

鹽化알루미늄 水溶液으로부터 Aluminum Citrate의 合成 研究[†]

✉李 華 永

韓國科學技術研究院 二次電池研究센터

A Study on the Synthesis of Aluminum Citrate from Aluminum Chloride Solutions[†]

✉Hwa-Young Lee

Battery Research Center, Korea Institute of Science & Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

요 약

염화알루미늄 수용액으로부터 알루미늄 유기화합물인 구연산알루미늄 합성실험을 수행하였다. 수용액중 알루미늄 농도와 구연산 농도비율은 몰비 2.5가 되도록 첨가해 주었으며, 합성된 구연산알루미늄은 화학분석, X-선 회절분석, 입도분석 및 SEM 분석을 통하여 시료특성을 평가하였다. 알루미늄 수용액으로부터 구연산알루미늄을 합성하기 위해서는 에탄올/알루미늄 수용액 혼합비율을 4.0이상으로 유지하여야 하는 것으로 나타났다. 또한, 97% 이상의 회수율을 얻기 위해서는 혼합액의 pH를 7.0이상으로 조절하여야 하는 것으로 나타났다. 합성반응을 통해 얻은 구연산알루미늄의 화학분석결과 NH₄ 17.0%, Al 4.01% 및 C 25.7%이었으며, 이의 화학식은 (NH₄)₃Al(C₆H₄O₇)₂ · 2H₂O임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 구연산알루미늄, 염화알루미늄, 암모니아, 합성, 에탄올

Abstract

An investigation on the synthesis of aluminum citrate, one of the aluminum organic compounds, has been performed using aluminum chloride solutions as a starting material. For the synthesis of aluminum citrate, citric acid was added to aluminum solutions with the mole ratio of citric acid to aluminum to be 2.5 and aluminum citrate synthesized was also characterized in terms of chemical analysis, X-ray diffraction, particle size measurement and SEM analysis. As a result, it was found that the ratio of ethanol/Al solution more than 4.0 was required for the synthesis of aluminum citrate from aluminum solutions. Furthermore, the pH should be controlled to be more than 7.0 in order to obtain the recovery of aluminum citrate higher than 97%. From the chemical analysis of aluminum citrate synthesized in this work, the content of NH₄, Al and C was found to be 17.0, 4.01 and 25.7%, respectively. Accordingly, the aluminum citrate synthesized from aluminum solutions was confirmed to be (NH₄)₃Al(C₆H₄O₇)₂ · 2H₂O.

Key words: aluminum citrate, aluminum chloride, ammonia, synthesis, ethanol

1. 서 론

알루미늄은 철과 함께 가장 많이 사용되는 범용 금속 중의 하나로써, 이의 제조는 천연광물인 보오크사이트(bauxite)로부터 추출/제조한 알루미늄을 고온용융 전기

분해하는 방법을 사용하고 있다. 공업적으로 대부분의 알루미늄은 보오크사이트를 처리하여 생산하고 있으나¹⁻⁷⁾ 보오크사이트 이외에도 알루미늄을 함유하는 천연 광물로는 kaolin, clays, shale, alunite, dawsonite, anorthosite 등이 있는 것으로 알려져 있다. 주지하는 바와 같이 알루미늄 화합물의 출발물질은 Bayer 공정을 통해 제조한 수산화알루미늄(aluminum hydroxide)이며, 이를 소성하여 알루미늄을 얻은 다음 이를 원료로 고온용융 전기분

[†] 2009년 8월 24일 접수, 2009년 10월 13일 1차수정

2009년 11월 18일 수리

✉E-mail: hylee@kist.re.kr

해함으로써 금속 알루미늄을 제조하게 된다. 알루미늄은 연성과 전성이 커서 전선으로 만들거나 박막으로 가공하여 각종 산업에 광범위하게 사용되고 있다. 또한, 대표적인 무기화합물인 수산화알루미늄과 이를 소성한 알루미늄산화물은 내화물, 촉매, 각종 수처리제 및 고급 세라믹 원료로서 필수적인 기초 소재로 활용되고 있으며, 국내에서도 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 전세계 알루미늄 생산량은 약 4,300만톤/년으로 추정되고 있으며, 대표적 알루미늄 업체인 미국 Alcoa 사가 약 1,400만톤/년을 생산/판매하고 있는 것으로 나타나고 있다. 국내에도 점토를 비롯한 알루미늄 자원이 풍부하기는 하나 현재 활용은 되지 않고 있으며, KC(주)에서 보오크사이트를 수입하여 이로부터 기초 원료인 수산화알루미늄과 알루미늄을 생산하고 있다. 이와 같은 알루미늄계 무기화합물 이외에도 최근에는 alkoxide 및 carboxylate계 알루미늄 유기화합물이 다양하게 제조 및 응용이 되고 있는데, 이들 알루미늄 유기화합물들은 의약품, 화장품, 염료 첨가제 및 고순도 알루미늄계 세라믹 제조를 위한 전구체 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 공업적으로 알루미늄 유기화합물을 제조하는 방법은 크게 Bayer 공정에서 생산된 수산화알루미늄을 원료로 하여 제조하는 방법과 고순도 금속 알루미늄을 원료로 하여 제조하는 방법으로 구분할 수 있으나 수산화알루미늄을 원료로 하는 방법은 순도가 낮기 때문에 별도의 정제 공정을 필요로 하게 되며, 따라서 공업적으로는 대부분 고순도 알루미늄 금속을 원료로 사용하는 경우가 많다.^{1,2)} 그러나, 우리나라의 경우 고순도 알루미늄 금속은 전량 고가로 수입하여야 하기 때문에 외국과의 경쟁력에 있어서 불리한 입장에 있으며, 따라서 국내에서 조달이 가능하고 가격도 비교적 저렴한 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조기술을 시급히 개발할 필요성이 있다.

본 논문에서는 이와 같이 Bayer 공정을 통해 제조한 수산화알루미늄을 원료로 사용하여 알루미늄 유기화합물의 하나인 aluminum citrate를 합성하기 위한 전단계 연구로서, 우선 염화알루미늄(aluminum chloride hexahydrate, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$)을 원료로 하여 알루미늄 수용액으로부터 aluminum citrate 합성시 제반 실험변수의 영향을 조사하고 합성된 aluminum citrate의 특성을 평가함으로써 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 시료 및 실험 방법

알루미늄 수용액으로부터 aluminum citrate의 합성은 전보¹⁾에서 실시한 aluminum oxalate의 합성방법과 마찬가지로 알루미늄 수용액에 citric acid($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, FW 210.14, EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 첨가하고 이를 ethanol(99.7%, Daejung Pure Chemicals, Co.)과 일정 비율로 혼합한 다음 암모니아수(NH_4OH , EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 첨가하여 혼합액의 pH(pH Meter, Fischer Scientific, Accumet Model 20)를 조절하였다. 이때 수용액중 알루미늄 이온 농도와 citric acid 농도비율은 aluminum citrate의 이론적 몰비인 2.0보다 과잉상태인 몰비 2.5가 되도록 첨가해 주었으며, 출발물질인 알루미늄 수용액은 염화알루미늄(aluminum chloride hexahydrate, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, EP grade, Junsei Chemical Co.)을 증류수에 소정 농도로 용해시켜 제조하였다. 합성방법은 알루미늄 수용액을 일정량 채취하여 비이커에 넣고 citric acid 및 ethanol을 정해진 비율로 첨가하고 나서 암모니아수를 서서히 첨가하였다.

암모니아수가 첨가되면 혼합액의 pH가 증가하면서 aluminum citrate 침전물이 형성되어 순식간에 뿌연 현탁액으로 전환되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이때 침전물이 매우 빠른 속도로 형성되기 때문에 전보¹⁾에서와 마찬가지로 본 실험에서는 별도의 반응시간은 측정하지 않고 가능한 한 빠른 시간내에 최종 pH를 측정하고, aluminum citrate를 여과한 다음 ethanol로 몇 번 반복 세척하여 oven에서 건조시켰다. 이와 같이 합성한 aluminum citrate는 화학분석(NH_4 : Ion Chromatography, C: Elemental Analyzer, Al: ICP Spectrophotometer), X-선 회절분석, 입도분석(Particle size analyzer, Model: Beckman Coulter LS PSA) 및 SEM 분석(Model: FEI XL 30 ESEM)을 통하여 시료특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 수용액으로부터 aluminum citrate 합성

Fig. 1은 원료광물인 보오크사이트로부터 최종 산물인 aluminum citrate의 제조공정도를 도시한 것으로써, 앞에서 설명한 바와 같이 현재 Bayer process를 통한 수산화알루미늄의 생산까지는 국내에서 상업화되어 있는 상태이다. 따라서, 향후에는 수산화알루미늄을 원료로 중간 산물인 염화알루미늄(aluminum chloride hexahydrate,

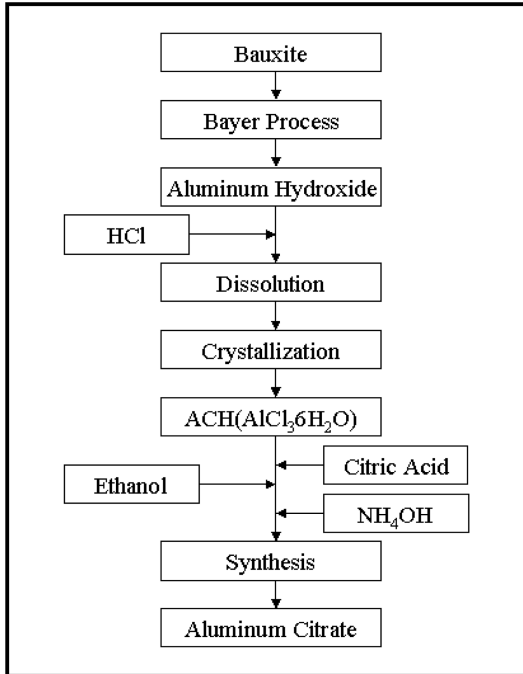


Fig. 1. Flow sheet for preparation of aluminum citrate from aluminum hydroxide.

AlCl₃·6H₂O)을 제조하고 이로부터 aluminum citrate를 합성하기 위한 일련의 기술개발이 이루어져야 하며, 본 연구에서는 이의 전단계로써 염화알루미늄을 출발 물질로 사용하여 aluminum citrate의 합성특성을 조사하고자 하였다.

Fig. 2는 염화알루미늄을 증류수에 일정 농도로 용해한 알루미늄 수용액에 citric acid를 첨가하고 여기에 ethanol을 혼합한 다음 암모니아수로 pH를 8.0으로 조절하여 aluminum citrate를 합성하였을 때, 초기 Al 농도에 따른 aluminum citrate 합성을 변화를 도기한 것이다. 여기에서 aluminum citrate 합성율은 초기 알루미늄 수용액에 함유된 Al이 aluminum citrate로 전환된 비율을 의미하며, 이때의 합성율은 합성 전후의 용액중의 Al 농도를 분석하여 계산하였다. 한편, 본 실험에서 citric acid의 첨가량은 aluminum citrate 합성시 Al : citrate의 이론적 몰비인 1 : 2보다 다소 높은 1 : 2.5의 비율로 고정시켜 citric acid를 첨가해 주었다. Fig. 2에서 보는 것처럼 ethanol/Al solution 혼합비율 5, citric acid/Al 몰비 2.5에서 aluminum citrate를 합성하는 경우 초기 Al 농도 1~5.1 g/l 범위에서 대체로 90% 이상의 합성율을 보이는 것으로 나타났다. aluminum

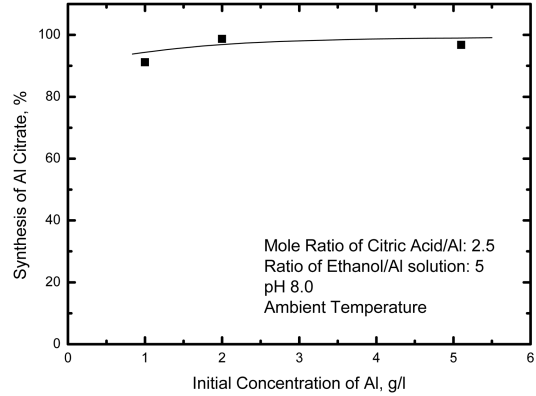


Fig. 2. Effect of initial concentration of Al on synthesis of Al citrate.

citrate 합성시 수용액중 초기 Al 농도가 너무 낮으면 제조단가 상승을 초래하게 되고, 반면 너무 높으면 합성시 높은 고체농도로 인하여 원활한 교반이 이루어지지 않을 수 있다. 본 실험을 통해 aluminum citrate 합성시 수용액중 초기 Al 농도는 5 g/l 내외로 유지하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

Fig. 3은 ethanol/Al solution 혼합비율 5, 수용액중 초기 Al 농도 5.1 g/l 및 citric acid/Al 몰비 2.5의 조건에서 pH에 따른 aluminum citrate 합성을 변화를 도기한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 pH 4 이하에서는 aluminum citrate가 전혀 생성되지 않았으나, pH 4를 넘어서면 급격하게 aluminum citrate가 생성되기 시작하여 pH 7 이상에서는 97% 이상의 합성율을 보였다. 따라서, 본 실험의 결과를 보면 aluminum citrate 합성시 적정 pH는 7 이상인 것으로 파악되고 있으며, 전보¹⁾

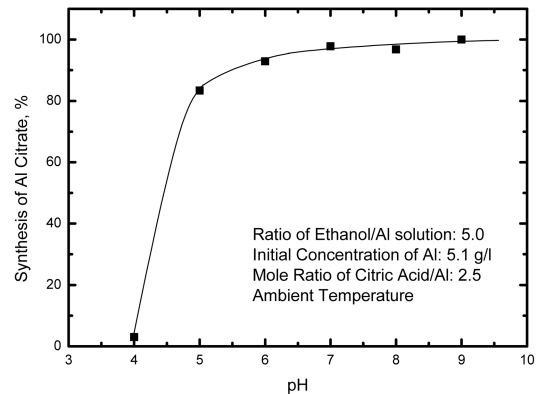


Fig. 3. Effect of pH on synthesis of Al citrate.

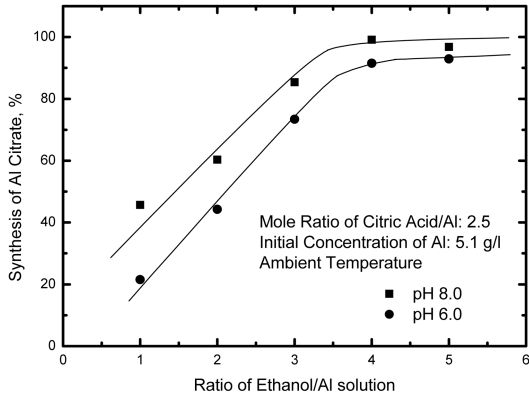


Fig. 4. Variation of synthesis of Al citrate with ratio of ethanol/Al solution.

에서 보고된 aluminum oxalate 합성시 적정 pH 8 에 비해서는 다소 낮은 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 ethanol/Al solution 혼합비율에 따른 aluminum citrate 합성을 변화를 나타낸 것으로써, 그림에서 보는 것처럼 ethanol 혼합비율이 증가할수록 aluminum citrate 합성율도 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 알루미늄 수용액에 대한 ethanol 첨가량이 증가할수록 aluminum citrate 합성이 촉진되는 이유는 aluminum citrate가 수용성 화합물로서 물에는 용해가 잘되나 알코올에는 용해가 되지 않기 때문으로서, 실험 결과에 의하면 90% 이상의 합성율을 얻기 위해서는 ethanol/Al solution 혼

합비율을 4 이상으로 유지하여야 함을 알 수 있었다.

3.2. aluminum citrate의 특성평가

Table 1은 본 실험에서 합성한 aluminum citrate의 화학분석 결과를 나타낸 것이다. 화학식 $(NH_4)_5Al(C_6H_4O_7)_2 \cdot 2H_2O$ (MW 529.41)으로 표시되는 aluminum citrate의 이론치와 본 실험에서 합성한 aluminum citrate의 실제 분석치를 비교해 보면, 표에서 보는 것처럼 주요 항목인 NH_4 , Al 및 C에 대한 이론치가 각각 17.0, 5.1 및 27.2%이고 실제 분석치 또한 이와 매우 유사한 17.0, 4.01 및 25.7%의 값을 보이고 있다.

따라서, 본 실험에서 합성을 통해 얻은 aluminum citrate의 화학식은 Al 과 citrate 비율이 1 : 2인 $(NH_4)_5Al(C_6H_4O_7)_2 \cdot 2H_2O$ 임을 확인할 수 있었으며, 이는 문헌¹⁰에 보고된 화학식과 일치하는 것으로 나타났다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 각각 aluminum citrate의 입도분석 및 X-선 회절분석결과를 나타낸 것으로써, 입도의 경우 대략 1~100 μm 의 범위에서 분포되어 있는 것으로 관찰되었으며 평균입도는 17.3 μm 이었다.

Table 1. Chemical analysis of aluminum citrate obtained in this work (unit: %)

	NH_4	Al	C
Experimental	17.0	4.01	25.7
Theoretical	17.0	5.1	27.2

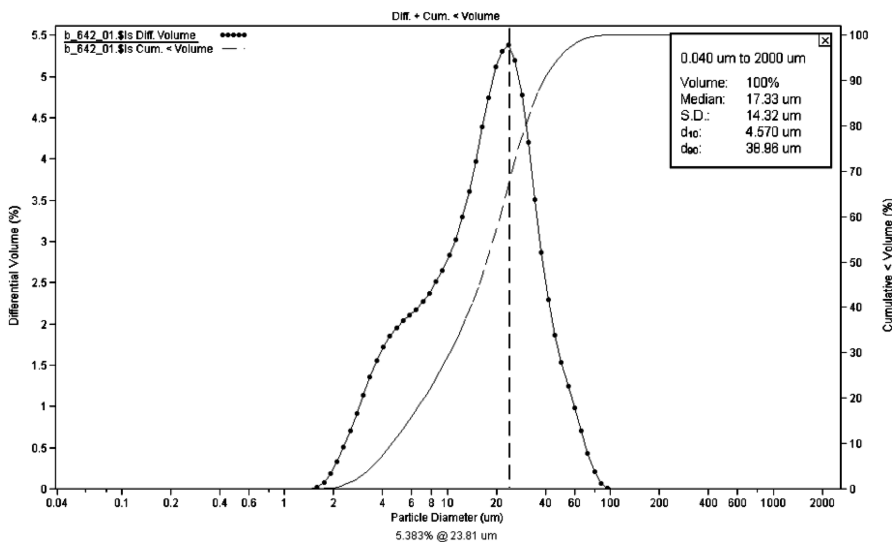


Fig. 5. Particle size distribution of aluminum citrate synthesized in this work.

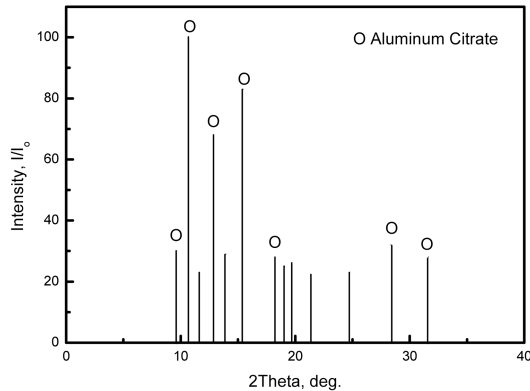


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of aluminum citrate synthesized in this work.

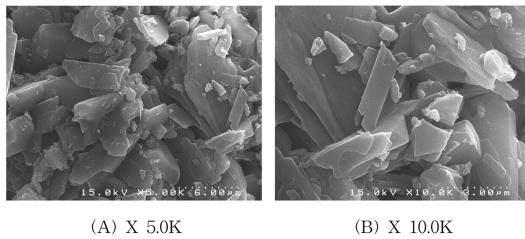


Fig. 7. SEM photos of aluminum citrate synthesized in this work.

Fig. 7은 합성 시료의 SEM 사진을 보여주는 것으로써, 입자 모양을 살펴보면 표면이 매끄러운 평판형 입자가 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 또한, 평판형 입자의 옆면은 사각 혹은 육각의 일정한 형태를 보이지 않고 불규칙한 모습을 보여주었다. 특이한 점은 액상에서 합성된 시료임에도 불구하고 입자 표면이 상당히 매끄러운 특징을 가지고 있었다.

4. 결 론

수산화알루미늄을 원료로 사용하여 알루미늄 유기화합물인 aluminum citrate를 제조하기 위한 전단계 연구로서, 염화알루미늄 수용액으로부터 aluminum citrate의 합성실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 초기 Al 농도에 따른 aluminum citrate의 합성을 변화를 조사한 결과 ethanol/Al solution 혼합비율 5, citric acid/Al 몰비 2.5에서 aluminum citrate 합성시 초기 Al 농도 1~5.1 g/l 범위에서 대체로 90% 이상의 합성율을 보이는 것으로 나타났다. 이와 같이 알루미늄

수용액으로부터 aluminum citrate를 합성하는 경우 적정 Al 농도는 5 g/l 내외로 유지하는 것이 바람직하였다.

(2) pH의 영향에 있어서 pH 4 이하에서는 aluminum citrate가 전혀 생성되지 않았으나, pH 4를 넘어서면 급격하게 aluminum citrate가 생성되기 시작하여 pH 7 이상에서는 97% 이상의 합성율을 보였다. 따라서, 알루미늄 수용액으로부터 aluminum citrate 합성시 적정 pH는 7 이상으로 유지하여야 함을 알 수 있었다.

(3) ethanol/Al solution 혼합비율의 영향에 있어서 알루미늄 수용액에 대한 ethanol 첨가량이 증가할수록 aluminum citrate 합성율은 증가하는 것으로 나타났으며, 실험 결과 90% 이상의 합성율을 얻기 위해서는 ethanol/Al solution 혼합비율을 4 이상으로 유지하여야 함을 알 수 있었다.

(4) 본 실험에서 얻은 합성 시료의 화학분석 결과 주요 항목인 NH_4 , Al 및 C에 대하여 이론치와 실제 분석치가 매우 유사한 값을 보였으며, 이를 통해 aluminum citrate의 화학식은 Al 과 citrate 비율이 1 : 2인 $(\text{NH}_4)_5\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 임을 알 수 있었다.

(5) 합성된 aluminum citrate의 입도는 대략 1~100 μm 의 범위에 분포하고 있었으며, 평균입도는 17.3 μm 이었다. 또한, 입자 모양에 있어서는 표면이 매끄러운 평판형 입자가 대부분을 차지하는 것으로 나타났으며, 평판형 입자의 옆면은 일정한 형태를 보이지 않고 불규칙한 모습을 보였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 이화영, 조병원, 2009: 수산화알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 합성연구, 한국자원리싸이클링학회지, **18**(4), pp. 38-43.
2. 이화영, 2009: 수산화알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 제조기술, 세라미스트, **12**(2), pp. 20-26.
3. Park, J. Y., Oh, S. G., Paik, U. and Moon, S. K., 2002: Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent, Materials Letters, **56**, pp. 429-434.
4. Teir, S. et al., 2007: Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, Int. J. Miner. Process., **83**, pp.

36-46.

5. Dash, B. *et al.*, 2009: *Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor*, Hydrometallurgy, **95**, pp. 297-301.
6. Martin, E. S. and Weaver, M. L., 1993: *Synthesis and properties of high-purity alumina*, American Ceramic Society Bulletin, **72**, pp. 71-77.
7. Hernandez, C., Banza, A. N. and Gock, E., 2007: *Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation*, Journal of Hazardous Materials, **B139**, pp. 25-30.
8. C. Clar, A. N. Scian, and E. F. Aglietti, 2003: *Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels*, Thermo-chimica Acta, **407**, pp. 33-40.
9. L. Weng, D. Huang, X. Jiang, 1993: *Synthesis of aluminum nitride from aluminum citrate precursor*, Materials Letters, **18**, pp. 159-162.
10. Matzapetakis, M. *et al.*, 1999: *Synthesis, structural characterization, and solution behavior of the first monolayer; aqueous aluminum citrate complex*, Inorganic Chemistry, **38**, pp. 618-619.
11. Matzapetakis, M. *et al.*, 2001: *Synthesis, pH-dependent structural characterization, and solution behavior of aqueous aluminum and gallium citrate complexes*, Inorganic Chemistry, **40**, pp. 1734-1744.
12. Ibrahim, D. M. and Abu-Ayana, Y. M., 2009: *Preparation of nano alumina via resin synthesis*, Materials Chemistry and Physics, **113**, pp. 579-586.

李 華 永

- 현재 한국과학기술연구원 이차전지연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제10권 4호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리싸이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.