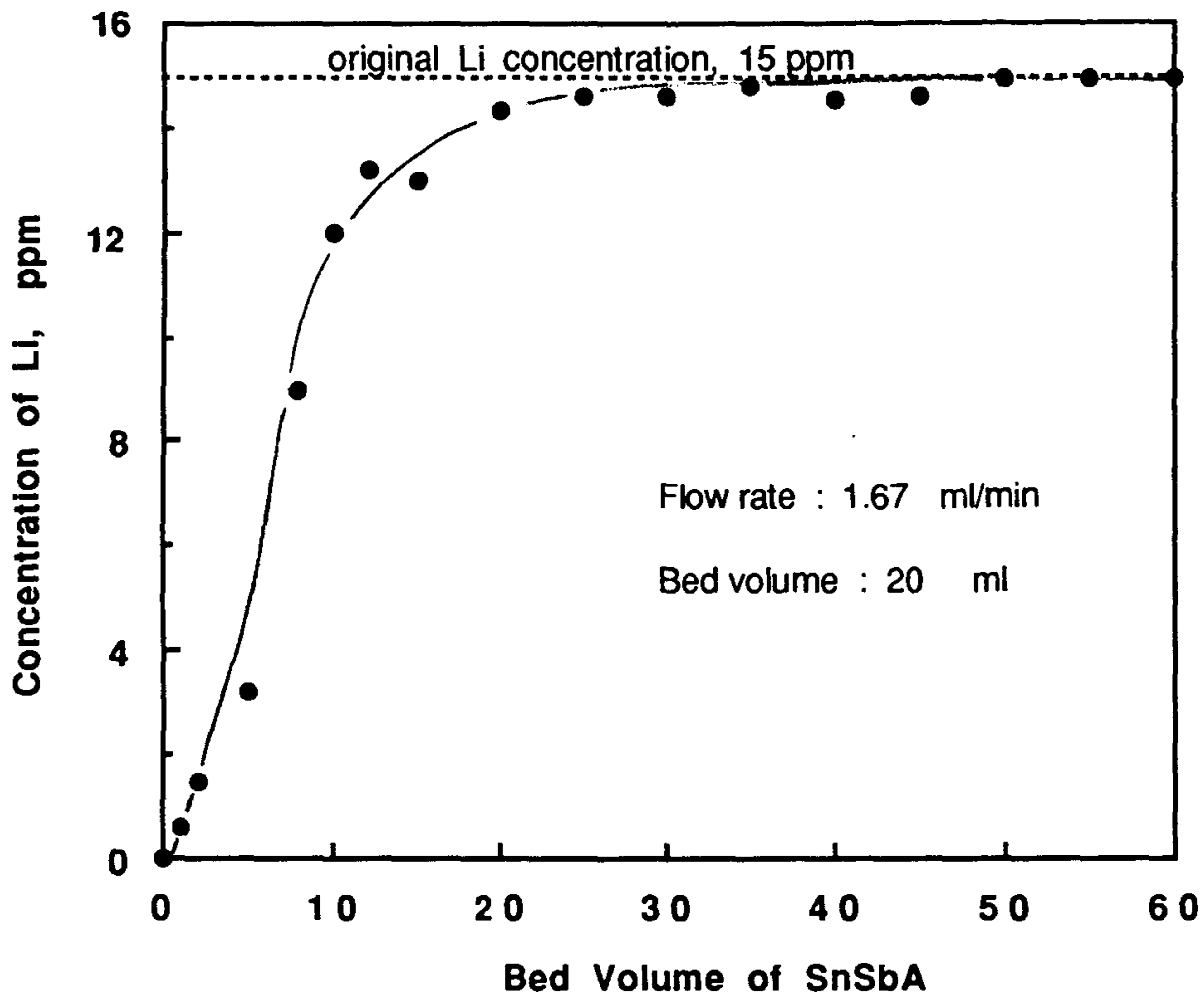


그림 4. 2 간수량에 따른 SnSbA의 리튬 흡착곡선

이다. 또 수지층에 흡착된 리튬의 양은 그림 4.2의 곡선 상부에 해당되는 것으로 대략 33.3% 정도이다. 따라서 수지층에 흡착된 리튬의 양은

$$7.25 \text{ mg} \times 33.3\% = 2.41 \text{ mg} \quad (4.2)$$

이다. 이들 계산값으로부터 합성한 SnSbA의 리튬 흡착용량은

$$2.41 \text{ mg} + 20 \text{ ml} = 0.12 \text{ mg/ml} \quad (4.3)$$

와 같다. 이와같은 사실로부터 합성한 SnSbA 수지의 경우 리튬의 선택흡착율은 좋지만 수지의 리튬흡착 용량이 아주 작다는 것을 알 수 있었다.

1. 4. 3. 세출

그림 4. 3 은 SnSbA 수지에 흡착된 리튬을 분리하기 위하여 1 N 질산을 세출제로 하여 흡착시와 같은 유속으로 세출하고, B/V별로 시료를 채취, 분석한 결과이다. 수지층에 흡착된 리튬을 모두 회수하기 위해서는 10 B/V, 즉 200 ml 이상의 세출액이 필요하다. 즉, SnSbA에서 리튬의 세출속도는 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 리튬의 세출시 리튬의 농축효과를 저하시키게 되므로, 이온교환법의 잇점인 분리 및 농축 중, 농축효과를 이용하지 못하게 될 뿐만 아니라 과도한 세출제의 사용이 문제가 된다. 이런 이유로해서 본 연구에서는 리튬의 이온교환 세출시 세출액량을 3 B/V 즉, 50 ml로 하였다. 세출액내의 Li의 평균농도는 약 30 ppm 이었다. 세출시 회수된 리튬의 양은

$$30 \text{ ppm} \times 50 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} = 1.5 \text{ mg} \quad (4.4)$$

이고, 세출시 리튬의 회수율은 식 (4.2), (4.4)로부터 약 62%이다. 그리고, 흡착과 세출을 통한 리튬의 회수율은 식 (4.1), (4.4)로부터 20.6% 임을 알 수 있다. 다음, 세출시 세출제의 농도에 따른 세출효과는 표 4.4와 같다. 표 4.4를 보면 세출제의 농도가 높은 경우에 세출이 더 잘 되나 리튬의 평균 농도가 큰 차이는 없다. 3 가지 농도 중에서는 5 N 질산의 경우에 세출이 가장 잘 되지만 농도가 너무 높고, 시약 소모가 많아서 반복 실험시 세출제의 농도는 1 N 질산을 사용하였다.

표 4.4 SnSbA 수지에 대한 리튬세출시 세출제 농도에 따른 함량

Eluent	Li conc. in eluate(ppm)
1 N HNO ₃	31.8
0.1 N HNO ₃	24.0
5 N HNO ₃	34.8

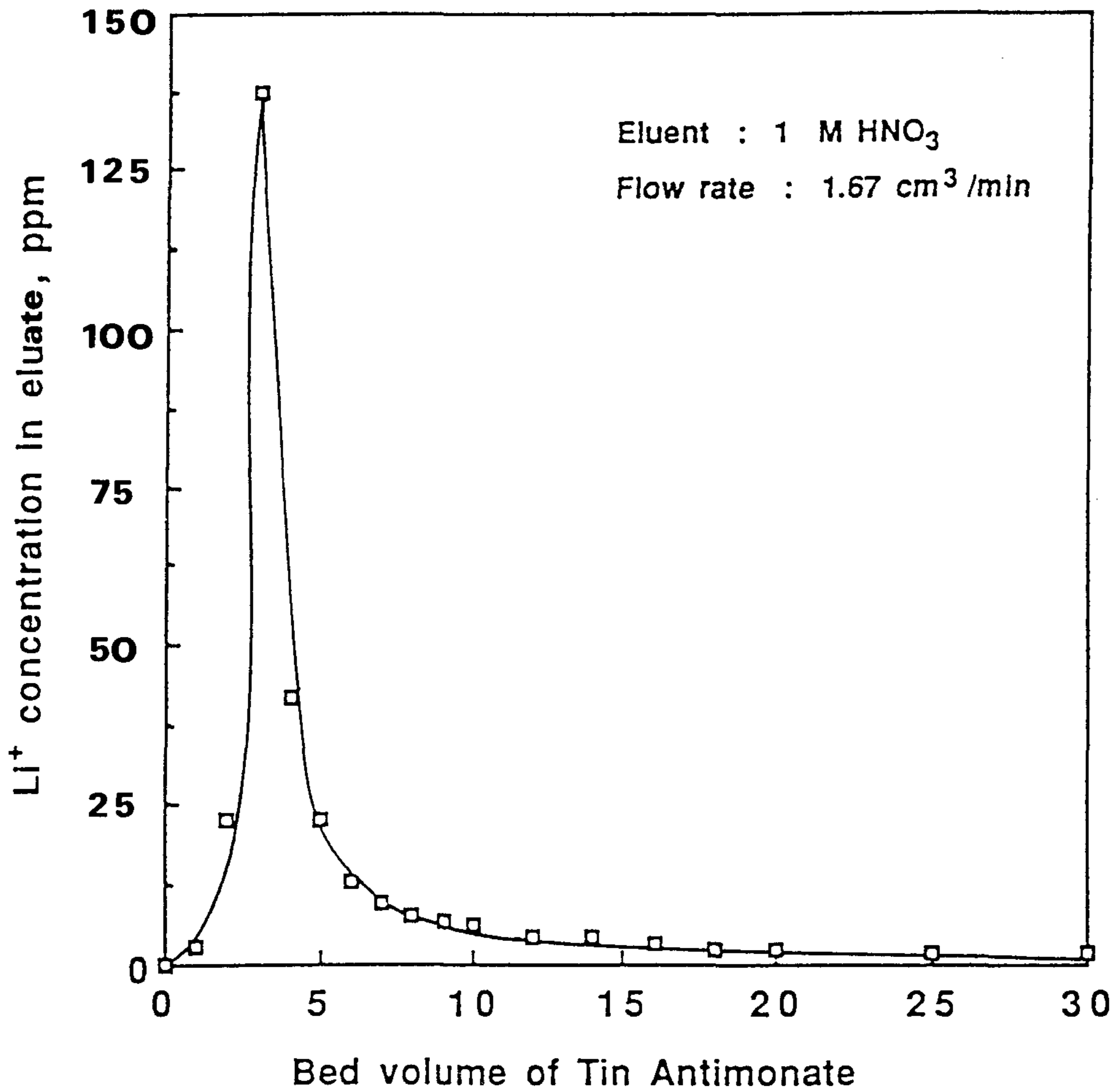


그림 4.3 SnSbA 수지에 흡착된 리튬의 세출곡선 (세출제 1 N HNO₃)

그리고, 탄산리튬 제조를 위한 반복실험에서는 수지양이 80 ml이고, 컬럼사이즈가 2배이기 때문에 간수량을 2000 ml, 세출제는 200 ml를 통액시켰으며, 수지는 약 20회 사용하였다. 세출액중에는 리튬외에 다른 양이온들이 불순물로 존재하는데 이 중 Ca와 Mg의 양이 특히 많았다. 세출액의 주요성분을 표 4.5에 나타냈다. SnSbA 수지의 리튬에 대한 선택흡착성이 좋아서 Ca와 Mg의 양이 시료에 비하여 많이 줄었음을 알 수 있다. 그러나, 리튬에 비하면 굉장히 많은 양이 세출액 중에 존재하고 있다.

표 4.5 리튬세출액의 주요성분 함량

시료	Ca (%)	Mg (%)	Li (ppm)
시료간수	1.45	5.06	14.5
리튬세출액	0.24	0.15	30

2. 용매추출법에 의한 리튬의 분리 실험

2. 1. 추출제

간수 및 이온교환법에 의한 리튬세출액으로부터 리튬회수를 위한 용매추출제는 β -diketone계의 유기시약으로서 본 실험에서는,

1) 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione

(분자식 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2$, 이하 HFDMOD라고 약함)

2) Dibenzoylmethane (분자식 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$,

1,3-diphenyl-1,3-propanedione 이라고도 하며 이하 HDBM 으로 약함)

과 같은 2가지에 대하여 실험하였다.

HFDMOD계 추출제는 dodecane($C_{12}H_{26}$)을 희석제로 사용하고 농도는 0.2 몰로 하였으며, synergistic 효과를 위하여 trioctylphosphine-oxide (TOPO, 분자식 $[CH_3(CH_2)_7]_3P(O)$)를 농도 0.1 몰이 되도록 첨가하여 사용했다. HDBM계의 경우에도 TOPO를 첨가하였으며 희석제로 dodecane을 사용하였으며 HDBM과 TOPO의 농도는 각각 0.1 몰이 되도록 하였다.

2. 2. 실험방법

실험절차 및 분석방법은 붕소의 경우와 동일하다. 그런데, 리튬의 경우에는 세출액중 농도가 30 ppm 으로 너무 낮기 때문에 Li_2CO_3 를 첨가하여 세출액의 Li 농도를 330 ppm으로 높은 시료에 대해서도 실험하여 세출액 농도에 따른 리튬의 용매추출 결과를 비교하여 보았다. 또, pH 조절시에는 HFDMOD는 8, HDBM의 경우는 10 으로 조절하였다. 또, 2가지 모두 수용액상과 유기상과의 부피비를 1:1 로 하였으며 혼합은 30분간 하였다.

2. 3. 실험결과 및 고찰

간수 및 리튬 이온교환 세출액에 대하여 HFDMOD계 및 HDBM계 추출제를 사용하여 용매추출한 결과를 표 4.6에 나타냈다. 2가지 추출제 모두 리튬의 추출율이 낮아서 본 연구에는 적용 곤란하다고 판단된다. 리튬 회수를 위한 용매추출법에 대해서는 여러가지 추출제에 대하여 지속적인 검토와 실험이 필요하리라고 사료된다

표 4. 6 리튬 용매추출 실험결과

추출제	No 시료	사 용 시 료		실 험 결 과		
		Li농도 (ppm)	pH	상분리	추출후 Li 농 도 (ppm)	추출율 (%)
HFDMOD	1 간수	14.5	-	g	13.8	4.8
	2 "	14.5	8	g	12.9	11.0
	3 Li세출액	30	-	g	28.3	5.6
	4 "	30	8	g	25.3	15.6
	5 "	330	8	g	330	0
HDBM	1 간수	14.5	-	g	13.6	6.2
	2 "	14.5	10.1	b	9.6	33.7
	3 Li세출액	30	-	g	28.4	5.3
	4 "	30	10.1	b	22.4	25.3
	5 "	330	10.1	g	304	7.8

*, g: good, b: bad

제 2 절 세출액으로부터 탄산리튬의 제조

1. 실험

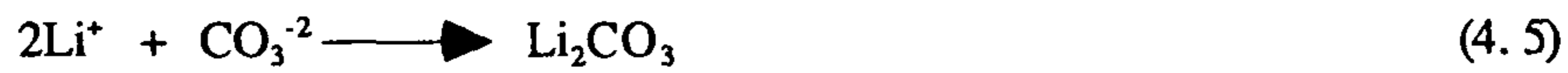
1. 1. 시료

탄산리튬 제조에 사용한 시료는 이온교환법을 통해 얻은 리튬 세출액과 세출

액의 리튬함량이 표 4.5와 같이 너무 적기 때문에 LiCl을 세출액에 첨가하여 리튬 함량을 1000 ppm으로 높인 것등 두가지이다.

1. 2. 제조방법

리튬 세출액으로부터 탄산리튬을 제조하는 과정은 그림 4.4와 같다. 리튬 세출액을 carbonation 시키면, 세출액중의 리튬이온과 carbonate 이온은 다음 식 (4.5)와 같은 반응에 의하여 Li_2CO_3 를 형성한다.



그런데, CO_3^{2-} 이온의 첫번째 해리상수는 다음식 (4.6)과 같으므로

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10.4} \quad (4.6)$$

식 (4.5)와 같은 반응을 일으키기 위해서는 리튬용액의 pH가 10 정도로 되어야 한다. 또한, 세출액중에는 Ca^{+2} , Mg^{+2} 등의 알칼리 토금속 이온들이 상당량 존재하고 있고 이들 또한 CO_3^{2-} 와 carbonation 반응을 일으키므로 Li_2CO_3 제조이전 단계에서 이들 불순물을 제거해 주어야 할 필요가 있다. 따라서, 먼저 Li 세출액에 NaOH를 사용하여 용액의 pH를 12로 조절하고 여기에 Na_2CO_3 포화용액을 과량 첨가하여 용액중의 Ca^{+2} 와 Mg^{+2} 이온을 탄산염 및 수산화물로 침전시켜 제거한다. 다음에 용액을 1/10로 가열농축 시킨후 냉각시켜서 용액중의 불순물과 NO_3^- 이온등을 염의 침전물로 제거시키는데, 이때 용액중의 Li^+ 이온이 탄산염을 석출하지 못하도록 용액의 pH를 3으로 조절한후 가열농축 시키도록 한다. 이와같이 리튬 수용액중 리튬이외의 성분들을 염의 집합체로 침전 제거시킨 후 여액을 NaOH로 pH 10으로 조정한후 Na_2CO_3 를 용액내 Li^+ 의 당량비만큼 첨가시키면 Li_2CO_3 가 침전으로 석출된다. 침전물은 여과후 acetone으로 잘 세척하였다.

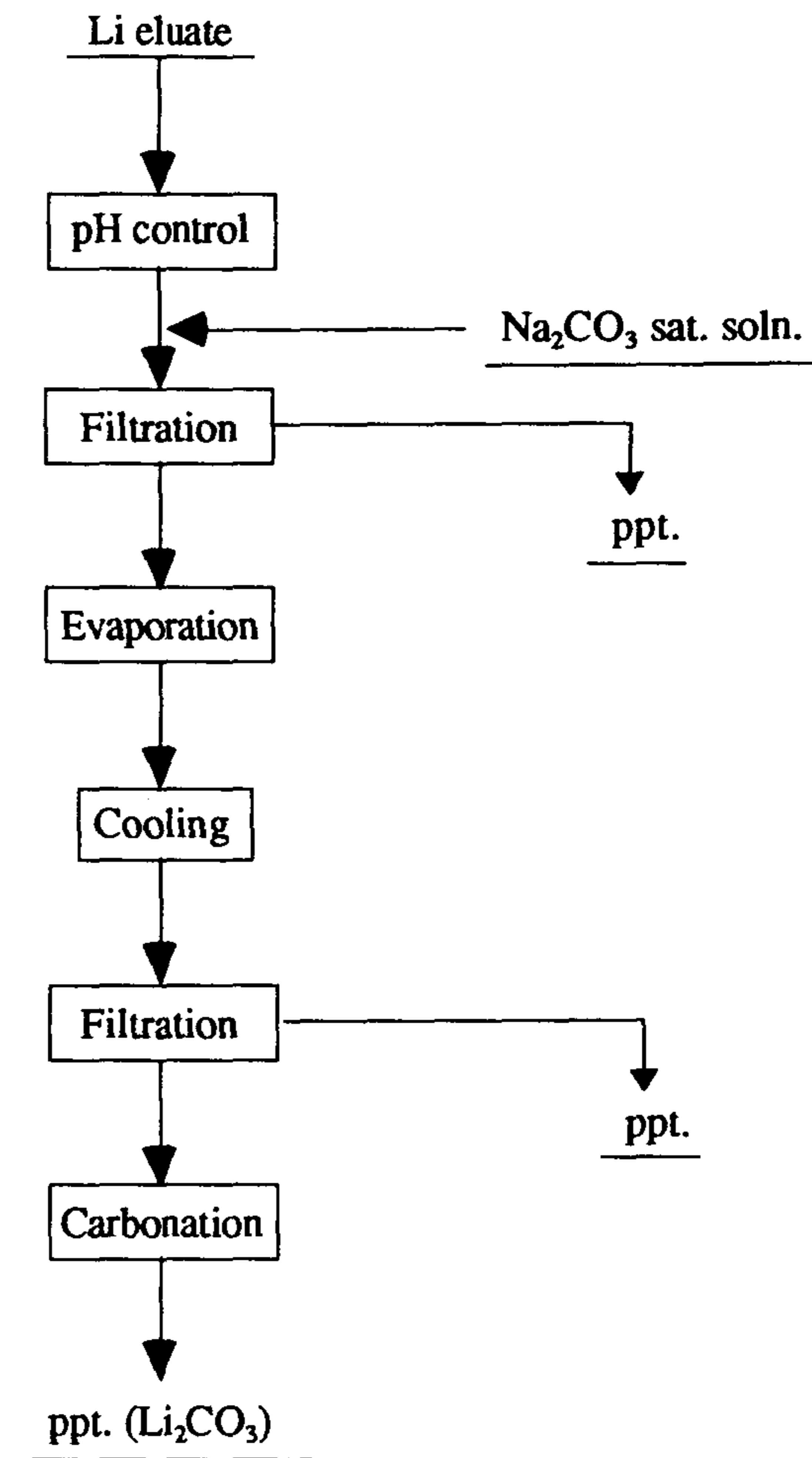


그림 4. 4. 리튬세출액으로부터 탄산리튬 제조공정의 개요도

2. 실험결과 및 고찰

2. 1. 실험결과

탄산리튬 제조를 위하여 리튬세출액 200 ml를 앞의 절차에 의하여 농축 및 반

응시킨 결과 용액중에 Li_2CO_3 침전물이 생겼는데, 그 양은 매우 소량이였다. 리튬 세출액의 Li 평균함량이 30 ppm 이므로 세출액중 전량의 Li가 Li_2CO_3 를 형성시킨다고 하더라도 그 양은 다음식 (4.7)과 같이 0.032 gram

$$30 \text{ ppm} \times 200 \text{ ml} \times \frac{73.8}{13.8} \times 10^{-6} \times 1 \text{ gr/ml} = 0.032 \text{ gr} \quad (4.7)$$

밖에 안 된다. 또, Li_2CO_3 의 물에 대한 용해도가 상온에서 1.54 gr/100 cc 임을 고려하면, 침전물이 소량만 생성된 이유를 알 수 있다.

다음에, 리튬 세출액의 리튬농도를 1000 ppm으로 높여서 세출액 200 ml를 가열농축후 Na_2CO_3 포화용액으로 carbonation 시킨 결과 약 0.8 gr의 침전물을 회수할 수 있었으며, 이를 분석한 결과 Li_2CO_3 로 확인이 되었다. 이상의 결과로부터 간수로부터 리튬회수를 위해서는 리튬세출액중의 리튬농도를 높이는 것이 가장 중요하고, 리튬농도만 높으면 Li_2CO_3 의 제조에는 별다른 어려움이 없을 것으로 사료된다.

2. 2. 분석

2. 2. 1. 정성분석

리튬 세출액을 carbonation 시켜 얻은 침전물을 X-선 회절분석법에 의하여 정성 분석한 결과 Li_2CO_3 로 판명되었다. X선 회절곡선은 그림 4. 5 와 같다. 또 그림 4.4 에서 첫번째 침전물은 CaCO_3 및 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ 였고, 두번째 침전물은 CaCO_3 와 다른 화합물의 혼합물로 나타났다.

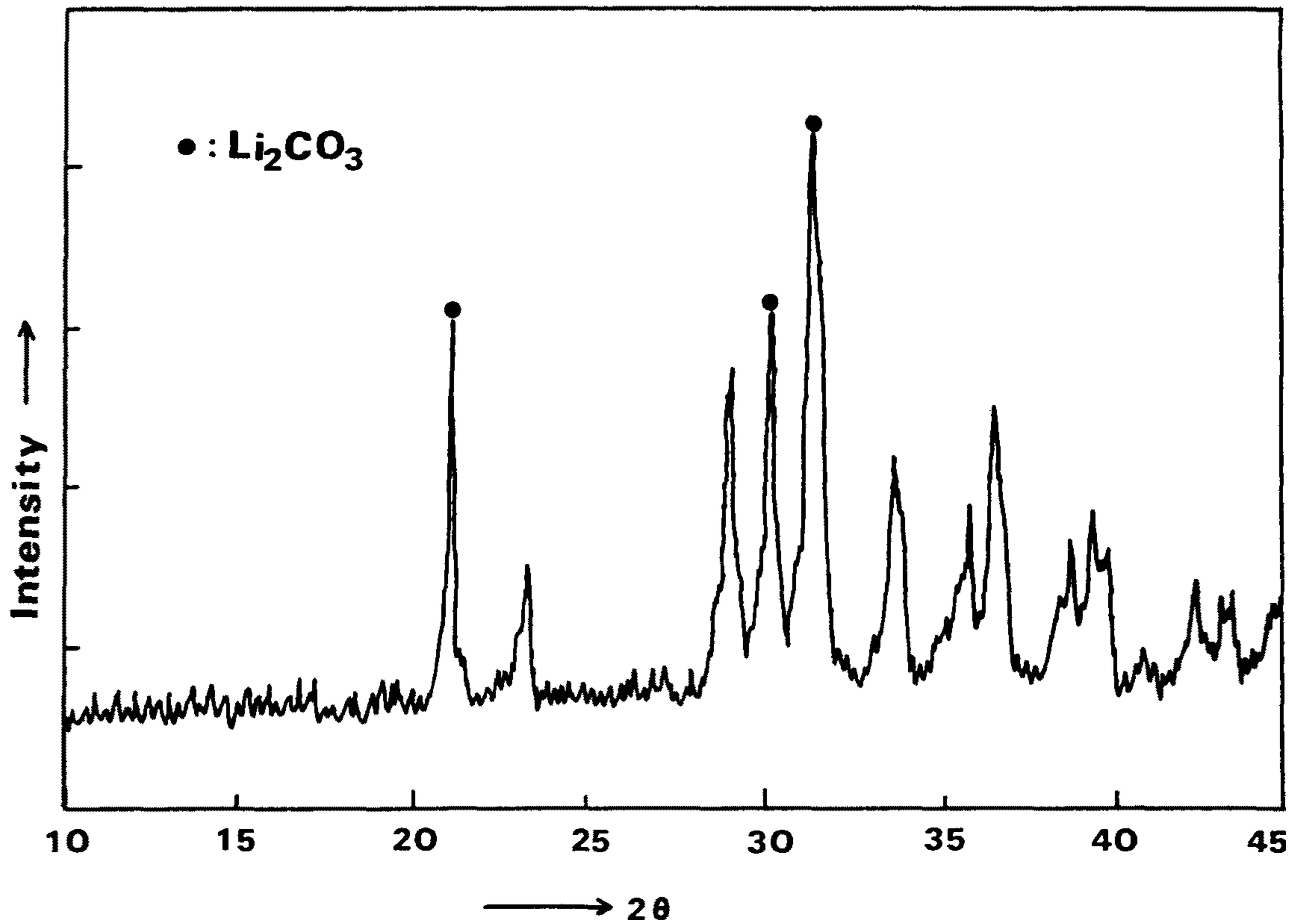


그림 4. 5 리튬세출액의 탄산화반응에 의해 얻은 Li_2CO_3 의 X선 회절곡선

2. 2. 2. 정량분석

Li_2CO_3 침전물을 0.1 gr 취하여 물 100 cc에 용해하여 Atomic Absorption Spectroscopy 법에 의하여 Li 성분을 분석한 결과 제조된 Li_2CO_3 의 순도는 82.3% 이다.

제 5 장 종합검토

해수로부터 리튬과 붕소를 회수하기 위한 일련의 실험들을 통해서 간수에서 boric acid와 탄산리튬을 제조하기까지 그림 5.1 과 같은 공정 확립을 할 수 있었다. 이들 공정 중에서 가장 중요한 공정은 이온 교환 공정으로서 붕소의 경우에는 Amberlite IRA-743 이라는 수지를 사용하여 별 어려움이 없으나, 리튬의 경우에는 리튬이 다른 양이온들에 비해 원자 반경이 작은 까닭에 일반 유기계 양이온 수지로는 사용이 곤란하여 SnSbA 라는 무기계 수지를 합성하여 사용하였다. 이 수지는 리튬에 대한 선택흡착성은 좋지만 수지의 흡착 용량이 작아서 리튬의 회수율이 낮다는 문제점이 대두되었다. 향후에는 SnSbA의 특성을 충분히 살리기 위하여 SnSbA 합성방법에 대한 연구를 수행할 필요가 있다.

또한 2차년도 연구에서는 boric acid 와 탄산리튬의 순도를 높이는 것과 경제성 검토가 안 되었는데 이는 3차년도에 실험장치를 scale-up하여 연구를 수행하고자 한다. 그리고 간수에서 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수 폐액에는 표 4.7 과 같이 마그네슘이 많이 존재하는 데 이의 회수에 대해서도 연구 검토되어야 할 것으로 사료된다.

표 5. 1 간수 및 붕소와 리튬을 회수한 후 간수여액 중의 Mg과 Ca의 함량

시료	성 분 (%)	
	Mg	Ca
간수	5.11	1.48
B 회수 후 간수	5.06	1.45
Li 회수 후 간수	5.05	1.44

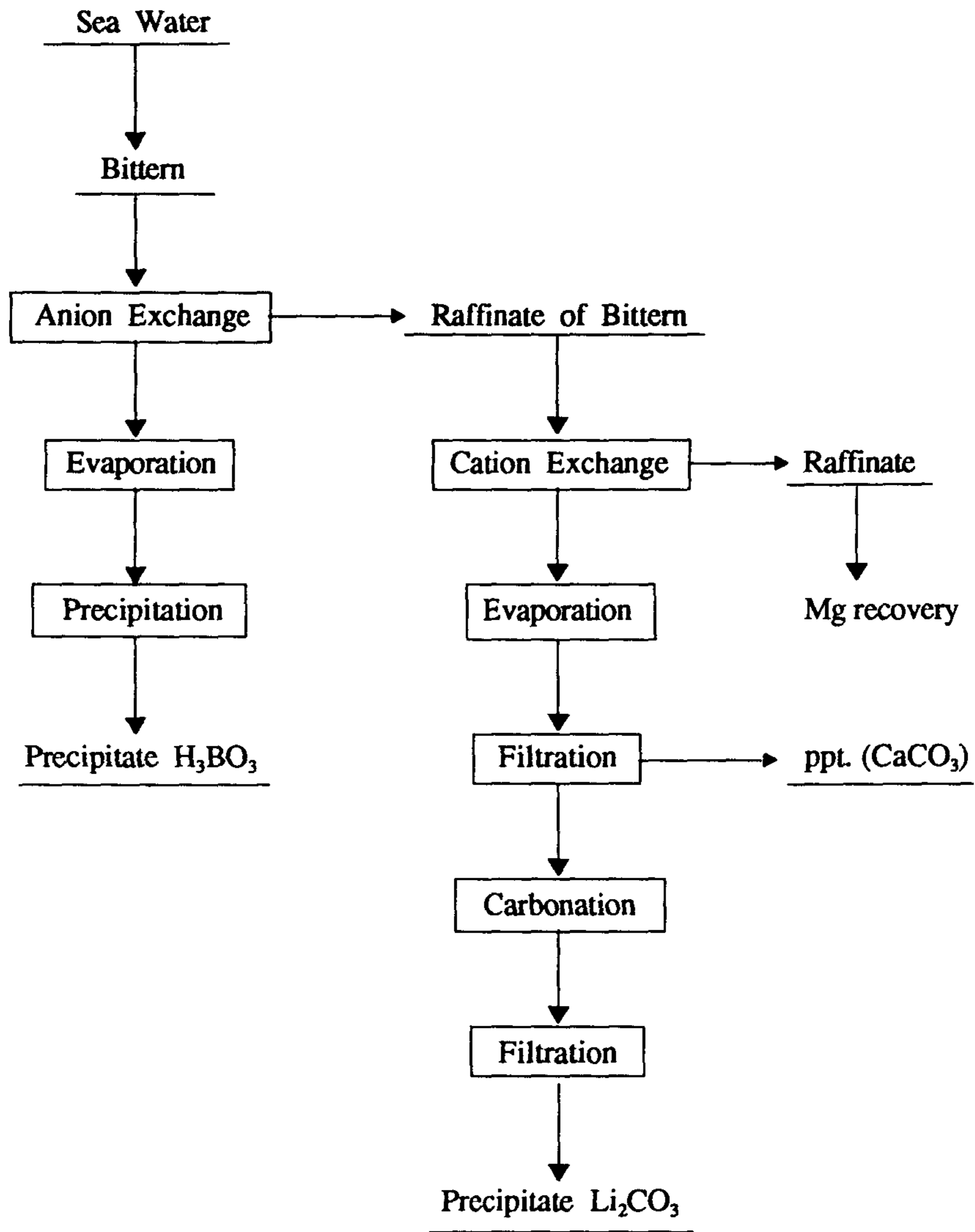


그림 5. 1 간수로부터 boric acid와 탄산리튬을 제조하기 위한 공정 개요도

제 6 장 제 2차 년도 결론

본 연구는 한·불 공동연구로서 해수에서 리튬과 붕소의 회수를 위한 최적 공정의 개발을 목표로 양측이 제 1차년도에는 문헌 조사와 기초 실험을 수행하였고, 본 2차년도에서는 주로 이온교환법을 이용하여 간수로부터 리튬과 붕소를 분리 농축하며 아울러 용매추출법에 의한 분리 농축에 대해서도 기초 실험을 수행하였다. 또한 분리 농축된 리튬과 붕소의 농축액으로 리튬과 붕소 화합물을 제조함으로써 해수로부터 리튬과 붕소의 최종 산물 제조까지 일련의 공정을 확립하는 것을 목표로 연구를 수행하여 해수 또는 간수로부터 붕소 화합물 boric acid 와 리튬 화합물 탄산리튬을 제조하기 까지의 공정을 확립할 수 있었다. 2차년도의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 붕소를 회수하기 위한 cycle test 결과, 붕소 흡착과 세출시 1 cycle은 수지 부피 20 ml 의 경우 간수 1800 ml 통액, 수세, 10% 황산 130 ml 세출, 수세, 4% NH_4OH 재생, 수세의 일련의 단계로서 유속 0.16 ml/min/ml of resin 에서 수지 1ml 당 3 mg 의 붕소가 흡착되었으며 수지의 안정성도 양호하였다.
2. Cycle test 결과 간수 중 70ppm 존재하던 붕소가 세출액 중에서는 약 400ppm 으로 6배의 분리 농축 효과가 있었으며, 분리농축 과정에서 붕소의 회수율은 약 38%였다.
3. 이온교환법에 의한 붕소세출액을 1/10 부피로 가열농축 및 냉각시킨 결과

용액의 산도가 증가하여 침전이 석출되었는데, 이것은 X-선 회절법과 중화 적정에 의한 정성 및 정량분석 결과 순도 98%의 boric Acid로 판명되었다. 세출액 2000 ml에서 약 1.1 gr의 boric acid가 얻어졌다.

4. 붕소를 회수하고 난 간수에서 리튬함량은 거의 변하지 않았으며 이 간수여액에서 합성한 무기이온수지 Tin Antimonate를 사용하여 리튬을 회수하기 위한 cycle test 결과, 수지부피 80 ml의 경우 1 cycle은 간수 2000 ml 통액, 수세, 1 N 질산 200 ml 세출, 수세의 일련의 단계로서 유속 0.083 ml/min/ml of resin에서 수지 1 ml당 0.12 mg의 리튬이 흡착되었다.
5. 위의 cycle test 결과 간수중 14.5 ppm 존재하던 리튬이 세출액중에서는 30 ppm 으로서 2배의 농축효과가 있었으며, 분리농축 과정에서 리튬의 회수율은 약 20%였다.
6. 이온교환법에 의한 리튬세출액에서 일부분 함께 흡착, 세출된 칼슘과 마그네슘을 침전으로 제거시키고 난 여과액을 pH 조정과 1/10 가열농축 및 탄산나트륨을 일정량 첨가하여 carbonation 시킨 결과 탄산리튬(Li_2CO_3) 침전을 얻을 수 있었다. 이것을 원자흡광분석법에 의해 분석한 결과 순도 82%로 확인되었다.

References

1. Steinberg, M. and Dang, V.D., "Preliminary Design and Analysis of A Process for the Extraction of Lithium from Seawater", *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, pp.79~88.
2. 加藤俊作, 藤井綾子, 宮井良孝, 坂根幸治, 尾方 昇, "海水中の 微量有用成分の 分析", *日本海水學會誌*, 1983, Vol. 36, No. 5, pp.310~323.
3. Grothe, H., Savelsberg, W.Z., *Analyst Chem.*, 1937, Vol.110, pp.81.
4. Dobbins, J.T., Sanders, J.P., *J.Am. Chem. Soc.*, 1932, Vol.54, pp.178~
5. Goodenough, R.D. and Stenga, V.A., "Recovery of Lithium from Aluminate Complex", 1961 Patent No.2, 980, 497.
6. Pelly, I., "Recovery of Lithium from Dead Sea Brines", *J. appl. Chem. Biotechnol.*, 1978, Vol.28, pp.469~74.
7. T. Kitamura, H. Wada et. al., "Extraction of Lithium from Brine and Bittern(1)", *Sikoku Kogyo Gizyutu Sikensyo Hokoku*, 1980, Vol.12, No.1, pp.1~5.
8. Grimshaw, R.W. & Hartland, C.E., "Ion exchange: Introduction to theory and practice", *The Chemical Society (Monographs for Teachers Mo.29)*, 1975, Chapter 3.
9. Nernst, W., *Z. Physik. Chem.*, Vol.8, pp.110(1981).
10. Everest, D.A. and Popiel, W.J., "Ion-Exchange Studies of Solution of Borates", *J. Chem. Soc. London*, 1956, pp.3183~9.
11. Kunin, R. and Preuss A., "Characterization of a Boron Specific Ion Exchange Resin", *I & EC Product Res. and Dev.*, 1964, Vol.3(4), pp.304~6.
12. Mehlretter, C.L.; Weakley, F.B., Wilham, C.A., "Boron-Selective Ion Exchange

- Resins Containing d-Glucity Amino Radicals", I & EC Product Res. and Dev., 1967, Vol.6(3), pp.145~7.
13. Rohm and Haas Co., "Technical Bulletin, Amberlite IRA-743", December 1980.
 14. Steiberg, M. and Dang V.D., "Preliminary Design and Analysis of a Process for the Extraction of Lithium from Seawater", Geological Survey Prof. paper, 1976, Vol.1005, pp.79~88.
 15. Abe, M. and Chitrakar, R., "Synthetic Inorganic Ion-Exchanger materials XLV, Recovery of Lithium from Seawater Cation Exchange", Hydrometallurgy, 1987, Vol.19, pp.117~28.
 16. Abe, M.; Chitrakan, R.; Hayashi K. "Selective Separation of Lithium from Seawater and Hydrothermal Water by Titanium (IV) or Tin (IV) Antimonate Cation exchanger", Chem. Sep. Dev. Sel. Prep. In. Conf.
 17. Koyanaka, Y.; Yasuda, Y., "Concentration of Lithium in Seawater by Ion Retardion Resin", 1977, Vol.18(9), pp.523~6.
 18. Uesugi, K. and Murakami, T., "Spectrophotometric Determination of Lithium in Seawater using Thorin", Japan Anal. 2966, Vol.15, pp.483~7.
 19. Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., "Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent", Separation Sci. and Tech. 1986, Vol.21(8), pp.755~66.
 20. Schultze, L.E. and Baner, I.J., "Sorption of Lithium from Geothermal Brine by Pelletized Mixed Al-Li Hydrous Oxides", BuMines OFR 94~85, 1985, pp.15.
 21. 金鍾和, 박사학위논문, 일본 오오사카대학, 1990, 4.
 22. Dyrssen, D., Uppstrom, L., Zagen, M., "A Study of the Extraction of Boric Acid with 2,2-diethylpropanediol-1,3 and 2-ethylhexanediol-1,3 in Chloroform", Analytica Chimica Acta, 1969, Vol.46, pp.55~61.

23. Egneus, B. and Uppstrom, L., "Extraction of Boric Acid with Aliphatic 1,3-Diols and other Chelating Agents", *Analytica Chimica Acta*, 1973, Vol.66, pp.211~229.
24. Vlacil, F. and Drbal, K., "Extraction of Boron as its complex with 2,3-naphthalenediol", *Collection Czechoslov. Chem. commun*, 1976, Vol.41, pp.1169~76.
25. Grinstead, R.R. and Creek, W., "Selective Extraction of Boron from Aqueous Solutions", U.S. Patent No.3424563, Jan., 1969.
26. Schiappa, C.A., Place, J. et. al., "Extraction of Boron from Brines Having a pH of Less Than About 1.7 Using b-Aliphatic Diols", U.S. Patent No. 3493349, Feb., 1970.
27. Garrett, D.E., Weck, F.J. et. al., "Boron Extractants", U.S. Patent No. 3111383, Nov., 1963.
28. Gabra, g.g. and Torma, A.E., "Lithium Chloride Extraction by n-Butanol", *Hydrometallurgy*, 1978, Vol.3, pp.23~33.
29. Seeley, F.G. and Baldwin, W.H., "Extraction of Lithium from Neutral Salt Solutions with Fluorinated b-Diketones", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, Vol.38, pp.1049~52.
30. Dang. V.D. and Steinberg, M., "Preliminary design and analysis of Recovery of Lithium from Brine with the Use of a Selective Extractant", *Energy*, Vol.3, pp.325~36.
31. Rohm & Haas Co., "Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide".
32. Dow Chemical Co., "A Laboratory Manual on Ion Exchange", 1971.
33. 한국동력자원연구소, 보고서 "해수로부터 리튬과 붕소의 회수(I)", 1989.

부록

(한·불 공동연구개발에 관한 참고자료
- 프랑스 MDPA사 2차년도 연구결과)

COOPERATION AGREEMENT

Between the undersigned :

- M.D.P.A.-Ingénierie S.A., a French company with principal office at 11, avenue d'Altkirch, 68100 Mulhouse, France, represented by Mr Michel BODU, Chairman.

PARTY OF THE FIRST PART

and

- KOREA INSTITUTE OF ENERGY AND RESSOURCES (K.I.E.R.), a Korean State research organization with principal office at P.O. Box 339, Daejeon, Chungnam, Korea, represented by Mr GI-DONG, KIM, President.

PARTY OF THE SECOND PART.

WITNESSETH :

- 1) WHEREAS K.I.E.R. intends to develop processes for the recovery of Mg, Li and B from bitterns available in Korea.
- 2) WHEREAS K.I.E.R.'s research experiences for the past five years may be applicable to this research as well as K.I.E.R.'s laboratory facilities.
- 3) WHEREAS K.I.E.R. is willing to start with research on a laboratory scale.
- 4) WHEREAS M.D.P.A.-Ingénierie is already conversant with the study of Na, K, Mg, Cl, SO₄, Br systems either in ores or brines through its previous laboratory research.
- 5) WHEREAS M.D.P.A.-Ingénierie has an unquestionable experience in the field of solar evaporation processes of natural brines with recovery of various products.
- 6) WHEREAS M.D.P.A.-Ingénierie is interested in the opportunity to increase its knowledge especially as regards to the recovery of Mg, Li and B from bitterns resulting from the production of common salt.

Now therefore, it has been stated and agreed as follows :

Article 1 - Purpose of the Agreement

The purpose of this Agreement is as follows :

- to define the terms of cooperation between M.D.P.A.-Ingénierie and K.I.E.R. for research and possible development work bearing on the recovery of Mg, Li and B from bitterns available in Korea ;

- to define the terms under which the results accruing from such cooperation shall be allocated and exploited.

Article 2 - Technical field

The technical field of this Agreement covers any process for the recovery of Mg, Li and B from bitterns available in Korea.

Article 3 - Nature of the cooperation

During the term of this Agreement, K.I.E.R. agrees that it shall not cooperate with any third parties in the performance of any research or development work relating to all or part of the technical field covered by this Agreement, except with the prior authorisation of M.D.P.A.-ingénierie.

Article 4 - Term

This Cooperation Agreement shall cover a three years programme as from the date it comes into force. Any further extension thereof must be the subject of a supplemental agreement. Nevertheless this Cooperation Agreement may be terminated upon completion of the first phase should both parties reach the conclusion that it is not worth to carry on the research.

Article 5 - Technical programme - Allocation of tasks

The research programme is spread out over three years and will be carried out in two phases as follows.

The first phase will be devoted mainly

- to the inventory of all available data on existing know-how for the recovery of Mg, Li and B from the bitterns.
- and then, to the preparation of a specific scope of work for the research.

It is planned to have this first phase completed within one year.

The second phase will concern the implementation of the research programme itself as determined at the end of the first phase, including the development of a pilot plant.

The time for completion of this second phase is expected to be two years.

The detailed scope of work and the allocation of tasks will be agreed later on by the parties as far as the work progress and particularly at the end of the first phase.

During carrying out of technical programme, M.D.P.A.-ingénierie and K.I.E.R. will have to meet at least twice a year for examination of the progress of the work and of the corresponding amount of each party expenses.

Article 6 - Budget - Financing

M.D.P.A.-Ingénierie is willing to assign to this research programme a sum of five hundred thousand french francs (500,000 FF) per year during three years, i.e. all together about 1.5 man/month chief engineer, 3 man/month senior engineer and 6 man/month senior technician. It is understood that the financing of M.D.P.A.-Ingénierie research programme shall be secured by a subsidy granted by the French organization A.F.M.E. The amount of this subsidy shall be fifty per cent (50 %) of M.D.P.A.-Ingénierie expenses.

K.I.E.R. is willing to assign to this research programme a sum equivalent to five hundred thousand french francs (500,000 FF) per year during three years and a supplementary sum equivalent to five hundred thousand french francs (500,000 FF) during the third year devoted to the erection of a pilot plant in Korea. In addition :

- K.I.E.R. shall make available to M.D.P.A.-Ingénierie prepaid air passenger tickets (business class) for travels between France and Korea and in Korea for M.D.P.A.-Ingénierie staff involved in the performance of the research programme.
- K.I.E.R. shall provide for the hotel (international standard), meals and local transportation for M.D.P.A.-Ingénierie staff involved in the performance of the research programme during its stay in Korea.

Article 7 - Confidentiality

K.I.E.R. agrees that it shall not disclose or communicate to any third party the information and know-how received from M.D.P.A.-Ingénierie, and/or the results obtained during or upon termination of the work carried out within the scope of Article 5 of this Agreement. However, this confidentiality obligation shall not constitute an obstacle to the filing of patent applications, as provided for under Article 8 hereunder.

The secrecy commitment herein provided for shall not apply to the information, know-how and results which :

- are or shall become part of the public domain, without violating the terms of this Agreement,
- were in possession of K.I.E.R.,
- should be communicated to K.I.E.R. by a third party, who should not be bound to M.D.P.A.-Ingénierie by any commitment in this respect.

This confidentiality obligation shall cover a ten-year period as from expiry of the Cooperation Agreement provided for under Article 4 hereof.

Article 8 - Title to the results obtained

8.1 Each of the parties shall continue to retain title to the rights and know-how it owned prior to execution of this Agreement. It shall continue to be free to dispose thereof as it may deem fit inasmuch as it shall not act in violation of the provisions and the intent of this Agreement and, in particular, article 9.3. hereof.

8.2 All the results obtained by the parties during or upon termination of the work carried out within the scope of Article 5 hereof shall be the common property of the parties. Consequently, the parties shall determine by mutual consent whether patent applications claiming the results obtained need to be filed.

Should the decision be taken by mutual consent, such filings shall be effected as follows :

- the texts and the diagrams of the patent applications shall be drawn up by mutual agreement and the name of the inventor or inventors shall be stated in the notice inasmuch as such statement be compatible with the laws of the country concerned.
- the filing of the applications, the procedures for obtaining the patents and keeping the patents in validity shall be made jointly in the names of the two parties and expenses relating thereto shall be split up as follows :
 - . 50 per cent shall be borne by K.I.E.R.,
 - . 50 per cent shall be borne by M.D.P.A.-Ingénierie.

Should any either of the parties dispute the advisability, obtaining or maintaining the validity of one or more patents, it shall advise the other party thereof in due time and must nevertheless provide said party with all necessary assistance to enable it to proceed with the corresponding formalities, in its own name and expense. However, in such cases, the party having expressed disapproval or waived its rights in respect of the above, shall benefit from the rights of use granted under the terms of Article 9, and shall avail itself thereof on its own behalf and on behalf of its affiliated companies as defined under Article 11, to the exclusion of any licensing rights in favour of any third party and any right to the royalties received in this connection.

8.3 Patent applications filed subsequent to expiration of this Agreement but resulting from work effected within the scope of Article 5 prior to expiration of this Agreement must be filed, followed upon and implemented in accordance with the provisions of article 8.2 above.

Article 9 - Exploitation of results

9.1 The results obtained hereunder may be freely exploited by either party on its own behalf.

9.2 The grant of any license to any third party must be decided by common agreement between M.D.P.A.-Ingénierie and K.I.E.R.. If both parties should agree to grant a license to a third party, they shall determine by mutual consent the terms under which license shall be granted, and the royalties received shall be split up as follows :

- . 50 per cent for K.I.E.R.,
- . 50 per cent for M.D.P.A.-Ingénierie.

9.3 Nevertheless, M.D.P.A.-Ingénierie shall be totally free to grant any license, and to keep for its own the relevant royalties, to the following potential clients which have already been identified by M.D.P.A.-Ingénierie prior to the signature of this Cooperation Agreement :

- Bolivian Government (Salar UYUNI)
- "Petrobrisa" (Brazilian evaporite deposits)
- "Société de Développement des Industries Chimiques du Suc" (Tunisia).

9.4 Insofar as the exploitation of the results provided for under articles 9.1, 9.2, 9.3 should require use of the rights and know-how belonging to one of the parties prior to execution of this Agreement, said party agrees that it shall not refuse to grant a license thereof to the other party, (and/or to its affiliated companies) under the terms applicable to the most favoured license.

Article 10 - Insurance

In accordance with the rules of ordinary law, each of the parties shall be liable for any property damage of any nature caused to the other party, which should be the result of any accident occurring in connection with the performance of this Agreement.

In regard to any damage cause to the third party, each of the parties shall assume liability for the acts of its employees, except if the latter, at the time of occurrence of the damage should be under the orders of the management of the other party.

Each of the parties shall assume as a personal matter the liabilities hereinabove defined agrees to take out appropriate insurance coverage for its employees against any occupational accident and sickness under terms at least equal to those provided for under French law.

Article 11 - Assignment of rights and obligations

M.D.P.A.-Ingénierie shall be free to assign all or part of its rights and obligations provided for under Article 9 in favour of any affiliated company.

Article 12 - Litigation

Any dispute arising from the interpretation or the execution of this Agreement and its additional clauses which should fail to be settled by mutual agreement shall be submitted to arbitration under the Rules of Conciliation and Arbitration of the International Chamber of Commerce, by one or more arbitrators chosen according to such Rules, except if the parties should at the time agree to submit the matter to another jurisdictional authority.

The place of arbitration shall be Geneva.

Article 13 - Coming into force

This Cooperation Agreement shall come into force as soon as the following conditions are satisfied :

- signature of the Cooperation Agreement by both parties ;
- grant of the subsidy to M.D.P.A.-Ingénierie as mentioned under Article 6 ;

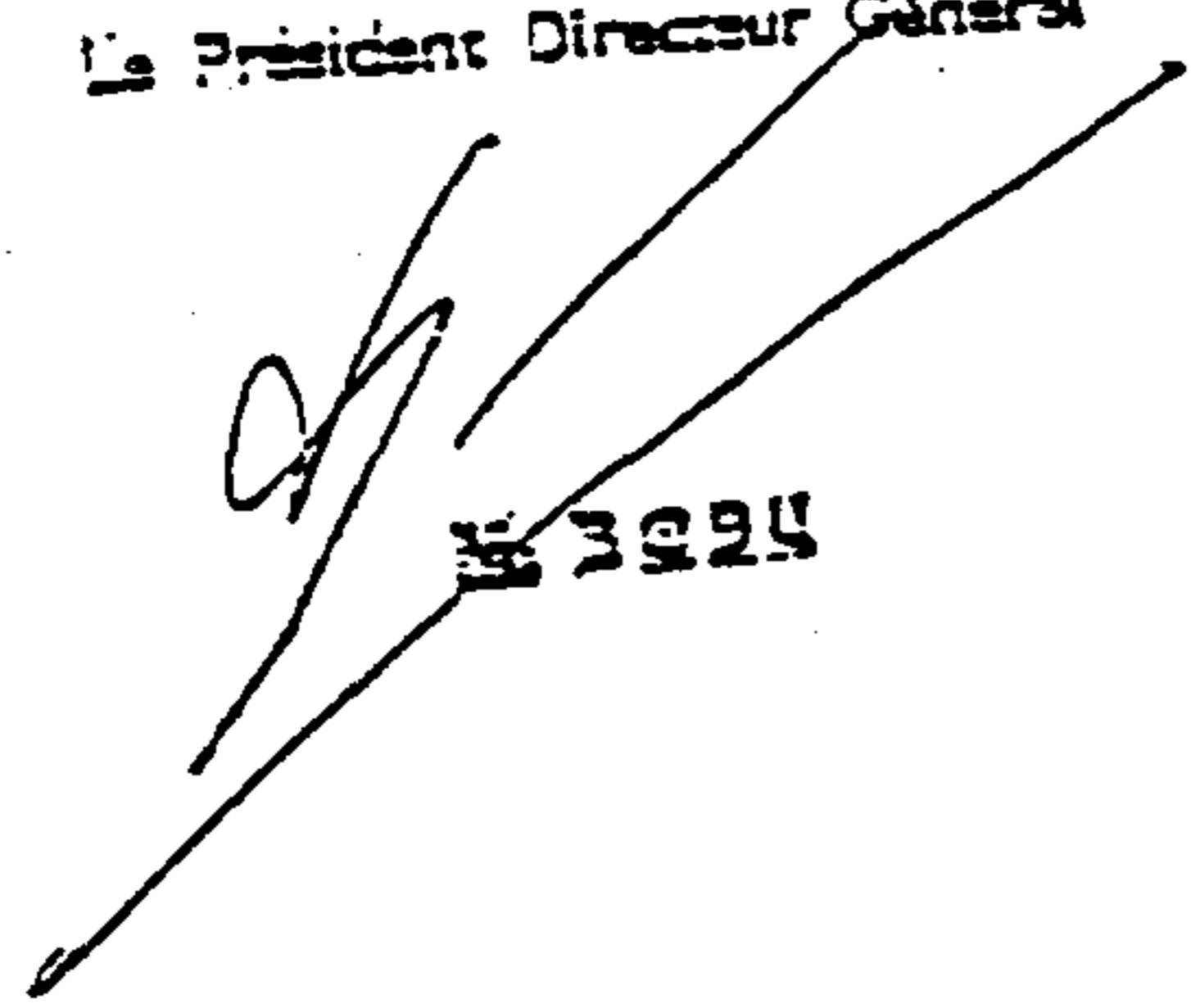
- grant of the necessary budget to K.I.E.R. by Korean Authorities.

Should the subsidy granted to M.D.P.A.-ingénierie to be cut off, M.D.P.A.-ingénierie will be then entitled to terminate this Cooperation Agreement at any time.

Made in Paris,
on the 25th 1987

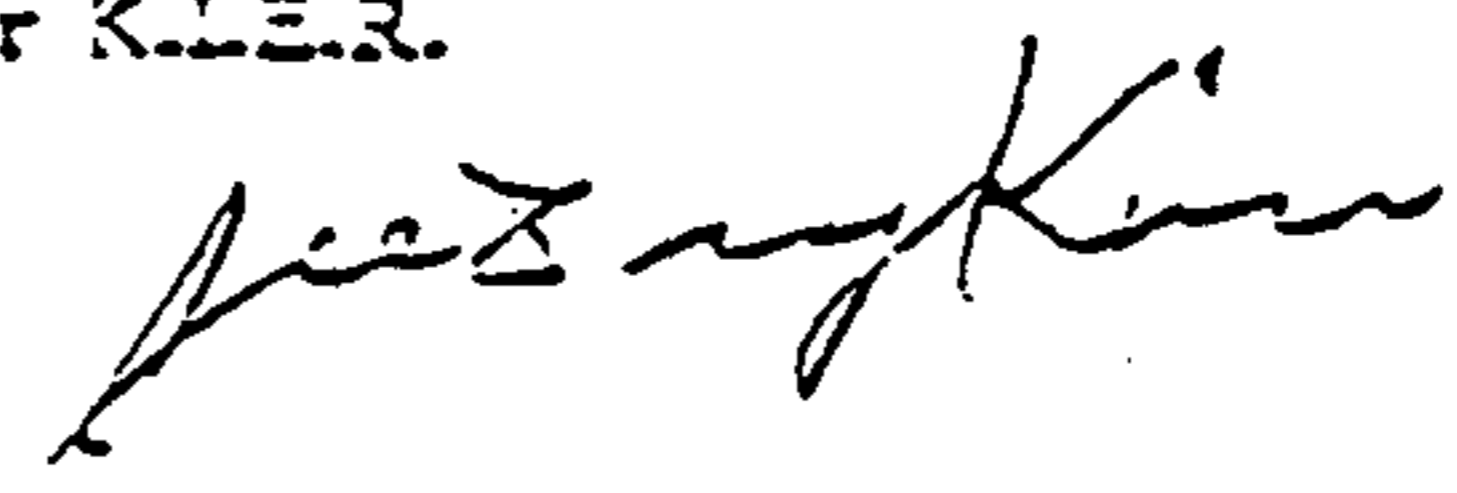
For M.D.P.A.-ingénierie

Le Président Directeur Général



15 3924

For K.I.E.R.





EXTRACTION OF BORON, LITHIUM AND MAGNESIUM FROM BRINES

State of the research works at October 30, 1989

Summary

The research works done until now were only devoted to the extraction of boron from brines.

The methods retained by MDPA-I for boron extraction are recalled hereafter.

A first series of tests carried out with ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743 has allowed to estimate its boron-capacity at 2.0-2.25 grams boron/liter when operating at a flow rate of 15 liters/hour for one liter resin, and at 2.5-2.7 grams boron/liter when operating at a flow rate of 7.5 liters/hour for one liter resin ; during some tests, extraction rates as high as 100 % were reached, whereas others had attained concentration rates close to 10. The future tests will be aimed at confirming these results and to try the recycling of the reactants.

A second series of tests has been devoted to the investigation of the extraction possibilities of boron by means of organic solvents, after chelating the borate ion by alcohols ; positive tests have been performed by operating with cyclohexanol (25 % of the boron was extracted), with 2 ethyl-1,3-hexanediol (75 % of boron extracted), with 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol (49 % of boron extracted), with 1,2-octanediol (26 % of boron extracted), and with 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol (29 % of boron extracted) ; petroleum ether, toluene and decanol were used as solvents, alone or mixed together. Other tests were devoted to preparation of complexing agents which are not available in the catalogues of fine chemicals.

Other complexing agents will be tried in the future tests, as well as the improvements of test conditions and the recycling of the reactents.

./.

Zu/MC



SUMMARY

1. Tests realized with the ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743
 - 1.1. Theoretical action of AMBERLITE IRA-743 resin
 - 1.2. Operating process retained for the tests
 - 1.3. Results of a first series of tests
 - 1.4. Conclusions about these first tests of boron extraction from brines
 - 1.5. Extrapolation of the laboratory tests to the industrial case

2. Tests executed for boron extraction by organic products
 - 2.1. Results of the preliminary tests with monoalcohols
 - 2.2. Results of the preliminary tests with polyalcohols
 - 2.3. Summary of the positive results obtained by preliminary tests
 - 2.4. Extrapolation of boron extraction method to the industrial case

3. Preparation of organic chelating agents
 - 3.1. Preparations involving a bromination reaction
 - 3.11. Preparation of 4-nonyl-6-bromomethylolphenol
 - 3.12. Preparation of 4-phenyl-6-bromomethylolphenol
 - 3.13. Preparation of 4-t-butyl-6-bromomethylolphenol
 - 3.2. Preparations involving an alkylation reaction
 - 3.21. Preparation of 2,4-di t butyl-6-methylolphenol
 - 3.22. Preparation of 2-ethyl-4-phenyl-6-methylolphenol
 - 3.23. Preparation of 2-chloro-4-cyclohexyl-6-methylolphenol
 - 3.24. Preparation of 2,4-dinonyl-6(methylol or hydroxethyl)phenol
 - 3.25. Preparation of 2,4-di t amyl-6-methylolphenol
 - 3.3. Conclusions about the preparation of boron extractants

4. General conclusions about these first boron-extraction tests

Annexe 1 : Schematic representation of used experimental devices

Annexe 2 : Solubility data of the system $H_3BO_3 - H_2SO_4 - H_2O$.

Following the bibliographical study executed during the year 1988, the experimental study was started by the boron extraction tests ; these were devoted to the two following methods :

- boron extraction by means of ion exchanging resin, using the ROHM and HAAS AMBERLITE IRA-743 resin ;
- boric acid extraction by organic solvents, after chelation of borate ion by polyalcohols.

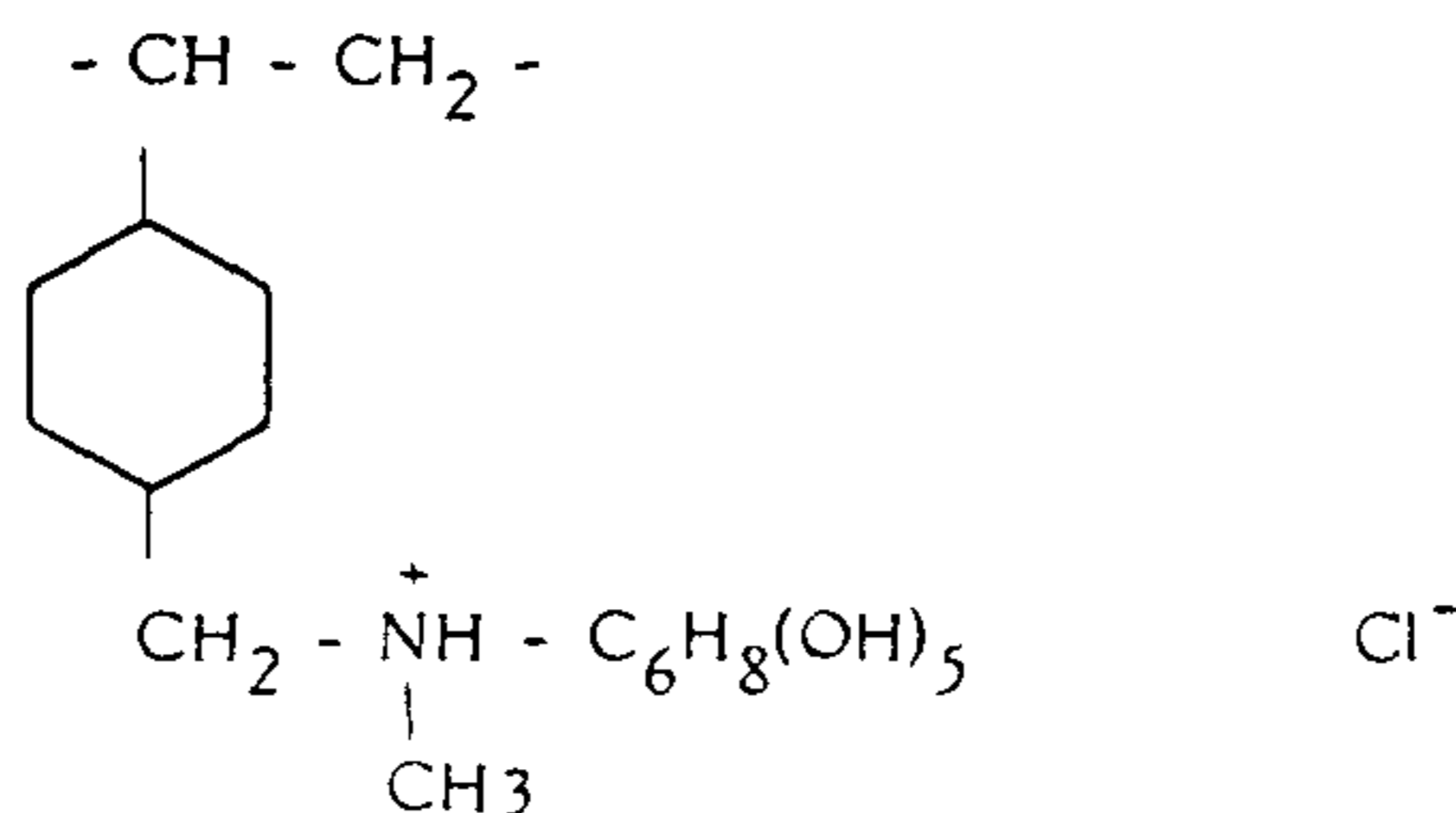
1. Tests carried out with ion exchanging resin AMBERLITE IRA-743

1.1. Theoretical action of AMBERLITE IRA-743 resin

The ion-exchanging resin is described in three papers :

- the US patent 2813838 (Feb. 7, 1955) by W.R. LYMAN and A.F. PREUSS, ROHM and HAAS Co : "Boron adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids" ;
- the publication of R. KUNIN and A.F. PREUSS in I.&E.C. Product Research and Development 3, 1964, 304-306 : "Characterization of a boron specific ion exchange resin" ;
- the technical bulletin IE-153-68/76/79, december 1980, of ROHM and HAAS Company : "Technical bulletin fluid process chemicals : AMBERLITE IRA-743".

The formulation of the resin takes advantage of the affinity between borate ions and polyalcohols, by settling N-methylglucamin radicals on a styrene-divinylbenzene copolymer :



physical and chemical characteristics

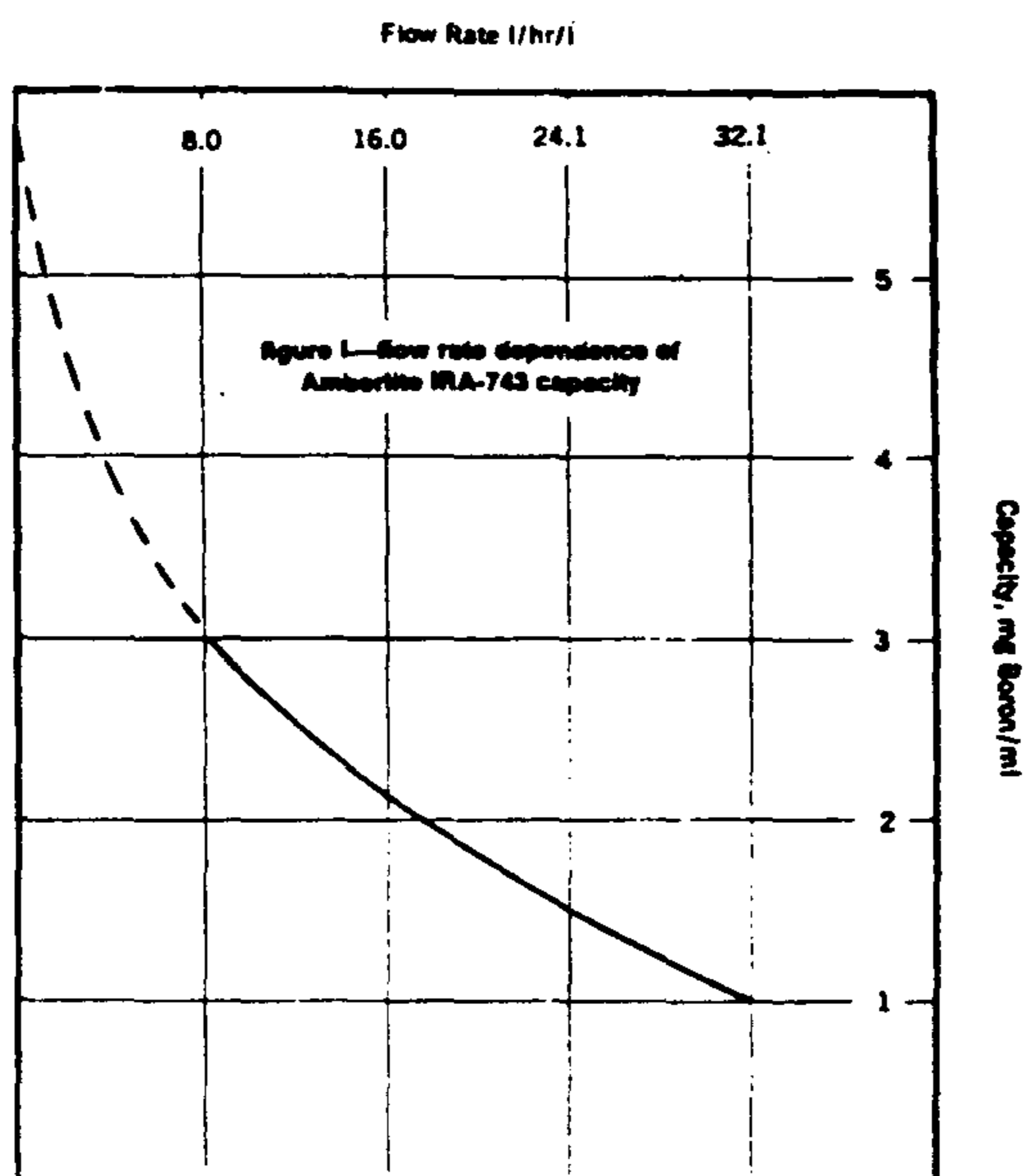
Amberlite IRA-743 is supplied as fully hydrated spherical particles. The following typical properties further describe Amberlite IRA-743.

Moisture Content, %	58*
Apparent Density, lbs/ft ³	40 to 45 (640 to 720 g/l)
Theoretical Boron Capacity, mg Boron/ml	5.7
lbs Boron/ft ³	0.36
Operating Boron Capacity	Rate Dependent (See Figure 1 page 4)

*approximate

table 1—batch adsorption of boric acid from various solutions by Amberlite IRA-743

solution	pH	solution concentration	
		original Boron, ppm	final Boron, ppm
5% H ₂ SO ₄		10.5	3.1
10% H ₂ SO ₄		10.8	3.2
4% HCl		10.7	2.9
0.2 M NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	4.6	10.8	1.9
0.2 M Na ₂ HPO ₄	8.7	10.4	0.5
10% Mannitol		8.1	0.8
1 g U/l added as UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	3.1	10.2	2.6
4% NaOH		10.4	0.6
4% NH ₄ OH		11.3	1.5
500 ppm CaCl ₂ (calc'd. as CaCO ₃)	6.4	10.9	0.0
Deionized Water		10.7	0.1





The characteristics of the resin, its adsorption capacities in various solutions and the dependence between capacity and flow rate are indicated on page 4.

1.2. Operating procedure selected for the tests

A column containing 20 cm³ resin (14 g) is prepared and held at 25 °C which is the stability temperature of the Korean brine (at lower temperatures one or more salts crystallize).

The theoretical capacity of the resin, depending on the flow rate of brine, should be :

80 milligrams boron for 70 cm³/h of brine

60 milligrams boron for 160 cm³/h of brine

40 milligrams boron for 320 cm³/h of brine

20 milligrams boron for 640 cm³/h of brine

Our tests have started at a flow rate of 300 cm³/h of brine, what should lead to a capacity of about 40 mg boron on the 20 cm³ resin ; after this, the tests have been done at a flow rate of 150 cm³/h of brine for which the capacity of the 20 cm³ resin should be about 60 mg boron.

The stripping of boron has been made in acid, 10 % sulfuric or 4 % chlorhydric media. The excess sulphate or chloride has been eliminated by regenerating the resin by a 8 % ammonia solution.

Analyses have been done on the brine after treatment by the resin as well as on the solution obtained after stripping. Analyses of boron content were done by the normalized AFNOR method, reference T 90-041, by colorimetric titration with azomethine H.

The scheme of the used apparatus is represented on page 31.

./.

Test n°	Involved brine			Treating the brine by the resin		Stripping of boron fixed on the resin			
	[B] ppm	Volume/ flow rate cm ³ -cm ³ /h	B mg	Weight of boron remaining in the brine mg	Weight of boron fixed on the resin mg	Reagent used	Total volume	Weight of boron mg	[B] in the stripping solution ppm
2	53	6 x 300 cc/h	121	0.9 + 6.2 + 13.6 + 16.2 + 24.2 + 14.6 = 75.7	18.7 + 14.2 + 6.5 4.3 + 0 + 1.5 = 45.2	H ₂ SO ₄ 10 %	370	43.8	119
3	53	2 x 300 cc/h	40.5	0.8 + 5.2 = 6.0	18.3 + 15.1 = 33.4	HCl 4 %	455	23.1	52
4	53	3 x 300 cc/h	60.7	0.95 + 5.3 + 10.8 = 17.0	18.3 + 14.6 + 9.0 = 41.9	HCl 8 %	475	23.3	50.2
5	53	2 x 300 cc/h	40.5	0.76 + 5.1 = 5.86	18.3 + 17.3 = 35.6	HCl 20 %	755	26.6	35.2
6	53	3 x 300 cc/h	60.7	0.55 + 5.2 + 19.7 = 25.4	20.1 + 14.7 + 9.7 = 44.5	NH ₄ OH 10 %	455	1.4	3.1
7	58.3	3 x 300 cc/h	66.8	1.8 + 15.4 + 20.1 = 37.3	20.0 + 6.3 + 2.7 = 29.0	H ₂ SO ₄ 10 %	384	15.3	40.9
8	58.3	3 x 300 cc/h	66.8	0.95 + 6.1 + 9.3 = 16.4	20.4 + 16.7 + 12.3 = 49.4	H ₂ SO ₄ 10 %	372	47.8	132
9	58.3	3 x 300 cc/h	66.8	0.73 + 5.9 + 18.8 = 25.4	20.6 + 16.7 + 3.3 = 40.6	H ₂ SO ₄ 10 %	471	34.5	75.0
10	58.3	6 x 150 cc/h	66.8	0 + 0.02 + 0.38 + 2.2 + 3.2 + 9.9 = 15.7	10.7 + 11.1 + 10.8 + 8.9 + 7.9 + 1.7 = 51.1	H ₂ SO ₄ 10 %	465	33.2	70.8-75.1 -73.1
11	58.3	6 x 150 cc/h	66.8	0 + 0.08 + 0.38 + 2.4 + 4.8 + 6.1 = 13.8	10.2 + 11.0 + 10.7 + 9.7 + 6.2 + 5.1 = 52.9	H ₂ SO ₄ 10 %	433	49.0	30.4-33- 49.0
12	58.3	6 x 150 cc/h	66.8	0 + 0.18 + 0.65 + 3.2 + 5.8 + 8.0 = 17.8	10.2 + 11.4 + 10.6 + 8.1 + 5.3 + 5.2 = 50.8	H ₂ SO ₄	491	38.9	375-5.3-0
13	58.3	6 x 150 cc/h	66.8	0.03 + 0.06 + 0.43 + 1.4 + 5.0 + 7.0 = 13.9	10.6 + 11.0 + 11.0 + 9.7 + 6.3 + 4.3 = 52.9	H ₂ SO ₄ 10 %	320	38.4	640-118- 1.8



1.3. Results obtained in a first series of tests

A first run of 12 tests has been executed on the basis of the above operating procedure ; the results are summarized in the table page 6.

The following accurate operating procedure has been observed :

- Flowing, on the 20 cm³ resin, of the selected volume of brine, by fractions of 300 cm³ (tests 2 to 9) at a flow rate of 300 cm³/h, or by fractions of 150 cm³ (tests 10 to 13) at a flow rate of 150 cm³/h ; 2 to 6 fractions are used ;
- washing of the resin until no chloride ion remains in the effluent (an average of 400 cm³ water was used) ;
- stripping of the resin until a pH value above 5 is reached (on an average, this would need 360 cm³ water) ;
- regenerating of the resin by 6 cm³ NH₄OH solution at 8 % concentration.

The results of these tests, according to the table of page 6, allow the following statements :

- By working at a brine flow rate of 300 cm³/hour (i.e. 15 liters/hour for one liter resin), and by analyzing each volume of 300 cm³ having flowed through the resin :
 - . the boron of the first brine fraction is extracted at a ratio of 91 to 95 % ;
 - . the boron of the second brine fraction is extracted at a ratio of 70 to 75 % ;
 - . the boron of the third brine fraction is extracted at a ratio of 0 to 54 % ;
 - . the boron of the following fraction is practically no more extracted.

The cumulated extraction rate of boron after six operations (1800 cm³ of brine) is 45 %.

The cumulated extraction rate of boron after 3 operations (900 cm³ of brine) is comprised between 61 and 74 %, that is an average of 68 %.

The cumulated extraction rate of boron after 2 operations (600 cm³ of brine) is comprised between 82 and 88 %, that is an average of 84 %.

./.



At the flow rate of 300 cm³/hour on the 20 cm³ resin, that is 15 liters/hour for a liter resin, the capacity of the resin seems to be about 40 to 45 milligrams for the 20 cm³ resin, that is 2.0 to 2.25 grams boron for one liter resin ; this value has to be compared with the value indicated by the ROHM & HAAS diagram : 2.2 grams/liter resin.

- By operating at a flow rate of 150 cm³/hour (i.e. 7.5 liters/hour for one liter resin), and by analyzing each volume of 150 cm³ having flowed through the resin :

- . the boron of the first fraction is extracted at a ratio of 100 % ;
- . the boron of the second fraction is extracted at a ratio of 98 to 100 % ;
- . the boron of the third fraction is extracted at a ratio of 94 to 97 % ;
- . the boron of the fourth fraction is extracted at a ratio of 71 to 88 % ;
- . the boron of the fifth fraction is extracted at a ratio of 48 to 71 % ;
- . the boron of the sixth fraction is extracted at a ratio of 11 to 45 %.

The cumulated extraction rate of boron after six operations (900 cm³ of brine) is comprised between 76 and 79 %, that is an average of 78 %.

The cumulated extraction rate of boron after four operations (600 cm³ of brine) is comprised between 90 and 95 %, that is an average of 93 %.

At this flow rate the capacity of the resin seems to be about 50 to 53 milligrams for 20 cm³ resin, that is 2.5 to 2.7 grams boron for one liter resin ; the ROHM & HAAS diagram indicates a value of 3 grams/liter resin.

- By comparing the extraction rates of boron at the two tested flow rates, 300 and 150 cm³/hour, for the same volume of brine having crossed the bed of resin, it can be noted that the average extraction rate at 300 cm³/h is 84 %, whereas at 150 cm³/h this rate reaches 93 %.

- Various exhausting solutions have been tested in order to strip the boron off the resin. The best results are reached with 10 % sulfuric acid (exhaustion of 65 to 97 % of retained boron), clearly better than chlorhydric acid (56 to 75 % depending on its concentration), while an alkaline exhauster (10 % ammonia solution) allows to extract only 8 % of the boron retained on the resin.

./.

- After exhaustion, the boron was titrated in the entirety of the fractions "sulfuric acid and washing solution", in order to collect the maximum ; this leads to weak boron concentrations (35 to 132 ppm, according to the tests), often not more concentrated than in the original brine. It is however observed that, if the fractions are successively gathered, the first fractions show much higher concentrations : 373 and even 640 ppm, which mean a concentration ratio reaching the value of ten.

1.4. Conclusions about these first tests of boron extraction from brine by resin

It can therefore be seen, after these first orientation tests, that extraction ratios approaching 100 %, and concentration rates of about 10 can be reached, but not yet simultaneously.

The next tests will be aimed at the improvement of these two results, that means to better define the possibilities of the resin in its extraction ratio and to try to increase the concentration rate. In this order of ideas the possibility to work in batch will be examined, i.e. discontinuously in a beaker and no more in a column ; the following operating procedure can so be tested :

- contacting 20 cm³ resin with a given volume of brine (this operation may be repeated many times), during measured durations, in a beaker with magnetic stirring ;
- filtration ;
- quick washing of the resin ;
- stripping by 10 % sulfuric acid, duration 3 minutes ;
- filtration and analysis of the boron concentration ;
- quick washings with few water fractions, followed by boron titrations ;
- regenerating of resin by 8 % NH₄OH.

It may be possible to try to recycle the sulfuric acid solution used in the stripping, in order to increase the boron concentration in form of boric acid ; it will be necessary to keep an eye on the progressive dilution of the acid and on the solubility limit of H₃BO₃, according to the solubility data given in pages 32 to 34.

./.

1.5. Extrapolation of the lab tests to the industrial case

The actual problem consists in treating 100 tons/day of brine, specific gravity 1.273,-that means 3270 liters/hour.

By extrapolation of the already obtained results on the resin (600 cm³ brine are treated at a flow rate of 150 cm³/hour by 20 cm³ resin, and 93 % of the boron is retained), one gets :

3270 liters/hour of brine can be treated in 4 hours by 440 liters of resin, which leads to the extraction of 5 kg boron/day, or 28 kg H₃BO₃/day.

By assuming that the complementary treatments (stripping, washing, regenerating) can be accomplished in 4 hours maximum, the whole treatment would need 2 beds of resin, that means 880 liters, which is not excessive.

2. Tests executed for boron extraction by organic products

Our bibliographical study summarizes the theoretical possibilities concerning boron extraction by means of organic products. In the following tables, the organic products whose use can be considered, have been listed :

- the table page 11a indicates the entire list of active products quoted in the bibliography, classified by chemical families ;
- the table page 12 indicates the products which can be purchased, and those whose preparation may be considered.

The mechanisms of the chemical reactions and the operating procedures applicable to the boron extraction have been quoted in the bibliographical study ; in order to begin with orientation tests, the following reaction conditions have been selected ;

- stoichiometry : two (which means that, for every mole boron engaged in reaction, 8 moles monoalcohol or 4 moles dialcohols are engaged) ;

./.



- concentration of the complexing agent in the organic solvent : 10 % ; the combination of these two parameters accurately defines the whole quantity of organic solution which may be reacted with a defined quantity of brine ;
- nature of tested solvents : in these first tests mainly toluene and petroleum ether are tested ;
- brine pH : around 3.0 in order to liberate boric acid ;
- room temperature ;
- duration of stirring : five minutes in a device specially adapted to separating funnels ; some tests have been extended to one hour.
- stripping of the organic layer : by 5 % caustic soda solution in order to extract borate ion from organic phase.

The determination of borate ion has been made by the normalized AFNOR method T 90-041, but the presence of organic solvents, even in traces, was embarrassing ; it was therefore necessary to add a supplementary stage for the destruction of the organic products by hot oxidation with hydrogen superoxide.

The principle of the apparatus used to realize the extractions is shown on page 31.

2.1. Results of the preliminary tests with monoalcohols (table page 14)

The tests n° 1 to 10, executed with monoalcohols recommended by NORSK HYDRO have indeed been realized only with a view to improve the determination method of borate ion in presence of small concentrations of organic solvents ; it is in order to check the influence of different parameters that tests have been executed on water instead of brine (test n° 6), or on brine containing no boron (test n° 7 to 10), or on solvent without complexing agent (test n° 8), or on $MgCl_2$ or $CaCl_2$ solutions (tests n° 9 and 10).

It is only from the test n° 11 that quantitative results could be obtained.

./.

COMPLETE LIST OF ACTIVE PRODUCTS

Aliphatic monoalcohols

2 ethylhexanol (f)

iso octanol (f)

Aliphatic diols

2-ethyl-butyl-1,3 propanediol (a, e)

2-butyl-2-hexyl 1,3-propanediol (e)

2-methyl-2-nonyl-1,3 propanediol (e)

2,2-diamyl-1,3-propanediol (e)

2-methyl-2(octylthio)methyl-1,3 propanediol (e)

2,2,4-trimethylpentanediol-1,3(a, e)

2-ethyl-1,3-hexanediol (a, e)

3,4-diethyl-3,4-hexanediol (a)

3-methyl-2,4-heptanediol (e)

2-butyl-1,3-octanediol (e)

2,4-diethyl-2-butyl-1,3-octanediol (e)

3-methyl-5-ethyl-2,4-nonanediol (e)

6-ethyl-3,5-decanediol (e)

3-methyl-2,4-undecanediol (e)

Aliphatic diols containing a phenyl group

p-chlorophenylglycol (b)

p-isopropylphenylglycol (b)

1,2-diphenylglycol (b)

α methyl- α -phenylglycol (b)

p iso-octylphenylether de glycerol (b)

p chlorophenylether de glycerol (b)

Aromatic diols (OH radical linked on a phenyl group) :

4-tertiobutylcatechol (b) with sels d'alcoylammonium (d)

4-tertioctyl catechol with sels d'alcoylammonium (d)

3,5-di-tertiobutylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

4-n-propylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-methyl-4-isopropylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-tertio-butyl-5-methylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3,5-diisopropylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-methyl-5-tertiobutylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-methyl-6-tertiobutylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-methyl-5-tertioctylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-tertiooctyl-5-methylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

3-isopropylcatechol with sels d'alcoylammonium (d)

Polyaromatic diols :

1,8-naphtalenediol (b)

2,3-naphtenediol (b)

Aromatic aliphatic" diols (group of the methylol-phenols :

2,4-dimethyl-6-methylolphenol" with sels d'alcoylammonium (d)

3-methyl-6-methylolphenol" with sels d'alcoylammonium (d)

α -methylol-*A*-naphtol (b)

2,6-dimethylol-4-nonylphenol (b)

2,6-dimethylol-4-octylphenol (b)

2-chloro-4-(1,1,3-trimethylbutyl)-6-methylolphenol" with sels d'alcoylammonium (d)

2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylolphenol" (b, c) with sels d'alcoylammonium (d)

4,6-dichloro-methylolphenol" (b)

4-tertiobutyl-6-chloro-methylolphenol" (b, c)

4-tertiobutyl-6-bromo-methylolphenol" (b)

4-phenyl-6-chloro-methylolphenol" (b)

4-phenyl-6-bromo-methylolphenol" (b, c)

4-tertiobutyl-6-methyl-methylolphenol" (b)

4,6-ditertioamyl-methylolphenol" (b, c)

4,6-di(sec. amyl)-methylolphenol" (b, c)

4,6-dinonylmethylolphenol" (b, c)

4-phenyl-2,6-dimethylolphenol" (b)

4-chloro-6-cyclohexylmethylolphenol" (b, c)

2-chloro-4-nonylmethylolphenol" (b, c) with sels d'alcoylammonium (d)

2-bromo-4-nonyl-6-methylolphenol" (c)

2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)-phenol (c)

2,4-di(tertiobutyl)-6-methylolphenol" (c)

2-ethyl-4-phenyl-6-methylolphenol" (c)

2,4-dinonyl-6-(1-hydroxyethyl)-phenol (c)

Aliphatic triols

1,2,6-hexanetriol (a)

1-phenyl-4-methyl-4-methoxy-1,3 octanediol (g)

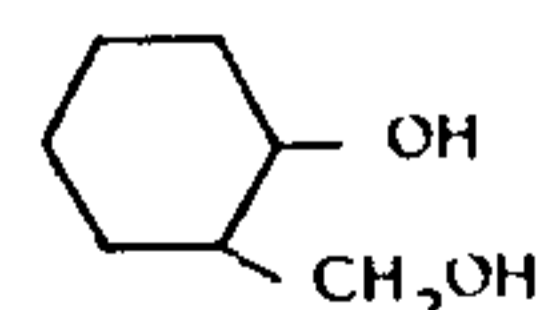
5-methyl-5-methoxy-2,4 nonanediol (g)

1-phenyl-4-methyl-4-methoxy-1,3-decanediol (g)

5-methyl-5-methoxy-2,4 undecanediol (g)

2,6-dimethyl-6-methoxy-3,5-dodecanediol (g)

(*) The product :



by other authors :
or hydroxybenzylalcohol

here called methylolphenol is also called
salicyl alcohol, saligenin, hydroxybenzene-methanol

Commercial availability of
active products

Aliphatic monoalcohols :

2-ethylhexanol (f)
6-methyl-2-heptanol (f)
2,4,4-trimethyl-1-pentanol (f)

Aliphatic diols :

2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol (a, e)
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (a, e)
2-ethyl-1,3-hexanediol (a, e)

Aromatic diols :

2,3-naphthalenediol (b)
4-tertio-butylcatechol (b, d)
3,5-ditertio-butylcatechol (d)
3,5-diisopropylcatechol (d)

Aliphatic triols :

1,2,6-hexanetriol (a)

Commercial availability of products
having very similar formulae

Aliphatic and alicyclic alcohols :

2,4-diethylheptanol
nonanol
cyclohexanol

Aliphatic diols :

2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol
1,2-octanediol
1,2-dodecanediol
1,2-tetradecanediol
2,5-dimethyl-2,5-hexanediol

Aromatic diols :

4-methylcatechol
2-hydroxybenzylalcohol (ou 2-methylolphenol)

Products whose preparation may be
considered

2-bromo-4-nonyl-6 methylolphenol (c)
2-chloro-4-nonyl-6 methylolphenol (b, c)
2-chloro-4-tertio-butyl-6 methylolphenol (b, c)
2-bromo-4-phenyl-6 methylolphenol (b, c)
2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-
-6-methylolphenol (b, c, d)
2-cyclohexyl-4-chloro-6 methylolphenol (b, c)
 α -methylol- β -naphitol (b)
4,6-dichloromethylolphenol (b)
2-chloro-4 nonyl-6-(1-hydroxyethyl)-phenol (c)
2,4-dinonyl-6-methylolphenol (b, c)
2,4-ditertio-butyl-6-methylolphenol (c)
2,4-ditertio-butyl-6-methylolphenol (c)
2,4-dinonyl-6-(1-hydroxyethyl) phenol (c)
4,6-ditertioamyl-methylolphenol (b, c)
3-methyl-6-methylolphenol (d)
2,4-dimethyl-6-methylolphenol (d)



It appears that the monoalcohols, in our testing procedure, have practically led to no extraction of borate ions from the brine, despite stirring duration increased to one hour (tests n° 11 to 13) and increased stoichiometry to 10 instead of 2 ; cyclohexanol alone - a particular monoalcohol - has allowed to extract 25 % of boron present in the brine.

Concerning the monoalcohols, it only remains to test the parameters as they are described in the NORSK-HYDRO patent, but which do not seem to be in accordance with the economical contingencies :

- stoichiometry increased to 80 ;
- pure complexing agent as organic extractant ;
- one volume organic phase per volume brine ;
- if necessary, concentration of the brine from its present 196 g/l $MgCl_2$ to 390 g/l, (value advised by Norsk Hydro), with separation of the crystallized salts.

2.2. Results of the preliminary tests with polyalcohols (table page 16)

Three of the tested aliphatic diols give the best results (tests n° 14 to 16) : up to 81 % of the boron is extracted by working with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol.

The tested polyaromatic diol (2,3-dihydroxynaphtalene) extracts 43 % of the boron, but gives rise to crystallizations during the stripping with caustic soda (this seems to mean that Mg^{++} is extracted too), and to colorations in the organic layer, what means a decomposition of the reagent.

The three tested catechols give rise to certain extraction rates, but show deep colorations of the organic layer as soon as it is in contact with caustic soda solution ; this means the decomposition of the catechols and their incompatibility with the applied procedure ; it would need to work without oxygen, and this seems to be critical.

./.

BORON EXTRACTION FROM BRINE OF COMPLEXING AGENTS

14

I Monoalcohols

Test n°	Combination complexing agent/solvent							Brine			Operating procedure			Result		
	Complexing agent					Solvent		Engaged quantity mg	pH	Weight of contained boron mg	Stirring duration mn	Temperature °C	Stripping of the organic phase	Extracted boron		Non-extracted boron mg
	Chemical nature	Molecular weight	Theoretical stoichiometry for 100cc brine mg	Engaged quantity mg	True stoichiometry	Nature	Quantity mg							Weight mg	Ratio %	
1	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	2	Toluene	12 240	200	3.0	13.5	5	25	2 x 10 cm ³ NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
2	6-methyl-2-heptanol	130	340	1 360	2	Toluene	12 240	200	3.0	13.5	5	25	2 x 10 cm ³ NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
3	2,4,4-trimethyl-1-pentanol	130	340	1 360	2	Toluene	12 240	200	3.0	13.5	5	25	2 x 10 cm ³ NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
4	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	2	Toluene	12 240	200	3.0	13.5	5	25	2 x 10 cm ³ NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
5	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	2		12 240	200	3.0	13.5	5	25	2 x 10 cm ³ NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
6	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	-	Toluene	12 240	200	-	-	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
7	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	-	Toluene	12 240	200	3.0	0	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
8	-	-	-	-	-	Toluene	13 600	200	3.0	0	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
9	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	-	Petroleum ether	12 240	200	3.0	0	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
10	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	-	Petroleum ether	12 240	200	3.0	0	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	n.d.	n.d.	n.d.
11	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	2	Petroleum ether	12 240	200	3.15	13.5	60	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.5
11'	2-ethyl-1-hexanol	130	340	1 360	2	Petroleum ether	12 240	200	3.15	13.5	60	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.3
12	6-methyl-2-heptanol	130	340	1 360	2	Petroleum ether	12 240	200	3.15	13.5	60	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.4
13	2,4,4-trimethyl-1-pentanol	130	340	1 360	2	Petroleum ether	12 240	200	3.15	13.5	60	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.3
22	2-ethyl-1-hexanol	130	340	6 800	10	Petroleum ether	61 200	200	2.87	13.5	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.7
25	2,4-diethylheptanol	172	440	1 850	2	Petroleum ether	15 840	200	2.87	13.5	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.7
26	1-nonanol	144	370	1 520	2	Petroleum ether	13 320	200	2.87	13.5	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	0	0	13.2
27	Cyclohexanol	99	260	1 050	2	Petroleum ether	9 460	200	2.87	13.5	5	25	2 x 10 cc NaOH 5 %	3.4	25	10.1



The tested triol - the hexanetriol - is insoluble in organic solvents, but can be dissolved in water and brine, its use is therefore completely excluded. It is likely that it figures in the patent n° 2969275 as a theoretical example.

The unique tested saligenin (2,4-ditertiobutyl-6-methylolphenol), synthesized by ourselves starting from formaldehyd and 2,4-ditertiobutylphenol has led to a disappointing result, since no boron extraction takes place.

The tests n° 28 and following have been executed with complexing agents which are not explicitly quoted in the bibliography, but are chemically very near : in fact only 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, 1,2-octanediol and 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol lead to noticeable extraction rates (26 to 49 % of boron).

2.3. Summary of the positive results obtained by preliminary tests

The sole monoalcohol which has led to a noticeable extraction rate of boron is the CYCLOHEXANOL : 25 % of the boron are extracted in our testing conditions.

The sole diols which extract a fraction of the boron existing in the brine, in our preliminary tests, without inducing a parasitic reaction, are :

2-ETHYL-1,3-HEXANEDIOL	75 to 77 % of boron is extracted
2-METHYL-2-PROPYL-1,3-PROPANEDIOL	49 % of boron is extracted
1,2-OCTANEDIOL	26 % of boron is extracted
2,5-DIMETHYL-2,5-HEXANEDIOL	29 % of boron is extracted

The program can be carried on as follows :

- synthesis of non-available diols (particularly of substituted saligenins) followed by their tests ;
- resumption of certain tests in more severe conditions : ratio complexing agent/brine, pH, nature and quantity of solvents, stirring duration, temperature, if necessary previous concentration of the brine with separating of crystallized salts, etc ...

./.



- optimizing tests of the already positive results by acting on the above quoted parameters ;
- recycling tests with the selected systems complexing agent/solvent.

2.4. Extrapolation of boron extraction method to the industrial case

On the basis of the best result obtained to date :

2-ethyl-1,3-hexanediol : extraction of 77 % of the boron present in 200 cm³ brine in five minutes in one operation, followed by two washings of the organic phase by 25 cm³ water at pH value of 3, and stripping of the organic phase twice by 10 cm³ 5 % caustic soda solution,

is it possible to give a first indication on an industrial plant able to treat 100 tons/day of brine ?

To define an industrial plant it is necessary to know :

- the total throughput and agitation speed,
- the height of an equivalent theoretical stage or height of transfer unit,
- the stage efficiency,
- the hydrodynamic conditions (droplet dispersion, phase separation, flooding, emulsion layer formation, etc ...),
- the selection of dispersed phase or direction of mass transfer,
- the solvent/feed ratio
- the construction material and its wetting characteristics,
- the confirmation of desired separation, in the case where equilibrium data would not be available.

As we are presently only in possession of the first orientations relating to these boron extraction techniques, it is absolutely impossible to give any indication about an industrial plant.

./.

BORON EXTRACTION FROM BRINE BY COMPLEXING AGENTS

18

Particular remarks concerning each test

1 Monoalcohols

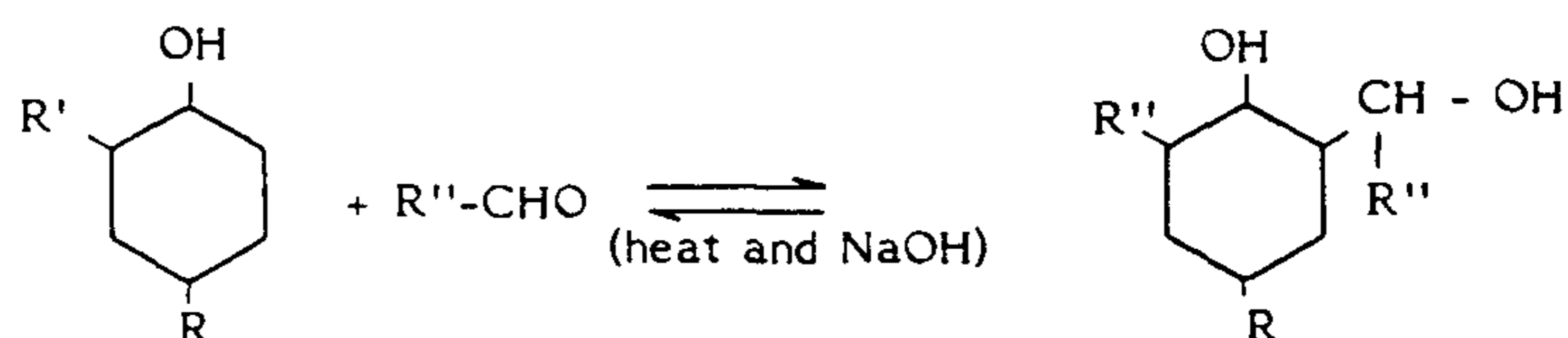
2 Diols and triols

Test n°	Particular remarks concerning execution of the test
1	Test intended to perfect the boron determination method in present of solvents.
2	Test intended to perfect the method of determination of boron in present of solvents.
3	Id. Development of a precipitate $Mg(OH)_2$ after addition of caustic soda solution.
4	Id. Adding of a washing phase with water eliminates the formation of a precipitate.
5	Id. Test of petroleum ether as a solvent : the interface is cleaner than with toluene.
6	Id. Test with water instead of brine.
7	Id. Test with a brine free of boron.
8	Id. Test with a brine free of boron, and with toluene free of complexing agent.
9	Id. Test with a magnesium chloride solution.
10	Id. Test with a calcium chloride solution.
11	-
11'	Previous test again, but with a more severe stirring.
12	-
13	-
22	-
25	-
26	-
27	-

Test n°	Particular remarks concerning execution of the test
14	Complexing agent insoluble in petroleum ether. Organic phase gets cloudy at the first washing with water.
15	Complexing agent soluble in toluene with difficulty. NaOH causes a precipitate in the organic phase.
16	-
17	NaOH causes a copious precipitate in the organic phase, and a colouring of the two phases.
18	Intense colouring (purple) of the aqueous phase after adding NaOH.
19	Intense colouring of the two phases, with formation of precipitates.
20	Intense colouring of the two phases, evolving with the addition of NaOH.
21	Hexanetriol is insoluble in organic solvents, but dissolves in water.
23	Test 16 resumed with a stoichiometry of 4 instead of 2.
24	Product synthesized by ourselves. Aqueous phase gets yellow after adding NaOH.
28	Hard separation between the aqueous and the organic phase
29	-
30	By washing, a precipitate appears which remains between the two phases.
31	By washing with NaOH, a precipitate appears which remains between the two phases.
32	-
n.d.	Complexing agent dissolves in water, and cannot be extracted by solvents.
n.d.	Id.

3. Preparation of organic chelating agents

The US patent 3479294 (American Potash & Chemical Corp., 1961) indicates the chemical composition of most of the boron extractants mentioned in the US patent 3111383, and precises the operating procedures applicable to their preparation. All the extractants mentioned here belong to the family of the "saligenins" or α -methylol-phenols, and their preparation is based on the reaction of an aldehyd on a substituted phenol :



After investigation about the raw materials which can be purchased, the preparation of the following extractants may be tried :

- α -methylol- β -naphthol : by condensation of formaldehyd on β -naphthol.
- 2,4-di t butyl-6-methylolphenol : by condensation of folmaldehyd on 2,4-di t butylphenol (extractant tested in the test n° 14).
- 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)6-methylolphenol : by chlorination of t-octylphenol, followed by condensation of formaldehyd on the obtained chloro-t-octylphenol.
- 4,6-dichloromethylolphenol : by condensation of formaldehyd on the 2,5-dichloro-phenol.
- 4-t-butyl-6-chloromethylolphenol : by chlorination of t-butylphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 4-t-butyl-6-bromomethylolphenol : by bromination of t-butylphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 2,4-dimethyl-6-methylolphenol : by alkylation with formaldehyd of the 2,4 dimethylphenol.
- 3 methyl-6-methylolphenol : by alkylation with formaldehyd of the m-cresol.
- 4-phenyl-6-chloromethylolphenol : by chlorination of 4-phenylolphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 4-phenyl-6-bromomethylolphenol : by bromination of 4-phenylphenol, followed by reaction with folmaldehyd.

./.



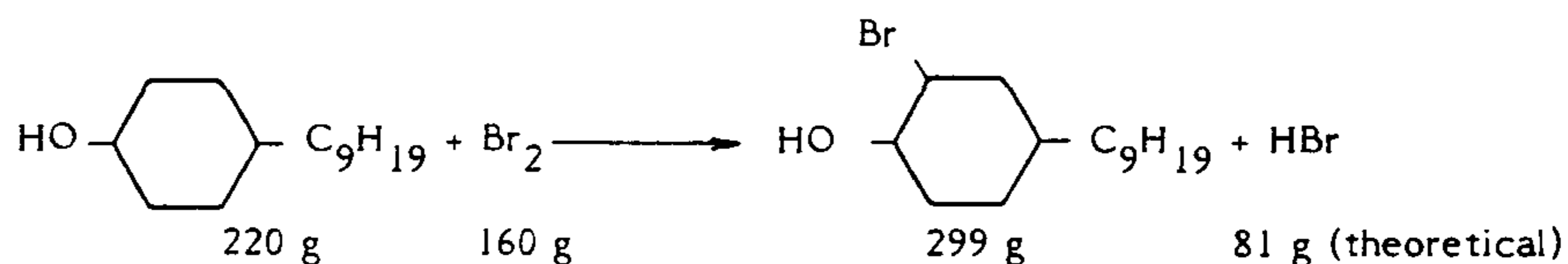
- 4-nonyl-6-chloromethylolphenol : by chlorination of 4-nonylphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 4-nonyl-6-bromomethylolphenol : by bromination of 4-nonylphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 2,4-dinonyl-6-methylolphenol : by alkylation of nonylphenol with nonanol, followed by reaction with formaldehyd.
- 2 chloro-4-cyclohexyl-6-methylolphenol : by alkylation of chlorophenol with cyclohexanol, followed by reaction with formaldehyd.
- 2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol : by chlorination of 4-nonylphenol, followed by reaction with acetaldehyd.
- 2-ethyl-4-phenyl-6-methylolphenol : by alkylation of 4-phenylphenol, followed by reaction with formaldehyd.
- 2,4-dinonyl-6-(1-hydroxymethyl)phenol : by alkylation of 4-nonylphenol with nonanol, followed by reaction with acetaldehyd.
- the potassium salt of the boron complex of 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylolphenol : by chlorination of t-octylphenol, followed by reaction with formaldehyd, and then by reaction with potassium metaborate.
- the sodium salt of the boron complex of 2,4-di-t-amyl-6-methylolphenol : by alkylation of t-amylphenol with t-amylalcohol, followed by reaction with formaldehyd in presence of sodium borate.

From these 19 organic product preparations, which are possible thanks to the raw materials which can be purchased on the chemical market, the following reactions have been tested :

./.

3.1. Preparations involving a bromination reaction

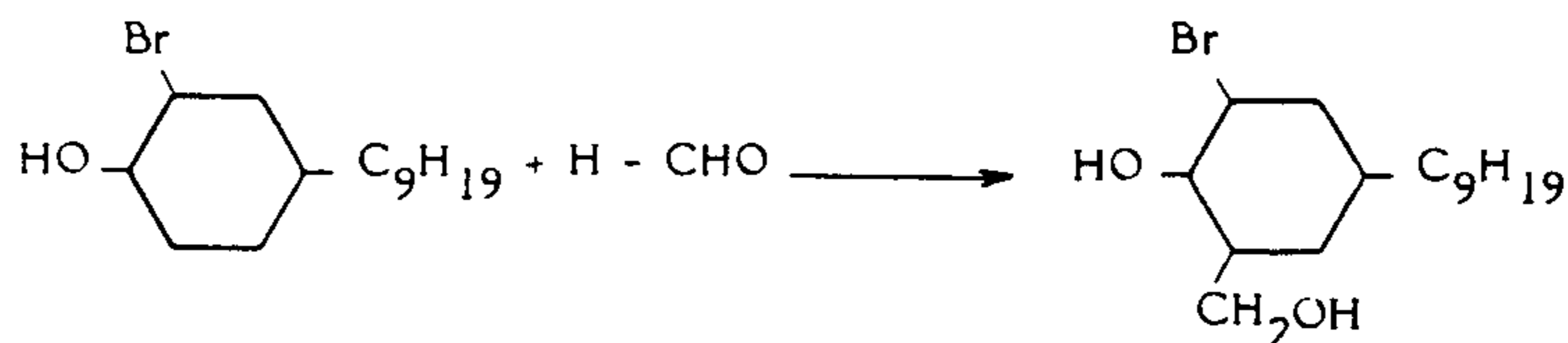
3.1.1. Preparation of 4-nonyl-6-bromo-methylolphenol



The above mentioned quantity of nonylphenol, dissolved in 1000 g carbon tetrachloride is engaged in reaction with bromine at 0 °C ; the bromine is added during two hours, and the reaction is accomplished during four hours.

The solvent is distilled and 826 g leave the reacted mixture ; there remains 383 grams of final product, instead of the reckoned 299 g ; it is likely that some dibromononylphenol has been produced.

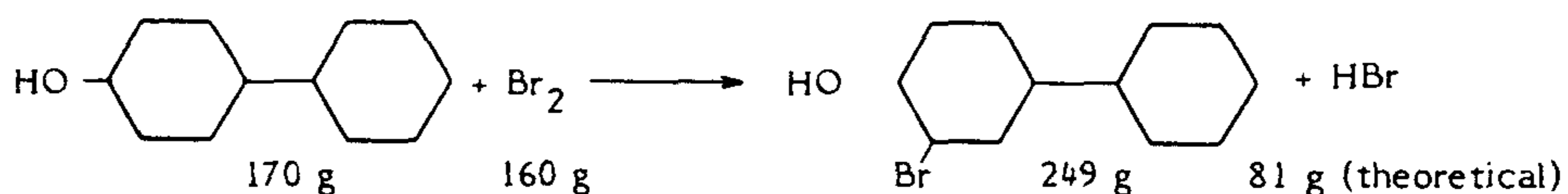
The raw bromononylphenol is then engaged in reaction with formaldehyd :



According to US Patent 3479294, two moles of formaldehyd react with one mole bromononylphenol in presence of one mole caustic soda dissolved in 23 moles water. The mixture is reacted 3 hours at 80 °C, neutralized with dilute sulfuric acid and washed ; after washing 278 grams of a brownish sticky oil are obtained.

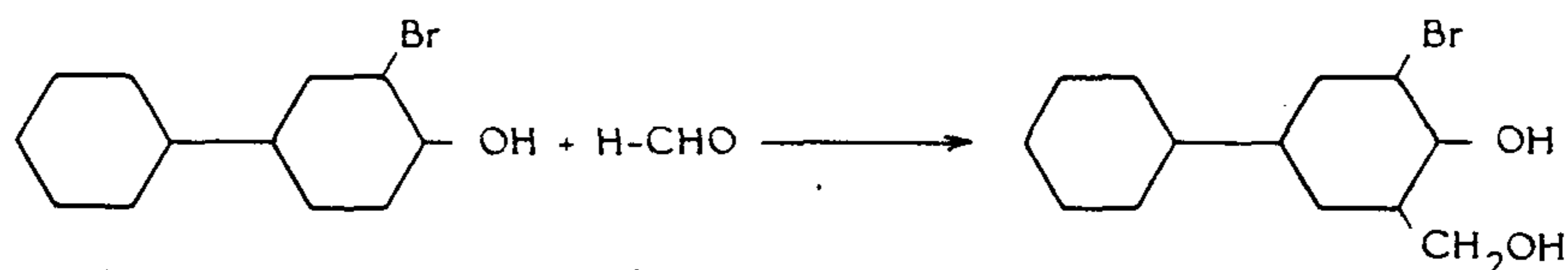
./.

3.12. Preparation of 4-phenyl-6-bromomethylphenol



The phenylphenol, as a matter of fact, is not soluble in any of the solvents convenient for a bromination ; so it has been suspended in dichloroethane. 1400 g of dichloroethane are engaged, at 25 °C, and 160 g bromine are added in about 3 hours. After reaction during 10 hours, the solvent is distilled and 295 g solid products are obtained.

The raw bromophenylphenol is engaged in reaction with formaldehyd :



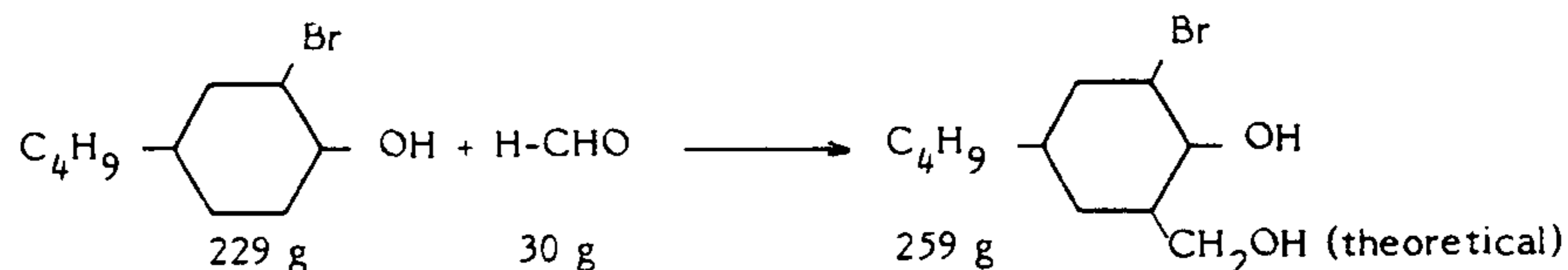
The quantity of bromophenylphenol is reacted with four moles formaldehyd, one mole caustic soda in presence of one mole boron in the form of borax, 200 cm³ methanol and 2537 g water. The mixture is reacted 116 hours at 25 °C, and three hours at 80 °C.

After neutralization and washing with dilute sulfuric acid, 288 grams of sticky brownish oil, coagulating by cooling, are obtained.

./.

3.13. Preparation of 4-t-butyl-6-bromomethylolphenol

As we are in possession of bromo-t-butylphenol, we have only to perform the reaction with formaldehyd :



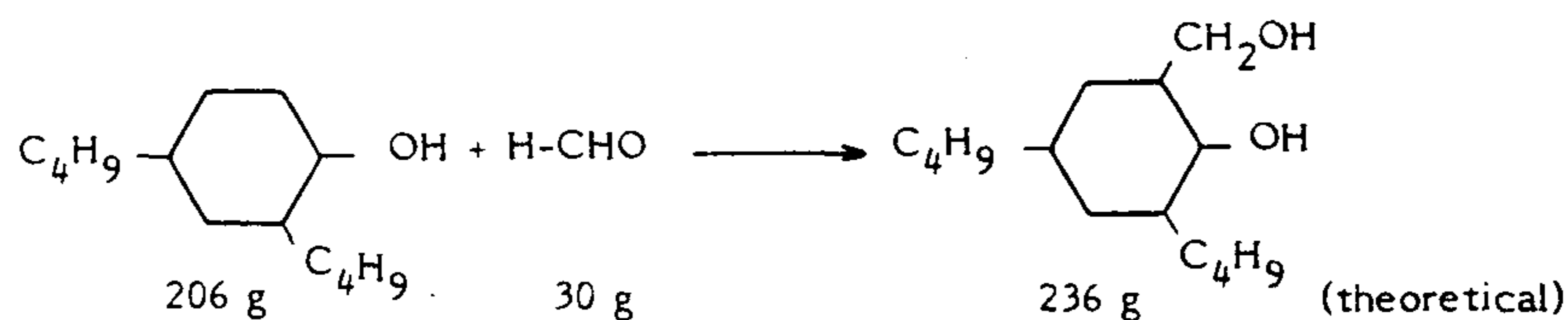
One mole of bromo-t-butylphenol is engaged together with 4 moles formaldehyd, 1.6 mole caustic soda and 630 grams water, three hours at 65 °C.

The solution is cloudy at first and then becomes clear ; after that a yellow product crystallizes. After cooling the product is filtered and washed three times with five liters water, then with 600 cm³ benzene and filtered. 94 grams white solid product are so obtained.

3.2. Preparation involving an alkylation reaction

3.2.1. Preparation of 2,4-di t butyl-6-methylolphenol

The reaction involves 2,4-di t butylphenol and formaldehyd :

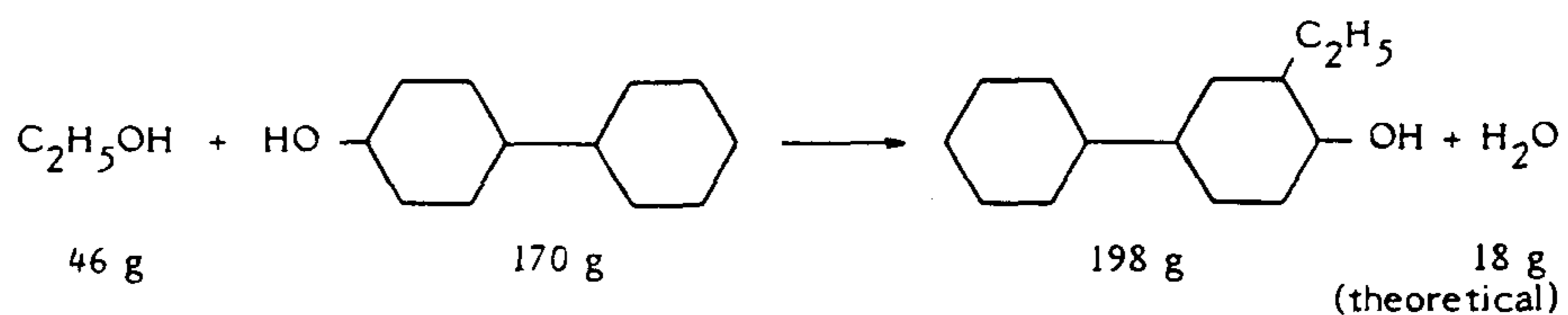


One mole of di t butylphenol is reacted with an excess (1.5 moles) formaldehyd in presence of 0.3 mole caustic soda and 100 cm³ water. The temperature is held during 24 hours at 65 °C. The reaction is followed by a neutralization with dilute sulfuric acid and a washing with water. The reaction yields 203 grams of a viscous yellow oil, which crystallizes by cooling.

./.

3.22. Preparation of 2-ethyl-4-phenyl-6-methylolphenol

The first reaction is an alkylation of 4-phenylphenol by ethanol :

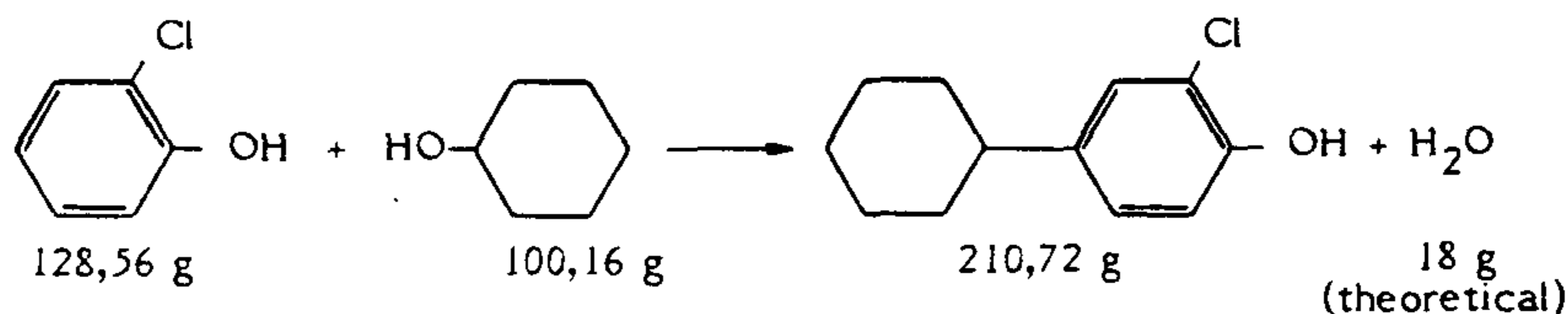


These quantities of reagents are engaged, dissolved in 200 cm³ octane : the reaction is catalysed with zinc chloride (0.25 mole) and increasing quantities of aluminium chloride (by shares of 0.05 mole ; all in all 0.20 moles are added). The reaction leads to a caking of the whole mass present in the reactor, at a refluxing temperature between 99° and 103 °C, and there is no possibility to separate any organic product from the residual aluminium hydroxide formed from aluminium chloride.

A second reaction with formaldehyd cannot be performed in these conditions.

3.23. Preparation of 2-chloro-4-cyclohexyl-6-methylolphenol

The first step is an alkylation of 2-chlorophenol by cyclohexanol :



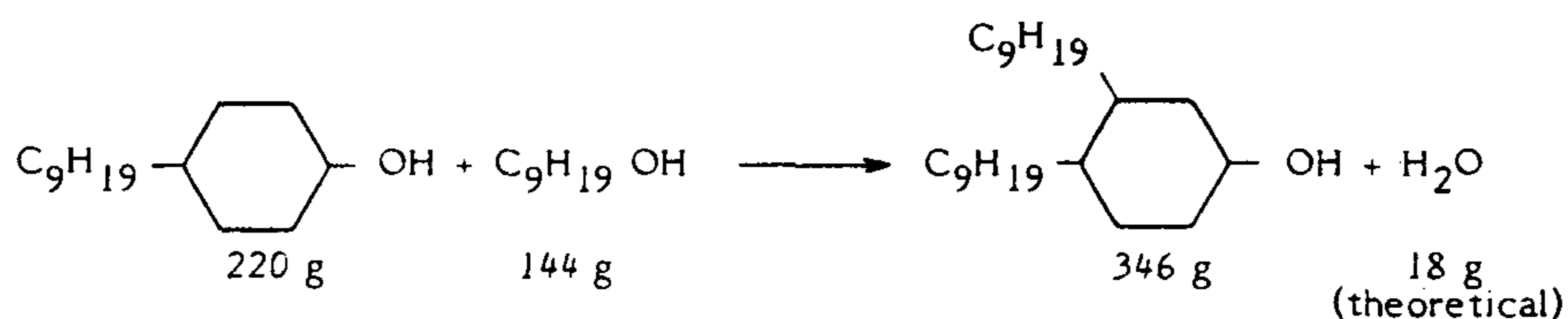
These quantities are engaged into reaction together with 0.2 mole aluminium chloride and 0.33 mole magnesium chloride, both acting as catalyzers, and 100 cm³ xylene as solvent. After refluxing at 135 °C during four hours, followed by the cooling of the mixture, 100 cm³ of xylene are added in order to dilute the sticky mixture, which is then washed with 300 cm³ water.

./.

The following fractional distillation leads to two shares : the first distillates between 65 and 105° (29 grams) and the second distillates between 134° and 137 °C (184-grams) and corresponds to the solvent. No trace of the desired product is observed.

32.4. Preparation of 2,4-dinonyl-6-(methylol or hydroxyethyl)phenol

The preparation of these two boron-extractants begins with the preparation of dinonylphenol :



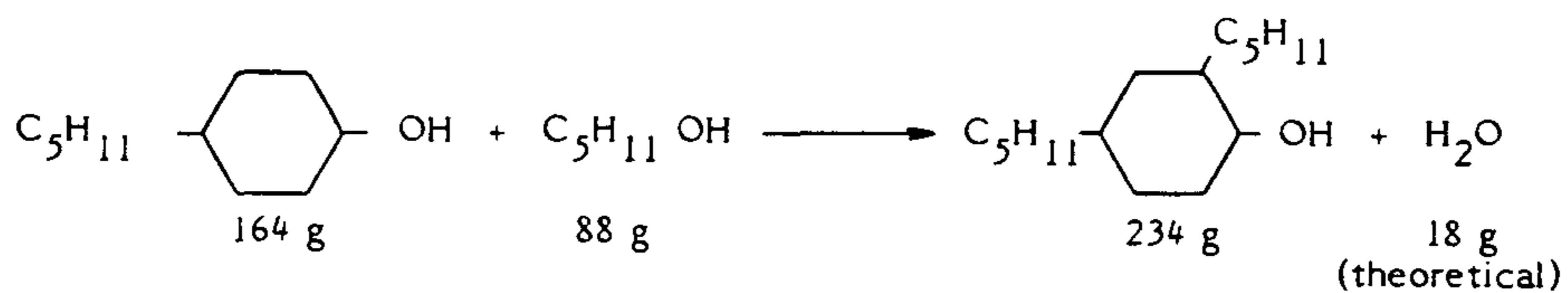
Nonylphenol and nonanol are engaged into reaction together with 0.25 mole aluminium chloride and 0.17 mole magnesium chloride acting as catalysts and 70 g octane as solvent. The reaction duration is raised to 13 hours at 135 °C followed by 16 hours at 25 °C ; 115 g octane are added after cooling and the filtration of the solid part is tried. Because of the viscosity of the mixture no filtration is possible ; so the solid part (composed of aluminium hydroxide and mineral salts) is dissolved in concentrated hydrochloric acid, and the organic layer is separated by decantation.

261 g of organic layer are so obtained and engaged into fractional distillation. After separation of the solvent at atmospheric pressure (100 g) a vacuum distillation leads to the successive separation of nonanol (58 g, bp 124°/660 mm Hg) and nonylphenol (73 g, bp 187°/660 mm Hg) and leaves 11 grams of residual impure nonylphenol. No trace of the desired product is obtained.

./.

32.5. Preparation of 2,4-di-t-amyl-6-methylolphenol

The first step in this preparation is the synthesis of di-t-amylphenol :



The above mentioned stoichiometric quantities are engaged together with 0.3 mole aluminium chloride and 0.33 mole anhydrous magnesium chloride ; the used solvent is xylen (85 g). The mixture is reacted 8 hours 100 °C, and then 6 hours at 136 °C. After décantation of the solid phase, the distillation leads to the separation of 95 grams of a brownish liquid.

This one is engaged in reaction with 1.3 mole formaldehyd, 0.5 mole caustic soda and 200 g water, in presence of 0.5 mole boric acid ; the reaction duration is 20 hours at 60° followed by 1.5 hours at 80 °C. After repulping with petroleum ether and distillation of the solvent, it remains 58 grams of a sticky oil which crystallizes by cooling.

./



3.3. Conclusions about the preparation of boron extractants

Until now two methods have been tested in order to synthesize some boron extractants which cannot be purchased : firstly a bromination reaction with substituted phenols, followed by an alkylation of the bromophenols with formaldehyd, and secondly an alkylation reaction of substituted phenols with aromatic alcohols, followed by an alkylation reaction with formaldehyd or acetaldehyd.

The first category of reactions has allowed to prepare three boron-extractants which may be tested in a next serie of tests :

4-nonyl-6-bromo-methylolphenol
4-phenyl-6-bromo-methylolphenol
4-t-butyl-6-bromo-methylolphenol

In the second category of reactions we have tried to synthesize the following products, but only the first and the last of them could be successfully obtained :

2,4-di t butyl-6-methylolphenol
2-ethyl-4-phenyl-6-methylolphenol
2-chloro-4-cyclohexyl-6-methylolphenol
2,4-dinonyl-6-(methylol or hydroxyethyl)phenol
2,4-di-amyl-6-methylolphenol

In a third category of preparations we will try to synthesize following chlorinated derivatives :

2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)6-methylolphenol
4-t-butyl-6-chloromethylolphenol
4-phenyl-6-chloromethylolphenol
4-nonyl-6-chloromethylolphenol
2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol

./.



But a great number of boron-extractants cannot be tested, because they are neither available, nor synthesizable due to lack of the needed raw materials :

2-butyl-2-hexyl-1,3-propanediol
2-methyl-2-nonyl-1,3-propanediol
2,2-diamyl-1,3-propanediol
2-methyl-2(octylthio)methyl-1,3-propanediol

3,4-diethyl-3,4-hexanediol
3-methyl-2,4-heptanediol
2-butyl-1,3-octanediol
2,4-diethyl-2-butyl-1,3-octanediol
3-methyl-5-ethyl-2,4-nonanediol
6-ethyl-3,5-decanediol
3-methyl-2,4-undecanediol
p-chlorophenylglycol
p-isopropylphenylglycol
1,2-diphenylglycol
 α -methyl- α -phenylglycol
p-iso-octylphenylether of glycerol
p-chlorophenylether of glycerol
4-tertiooctyl catechol

4-n-propylcatechol
3-methyl-4-isopropylcatechol
3-tertio-butyl-5-methylcatechol

./.



3-methyl-5-tertiobutylcatechol
3-methyl-6-tertiobutylcatechol
3-methyl-5-tertiootylcatechol
3-tertiooctyl-5-methylcatechol
3-isopropylcatechol
2,6-dimethylol-4-nonylphenol
2,6-dimethylol-4-octylphenol
2-chloro-4-(1,1,3-trimethylbutyl)6-methylolphenol
4-tertiobutyl-6-methyl-methylolphenol

4,6-di(sec.amyl)-methylolphenol

4-phenyl-2,6-dimethylphenol
1,8-naphtalenediol
1-phenyl-4-methyl-4-methoxy-1,3-octanediol
5-methyl-5-methoxy-2,4-nonanediol
1-phenyl-4-methyl-4-methoxy-1,3-decanediol
5-methyl-5-methoxy-2,4-undecanediol
2,6-dimethyl-6-methoxy-3,5-dodecanediol

4. General conclusions about these first boron extraction tests

Until now only the extraction methods based on the use of ion-exchanging resins and organic extractants have been tested.

The use of the ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743 has allowed to reach extraction rate as high as 100 % (provided that the flow rate does not exceed 7.5 l/h of brine for one liter resin, and that the volume of brine passing on one liter resin is limited to 30 liters) and a concentration rate as high as ten (provided that the extraction rate lies under 80 % of boron). Many tests remain necessary in order to define the optimum possibilities and the best utilization parameters.

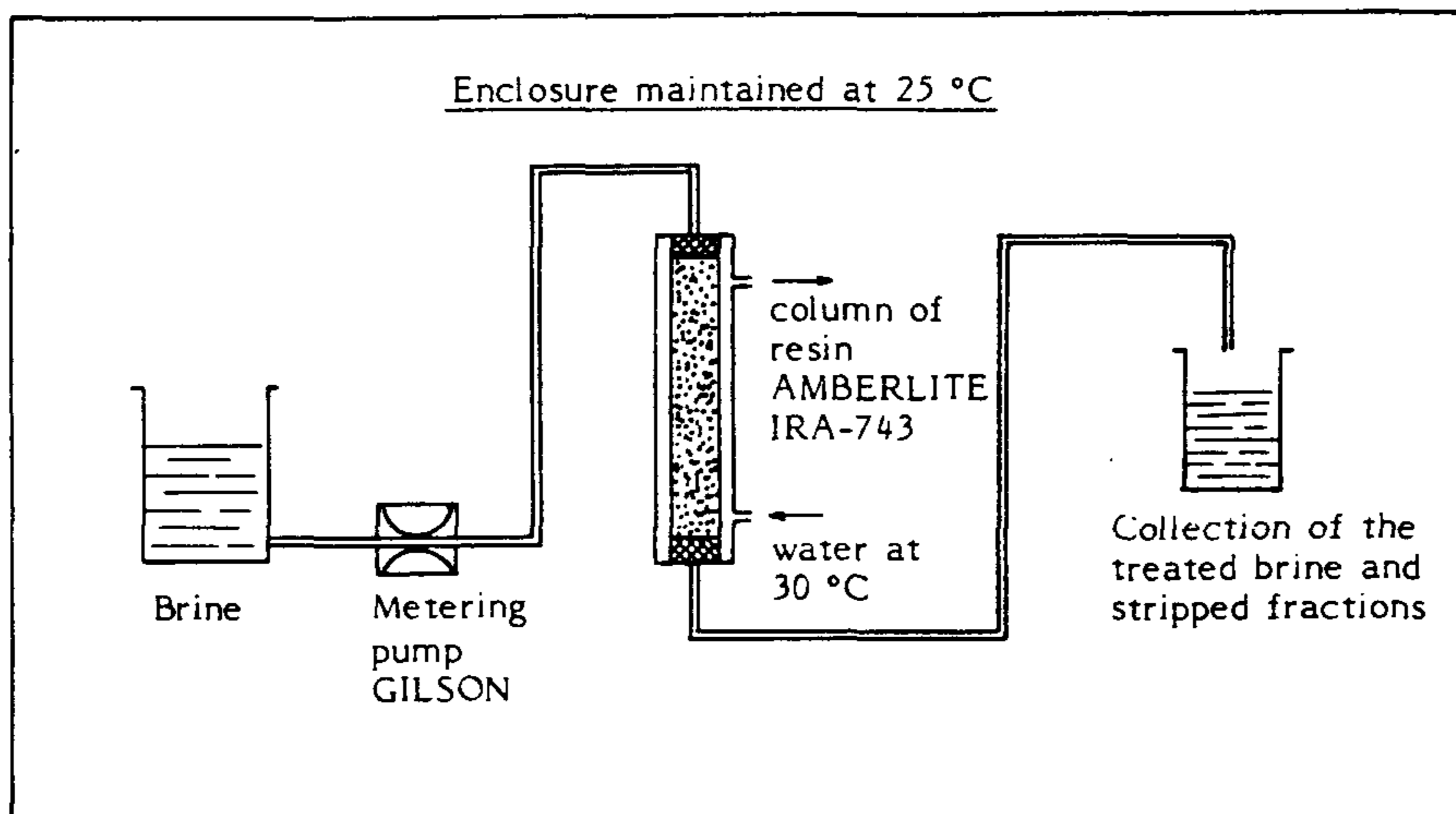
./.



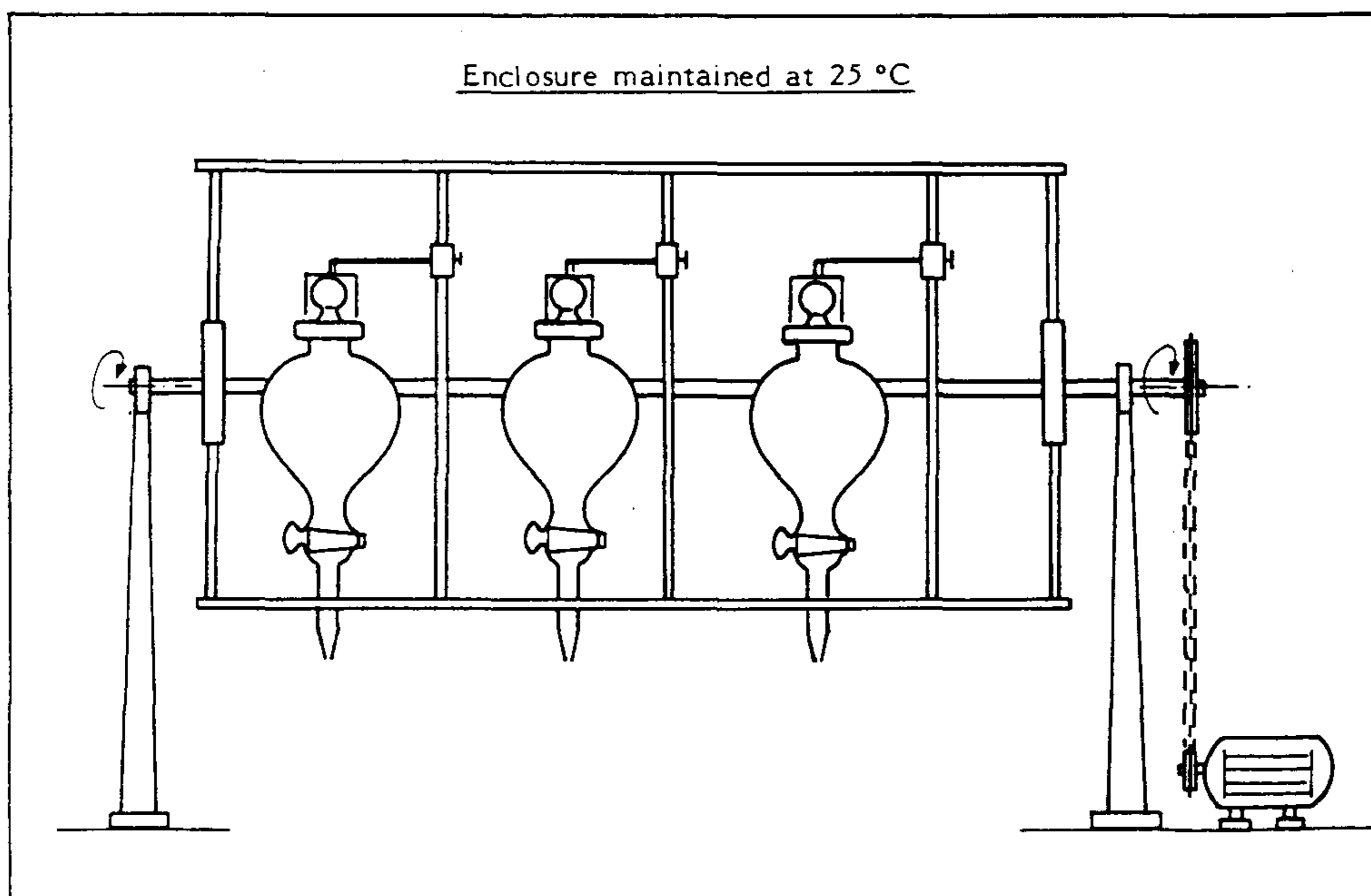
The extraction tests performed with organic chelatants dissolved in solvents have concluded on positive extraction rates with one monoalcohol (among six tested) and four diols (among 16 tested). On a total number of 67 possible extractants quoted in the literature and 10 others selected by ourselves, 22 could be purchased and tried ; 18 seemed to be synthesizable by easy chemical reactions ; among them 5 could be produced, 4 other failed and 9 other have not yet been tried ; it must be noticed that 38 cannot be purchased nor produced, due to lack of corresponding raw materials. Our further efforts will aim at synthesizing the 9 lacking extractants and pursuing the tests by applying optimal conditions.

ANNEXE I

Extraction of boron with ion exchanging resin AMBERLITE IRA-743



Extraction of boron with complexing agents dissolved in organic solvents





MDPA
INGENIERIE



- 31-1 -

ANNEXE II

Solubility data of system H_3BO_3 H_2SO_4 H_2O

$H_2SO_4 - H_3BO_3 - H_2O$

W. Herz Z anorg Chem 34, 205 (1903)

t, °C	Жидкая фаза							Твердая фаза
	вс. %		г/л		м/л		d (15°C)	
	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃		
26	34,23	0,45	428,6	5,69	4,37	0,092	1,252	H ₃ BO ₃
	21,05	1,15	268,7	19,29	2,74	0,412	1,166	"
	12,42	2,96	131,4	32,03	1,37	0,518	1,082	"
	2,58	4,41	26,87	46,13	0,274	0,746	1,011	"
	0	5,51	0	56,09	0	0,907	1,015	"
Лит.								

$H_2SO_4 - H_3BO_3 - H_2O$

В. Е. Грушвицкий, Е. П. Глядинская, А. Г. Челишева, Большая Эмба, изд. АН СССР, т. 1, стр. 685-687, 1937

t, °C	Жидкая фаза		Твердая фаза	t, °C	Жидкая фаза		Твердая фаза
	вс. %				вс. %		
	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃		H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃		
0	10,4	2,1	H ₃ BO ₃	25	0	5,51	H ₃ BO ₃
	0	2,53	"	100	9,6	22,0	"
25	10,1	4,1	"		0	27,57	"
Лит.							

Примечание: М. П. (±0,1-0,2); τ=2 суток при 0°, 1 сутки при 25° и 1-3 ч при 100°.

$H_2SO_4 - H_3BO_3 - H_2O$

А. Б. Здановский | А. Трейман ЖНХ, 14 вып 5 1336 (1969)

t, °C	Жидкая фаза					Твердая фаза
	вс. %		м/1000м H ₂ O			
	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	
75	48,57	4,55	46,88	190,09	28,09	H ₃ BO ₃
	44,58	5,15	50,27	159,49	29,74	"
	39,98	5,82	54,20	135,44	31,27	"
	29,82	7,54	62,64	87,61	35,04	"
	25,50	8,55	65,95	70,95	37,68	"
	20,00	10,38	69,62	52,72	44,22	"
	9,95	13,69	76,36	23,60	52,09	"
	0	17,40	82,60	0	61,43	"
Лит.						

Примечание: М. П. (±0,02); τ = 30 мин. Анализ жидкой фазы: BO₃³⁻ - титрованием раствором щелочи в присутствии маннита (индикатор фенолфталеин), H₂SO₄ - титрованием раствором щелочи (индикатор метиловый оранжевый). Анализ твердой фазы: методом Кавендиша (добавляемый компонент KIO₃).

$SO_2 - B_2O_3 - H_2O$

M. Levi | J. Chem Soc 1927 2120

H₂BO₃/B₂O₃ 1:77.1 on ponds

t, °C	Жидкая фаза				d ₄ ^t	Твердая фаза	
	вс. %						
	SO ₂	H ₂ SO ₃	B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃			
25	87,72		4,82	8,56	—	SO ₂ ·3B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	
	86,50		4,96	8,81	—	"	
	86,21		5,07	9,00	—	"	
	73,66	90,2	10,39	18,4	1,882	"	
	70,02	85,8	12,00	21,3	—	"	
	63,36	77,6	15,23	27,0	—	"	
	25	61,44	75,3	16,07	28,5	—	SO ₂ ·3B ₂ O ₃ ·3H ₂ O
		57,32	70,2	18,34	32,6	—	"
		52,89	64,8	21,06	37,4	—	"
		51,87	63,5	21,85	38,8	—	"
47,27		57,9	20,93	37,2	—	SO ₂ ·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	
51,87		63,5	15,45	27,4	—	"	
54,20		66,4	11,73	20,8	—	"	
54,73		67,0	10,32	18,3	1,617	"	
55,74		68,3	7,70	13,7	—	"	
53,50		65,5	8,12	14,4	1,668	H ₃ BO ₃	
45	54,16	66,3	7,17	12,7	—	"	
	54,66	66,9	6,09	10,8	—	"	
	55,84	68,4	2,69	4,78	1,625	"	
	54,89	67,2	1,47	2,61	—	"	
	53,94	66,1	1,46	2,59	—	"	
	46,80	57,3	0,65	1,15	1,479	"	
	44,44	54,3	0,68	1,21	1,446	"	
	41,78	51,2	0,71	1,26	1,412	"	
	32,78	40,15	0,87	1,54	1,305	"	
	30,62	37,5	0,97	1,72	1,284	"	
45	28,82	35,3	1,04	1,85	1,270	"	
	17,56	21,5	1,54	2,73	1,160	"	
	11,85	14,51	2,00	3,55	1,112	"	
	9,12	11,17	2,18	3,87	1,088	"	
	2,90	3,55	2,79	4,95	1,039	"	
	1,96	2,40	2,87	5,10	1,032	"	
	0		3,08	5,47	1,017	"	
	60,41	74,0	17,91	31,9	—	SO ₂ ·3B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	
	57,70	70,7	19,25	34,2	—	"	
	59,87	73,3	23,60	41,9	—	"	
57,22	70,1	13,56	24,1	1,800	SO ₂ ·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O		
62,66	76,7	6,85	12,16	—	"		
60,89	74,6	4,89	8,68	—	"		
56,65	69,4	6,14	10,90	1,685	"		
54,11	66,3	8,33	14,8	1,671	"		
52,25	64,0	7,07	12,55	1,628	H ₃ BO ₃		
43,87	55,0	0,13	0,23	1,446	"		
25,48	31,2	1,89	3,36	1,231	"		
10,18	12,47	3,51	6,23	1,097	"		
8,58	10,5	3,74	6,64	1,086	"		
1,91	2,36	4,81	8,58	1,046	"		
0,47	0,58	5,07	9,0	1,029	"		
0		5,17	9,18	1,023	"		
Лит.							

Примечание: 1. τ - до нескольких недель. Анализ жидкой фазы: SO₂ и B₂O₃ - титрованием 0,1 н. раствором ЮН с л-нитрофенолом, затем с маннитом и фенолфталеином. Анализ твердой фазы: М. П.

$H_2SO_4-H_2BO_3-H_2O$

А. П. Перова ЖИХ 28 вып. 8 747 (1955)

t, °C	Жидкая фаза			Твердая фаза	t, °C	Жидкая фаза			Твердая фаза			
	вс. %					вс. %						
	H ₂ SO ₄	H ₂ BO ₃	H ₂ O			H ₂ SO ₄	H ₂ BO ₃	H ₂ O				
0	56,2	0,3	43,5	H ₂ BO ₃	50	18,4	5,8	75,8	H ₂ BO ₃			
	46,2	0,6	53,2			"	"	"		"		
	30,8	0,8	68,4			"	"	"		"		
	19,3	1,4	79,7			"	70	54,6		3,3	42,1	"
	11,3	1,80	86,90			"	"	44,7		3,8	51,5	"
25	-	2,59°	97,41	"	"	29,0	5,9	65,1	"			
	56,0	0,8	43,0	"	"	17,8	9,3	72,9	"			
	46,0	1,2	52,8	"	"	10,1	11,5	78,4	"			
	30,2	1,8	68,0	"	"	-	15,8°	84,2	"			
	18,8	2,8	78,4	"	90	5,7	0,6	40,1	"			
50	11,0	3,6	85,4	"	"	4,7	6,4	49,9	"			
	-	5,5°	94,5	"	"	28,1	10,0	61,9	"			
	55,6	1,8	42,6	"	"	17,0	13,0	70,0	"			
	45,7	2,4	51,9	"	"	9,5	16,8	73,7	"			
	29,6	3,6	66,8	"	"	-	23,3°	76,7	"			

$H_2SO_4-H_2BO_3-H_2O$

Р. Ф. Наймушина, Труды Института хим. наук АН КазССР, 10, 169 (1964)

t, °C	Жидкая фаза		Твердая фаза	t, °C	Жидкая фаза		Твердая фаза	
	вс. %				вс. %			
	H ₂ SO ₄	H ₂ BO ₃			H ₂ SO ₄	H ₂ BO ₃		
0	71	2,71	H ₂ BO ₃	50	64,87	6,27	H ₂ BO ₃	
	65,27	1,09			"	"		"
	54,77	0,52			"	"		"
	46,12	0,6			"	"		"
	34,98	0,82			"	"		"
	19,18	1,23			"	"		"
	15,14	1,42			"	"		"
4,22	2,01	"	"	"				
0	2,51	"	"	"	"			

Примечание. М. И. и изотермическое испарение. τ — до 7 суток. Анализ жидкой фазы: H₂SO₄ — титрованием 0,1 н. раствором NaOH (индикатор метиловый оранжевый), H₂BO₃ — титрованием 0,1 н. раствором NaOH в присутствии манната (индикатор фенолфталеин). Анализ твердой фазы: микр.

$H_2SO_4-H_2BO_3-H_2O$

Б. А. Беремж., Р. Ф. Наймушина, Н. А. Каражанов Изв. АН КазССР сер. хим., вып. 2, 10 (1970)

t, °C	Жидкая фаза				Твердая фаза		
	вс. %						
	H ₂ SO ₄	SO ₃	B ₂ O ₃	H ₂ PO ₃			
25	71,06	58,09	2,51	4,46	2B ₂ O ₃ ·H ₂ SO ₄ ·9H ₂ O		
	68,75	56,12	1,78	3,16			
	63,82	52,10	1,46	2,59			
	51,06	41,68	1,19	2,11			
	46,80	38,20	1,21	2,15			
	43,14	35,22	1,20	2,13			
	39,89	32,56	1,20	2,13			
	38,12	31,12	1,27	2,25			
	36,87	30,10	1,32	2,34			
	35,41	28,91	1,30	2,31			
	32,25	26,33	1,35	2,40			
	29,06	23,72	1,40	2,49			
	26,17	21,36	1,45	2,57			
	24,50	20,00	1,56	2,77			
	23,72	19,36	1,70	3,02			
	22,31	18,21	1,71	3,04			
	18,77	15,32	1,86	3,30			
	15,81	12,91	1,98	3,52			
	13,74	11,22	2,08	3,69			
	9,33	7,62	2,46	4,37			
4,47	3,65	2,75	4,88				
30	64,19	52,40	1,82	3,23	2B ₂ O ₃ ·H ₂ SO ₄ ·9H ₂ O		
	58,93	48,11	1,45	2,57			
	49,25	40,20	1,20	2,13			
	47,43	38,72	1,27	2,25			
	44,36	36,21	1,28	2,27			
	41,06	33,52	1,33	2,36			
	38,12	31,12	1,32	2,34			
	34,67	28,30	1,37	2,43			
	29,36	23,97	1,46	2,59			
	28,31	23,11	1,56	2,77			
	26,59	21,71	1,68	2,98			
	18,29	14,93	1,82	3,23			
	17,51	14,29	2,48	4,40			
	13,85	11,31	2,67	4,56			
	9,46	7,72	2,63	4,67			
	3,97	3,24	3,17	5,63			
			3,46	6,14			
	35	67,29	54,93	3,02		5,36	2B ₂ O ₃ ·H ₂ SO ₄ ·9H ₂ O
		64,01	52,25	2,11		3,75	
		59,77	48,79	1,93		3,43	
54,70		44,65	1,72	3,05			
45,97		37,53	1,47	2,61			
39,59		32,32	1,50	2,66			
39,41		32,17	1,52	2,70			
38,73		31,62	1,59	2,82			
33,33		27,21	1,61	2,86			
32,32		26,38	1,64	2,91			
29,61		24,17	1,68	2,98			
23,14		18,89	1,89	3,36			
19,12		15,61	2,35	4,17			
14,28		11,66	2,72	4,83			
9,32		7,61	3,31	5,88			
4,47		3,65	3,68	6,50			
			4,21	7,47			

