

水酸化알루미늄으로부터 Aluminum Oxalate의 合成 研究[†]

*李華永 · 趙炳源

韓國科學技術研究院 二次電池研究中心

A Study on the Synthesis of Aluminum Oxalate from Aluminum Hydroxide[†]

*Hwa-Young Lee and Byung-Won Cho

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

요 약

수산화알루미늄을 원료물질로 하여 알루미늄 유기화합물인 aluminum oxalate 합성실험을 수행하였다. 이를 위해 국산 99.7% 순도의 수산화알루미늄을 옥살산으로 용해하는 방법으로 알루미늄 수용액을 제조하였으며, 실험결과 옥살산 농도 1.0 mole/l, 반응온도 90°C에서 16시간 용해시 거의 100%에 가까운 용해율을 얻을 수 있었다. 알루미늄 수용액으로부터 aluminum oxalate를 합성하기 위해서는 ethanol/Al solution 혼합비율을 2.0이상으로 유지하여야 하는 것으로 나타났다. 또한, 90% 이상의 회수율을 얻기 위해서는 혼합액의 pH를 8.2이상으로 조절하여야 하는 것으로 나타났다. 합성반응을 통해 얻은 aluminum oxalate의 화학분석결과 NH₄ 14.5%, Al 7.18% 및 C 17.4%이었으며, 이의 화학식은 (NH₄)₃Al(C₂O₄)₃ · 3H₂O임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 옥살산알루미늄, 수산화알루미늄, 용해, 합성, 에탄올

Abstract

The synthesis of aluminum oxalate, one of the aluminum organic compounds, has been performed using aluminum hydroxide as a raw material. For this aim, domestic aluminum hydroxide of 99.7% purity was dissolved by oxalic acid to produce an aqueous aluminum solution. As a result, it was found that aluminum hydroxide could be dissolved almost completely by the reaction with 1.0 mole/l oxalic acid solution at 90°C for 16 hr. It was strongly required to keep the ratio of ethanol/Al solution more than 2.0 for the synthesis of aluminum oxalate from the aluminum solution. Furthermore, the pH should be controlled to be more than 8.2 in order to obtain the recovery of aluminum oxalate higher than 90%. From the chemical analysis of aluminum oxalate prepared in this work, the content of NH₄, Al and C was found to be 14.5, 7.18 and 17.4%, respectively. Accordingly, the aluminum oxalate synthesized from the aluminum solution was confirmed to be (NH₄)₃Al(C₂O₄)₃ · 3H₂O.

Key words : aluminum oxalate, aluminum hydroxide, dissolution, synthesis, ethanol

1. 서 론

알루미늄은 지구성분 가운데 산소(O) 및 규소(Si)에 이어 3번째로 많은 원소로서, 지구표면의 약 8%를 차지하고 있다. 특히, 금속 가운데는 가장 많은 양을 차지하고 있으며 열과 전기에 대한 전도율이 높고 비중이 2.69로 매우 가볍기 때문에 각종 산업에 상당히 광범위하게 응

용되고 있기도 하다. 이와 같은 알루미늄은 금속이외에 여러 가지 무기 및 유기화합물 형태로도 공업적으로 매우 중요한 소재 및 원료로 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 대표적인 무기화합물로는 수산화알루미늄과 이를 소성한 알루미늄나를 들 수 있으며, 주지하는 바와 같이 이들 화합물은 내화물, 촉매, 각종 수처리제 및 고급 세라믹원료로서 필수적인 기초 소재로 활용되고 있으며, 국내에서도 그 사용량은 지속적으로 증가하고 있다. 국내에도 점토를 비롯한 알루미늄 자원이 풍부하기는 하나 현재 활용은 되지 않고 있으며, 보오크사이트를 수입하여 이로부터 기초 원

[†] 2009년 2월 13일 접수, 2009년 4월 16일 1차수정, 2009년 6월 20일 2차수정, 2009년 6월 25일 수리

* E-mail: hylee@kist.re.kr

료인 수산화알루미늄과 알루미늄을 생산하고 있다.

알루미늄 자원으로부터 알루미늄을 회수하기 위한 제련기술은 우선 산 및 알칼리 용액에 의한 원료물질의 용해⁵⁻⁸⁾로부터 출발하게 되며, 그 중 대표적인 것이 오래전부터 이용되어 온 Bayer Process로서 앞에서 언급한 바와 같이 국내에서는 전남 영암군 소재의 KC(주)에서 연간 약 140,000 톤의 생산능력을 가지고 수산화알루미늄을 생산하고 있다.

한편, 알루미늄은 무기화합물 이외에도 alkoxide 및 carboxylate 등의 매우 다양한 유기화합물이 산업적으로 응용되고 있는데, 이들 알루미늄 유기화합물들은 의약품, 화장품, 염료 및 각종 정밀화학 중간소재 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다.⁹⁻¹²⁾ 알루미늄 유기화합물의 제조는 크게 Bayer Process에서 생산된 수산화알루미늄을 원료로 하여 제조하는 방법과 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. 그러나, 이와 같이 고순도 알루미늄 금속을 원료로 하여 유기화합물을 제조하는 경우 가장 큰 문제점은 사용하는 원료가 비싸기 때문에 제품 가격이 매우 고가라는 점으로서, 향후에는 비교적 저렴한 원료인 수산화알루미늄을 원료로 한 알루미늄 유기화합물 제조기술이 개발될 필요성이 있다.

본 논문에서는 Bayer Process를 통해 제조한 수산화알루미늄을 원료로 사용하여 알루미늄 유기화합물의 하나인 aluminum oxalate를 합성하기 위한 연구로서, 원료물질인 수산화알루미늄을 유기산인 옥살산으로 용해시키고 이를 통해 얻은 알루미늄 수용액으로부터 aluminum oxalate 합성시 제반 실험변수의 영향을 조사하고 합성된 aluminum oxalate의 특성을 평가함으로써 향후 고순도 알루미늄 유기화합물을 제조하기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 수산화알루미늄 시료 및 화학분석

본 실험에서는 aluminum oxalate 합성을 위한 원료물질로서 공업용 순도(99.7%)의 수산화알루미늄을 사용하였으며, 이를 대상으로 유기산인 옥살산(oxalic acid)을 이용하여 용해실험을 수행하였다. 용해실험에 사용한 원료물질은 국내 수산화알루미늄 및 알루미늄 제조

업체에서 생산된 공업용 규격의 수산화알루미늄으로서 (Sample Code: KH-25R), 이에 대한 화학분석 및 입도 측정(Particle size analyzer, Model: Beckman Coulter LS PSA) 결과는 전보¹⁾에 발표한 바와 같다. 입도분석 결과에 의하면 KH-25R의 평균입도는 22.9 μm 이며, 입도분포는 bimodal 형태의 분포를 보여 주었다. 한편, 수산화알루미늄에 함유된 불순물중 가장 함량이 높은 성분은 Na로서 이는 원료인 bauxite를 Bayer process를 통해 처리하는 과정에서 불가피하게 투입되는 NaOH 혹은 Na_2CO_3 로 인하여 Na 성분이 혼입되었기 때문으로 풀이된다. 또한, Na 이외의 불순물로서 미량의 Fe, Si, Ca 등이 원료물질에 함유되어 있음을 알 수 있었다.

2.2. 실험 방법

수산화알루미늄의 옥살산에 의한 용해실험은 전보¹⁾에서 사용한 실험장치와 동일하며, 실험방법은 온도 제어가 부착된 heating mantle에 1L 비이커를 삽입한 다음 oxalic acid($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M.W. 126.07, EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 소정 농도로 조절된 용해액 500 ml를 채우고 대상 원료인 수산화알루미늄 분말을 고체농도를 맞추어 첨가하는 방법으로 용해실험을 실시하였다. 일정시간 용해과정이 완료된 다음 잔류 고형분을 여과하여 제거하고 여과액중의 Al 이온농도 분석(ICP Spectrophotometer, Perkin Elmer, OPTIMA 5300DV) 및 잔류 고형분 정량을 통해 용해율을 측정하였다. 한편, aluminum oxalate 합성실험은 수산화알루미늄 용해액을 일정량 채취하여 ethanol(99.7%, Daejung Pure Chemicals, Co.)과 혼합한 다음 암모니아수(NH_4OH , EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 첨가하여 pH(pH Meter, Fisher Scientific, Accumet Model 20)를 조절하였다. 암모니아수가 첨가되면 혼합액의 pH가 증가하면서 aluminum oxalate 침전물이 형성되어 순식간에 뿌연 현탁액으로 전환되는 현상을 관찰할 수 있었다. 침전물이 매우 빠르게 형성되기 때문에 본 실험에서는 별도의 반응시간은 측정하지 않고 가능한 한 빠른 시간내에 최종 pH를 측정하고, aluminum oxalate를 여과한 다음 ethanol로 몇 번 반복 세척하여 oven에서 건조시켰다. 한편, 본 실험에서 합성한 aluminum oxalate는 화학분석(NH_4 : Ion Chromatography, C: Elemental Analyzer, Al: ICP Spectrophotometer), X-선 회절분석 및 SEM 분석(Model: FEI XL 30 ESEM)을 통하여 시료특성을 평가하였다. Fig. 1은 수산화알루미늄으로부터 aluminum oxalate 합성을 위한 공정도를 나타낸 것이다.

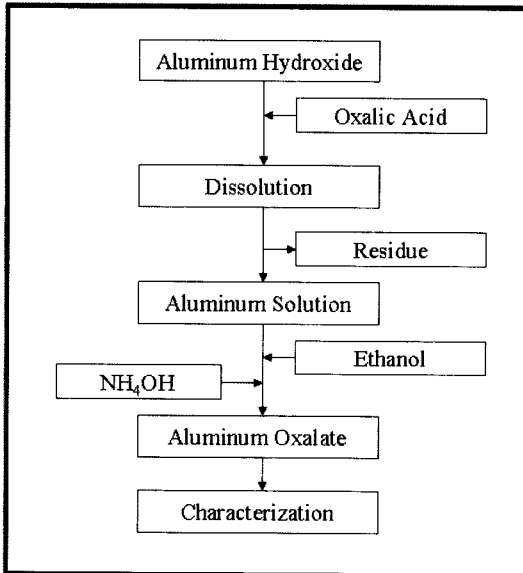


Fig. 1. Flow sheet for synthesis of aluminum oxalate from aluminum hydroxide.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 옥살산에 의한 수산화알루미늄 용해

Table 1은 KH-25R 시료를 옥살산 농도 1.0 mole/l, 고체농도 20 g/l, 반응온도 90°C에서 용해하였을 때의 용해시간에 따른 용해율을 나타내고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 수산화알루미늄을 옥살산 수용액에 용해시키는 경우 무기산인 염산 혹은 황산에 의한 용해와 마찬가지로 매우 효과적으로 용해시킬 수 있는 것으로 나타나고 있으며, 옥살산 농도 1.0 mole/l, 반응온도 90°C에서 16시간 용해시 거의 100%에 가까운 용해율을 얻을 수 있었다. 특히, 본 실험에서와 같이 aluminum oxalate를 합성하기 위해 알루미늄 수용액을 제조하고자 하는 경우 aluminum chloride 및 aluminum nitrate 등을 사용하는 것 보다는 이와 같이 수산화알루미늄을 직

접 옥살산으로 용해시키는 것이 불순물 혼입을 억제하는 효과가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 원료물질인 수산화알루미늄의 순도만 높으면 본 실험의 방법으로 합성한 aluminum oxalate는 매우 고순도의 제품을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 KH-25R을 대상으로 옥살산 농도 1.0 mole/l, 고체농도 20 g/l, 반응온도 90°C에서 16시간 용해한 용해액을 모액으로 하여 이로부터 aluminum oxalate 합성 조건에 따른 제반 특성을 조사하였다.

3.2. 수산화알루미늄 용해액으로부터 aluminum oxalate의 합성

Fig. 2는 앞에서 설명한 알루미늄 용해액과 ethanol을 혼합하여 암모니아수로 pH를 8.0~8.2 범위로 조절하여 aluminum oxalate를 합성하였을 때, 알루미늄 용해액과 ethanol의 혼합비율(부피비율)에 따른 aluminum oxalate 회수율 변화를 도시한 것이다. 여기에서 aluminum oxalate 회수율은 초기 알루미늄 용해액에 함유된 Al이 aluminum oxalate로 전환된 비율을 의미하며, 이때의 회수율은 합성 전후의 용액중의 Al 농도를 분석하여 계산하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 ethanol/Al solution 혼합비율이 0.2인 경우 aluminum oxalate 회수율은 30% 미만으로서 매우 낮으나 혼합비율이 증가함에 따라 회수율도 증가하여 혼합비율 2.0에서는 회수율이 95%를 넘고 있으며, 혼합비율 4.0에서는 거의 100%에 가까운 회수율을 보였다. 이와 같이 알루미늄 용해액에 대한 ethanol 첨가량이 증가할수록 aluminum oxalate 합성이 촉진되는 이유는 aluminum oxalate가 수용성 화합물로서 물에는 용해가 잘되나 알코올에는 용해가 되지 않기 때문으로서, Fig. 2의 결과로부터 적정 혼합비율은 2.0 이상인 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 ethanol/Al solution 혼합비율을 2.0으로 고정하고, 혼합액의 pH를 변화시켰을 때의 aluminum oxalate 회수율을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 증가할수록 회수율은 증가하는 현상을 보였으며, 90% 이상의 회수율을 얻기 위해서는 혼합액의 pH

Table 1. Dissolution of aluminum hydroxide by oxalic acid

Reaction Time, hr	3	8	16
Dissolution, %	64.7	95.4	99.3
Reaction Condition	Sample Code KH-25R Concentration of oxalic acid 1.0 mole/l Solid density 20 g/l Reaction temperature 90°C		

를 8.2 이상으로 조절하여야 하는 것으로 나타났다. 이와 같이 혼합액 pH가 알칼리성으로 갈수록 aluminum oxalate 생성이 잘되는 이유는 생성된 결정이 Al 이의 양이온을 동시에 함유하기 때문으로 풀이되며, 본 실험에서와 같이 pH 조절을 위해 암모니아수를 사용한 경우 생성된 aluminum oxalate에는 양이온으로서 암모늄 이온(NH₄⁺)이 존재하게 된다. 실제로 합성을 통해 얻은 aluminum oxalate를 화학분석을 실시한 결과는 Table 2와 같으며, 문헌^{11,12)}에 보고된 암모늄계 oxalate

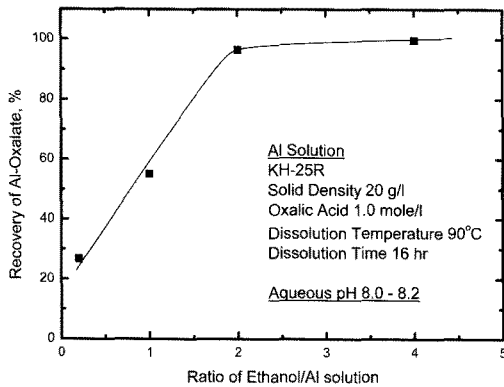


Fig. 2. Recovery of aluminum oxalate depending on ratio of ethanol/Al solution.

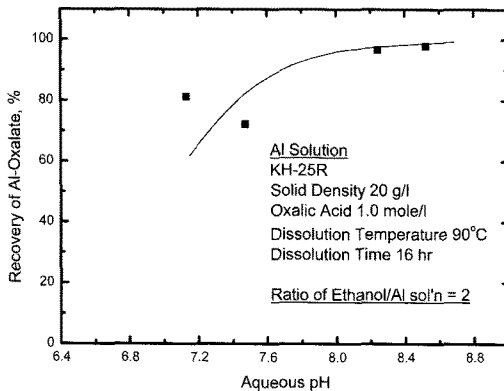


Fig. 3. Effect of aqueous pH on recovery of aluminum oxalate.

화합물인 (NH₄)₃Al(C₂O₄)₃ · 3H₂O의 이론치와 비교할 때 거의 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 aluminum oxalate 합성후 시간경과에 따른 회수율 및 pH 변화를 살펴본 것으로서, 초기 pH 7.53에서 시간이 경과함에 따라 서서히 pH 감소 현상이 나타나며 회수율에 있어서도 미미하게 증가하는 것으로 관찰되었다. 본 결과로부터 aluminum oxalate의 합성속도가 매우 빨라 초기에 거의 완료되기는 하나 미량의 합성반응은 시간이 경과하면서 꾸준하게 진행된다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 조건에서 합성한 각각의 aluminum oxalate의 SEM 사진을 보여주는 것으로서, 입자형태에 있어서는 막대 모양의 입자가 대부분을 차지하고 있었다. 또한, 합성 직후의 입자와 72시간 경과후의 입자를 비교하여 보면 막대 모양의 단축길이가 시간이 경과하면서 뚜렷하게 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이것은 초기에 결정이 생성된 후 시간이 경과함에 따라 입자 성장이 이루어지기 때문으로 풀이되고 있으며, 이때의 입자 성장은 장축길이가 보다는 단축길이가 증가하는 쪽으로 성장하고 있음을 알 수 있었다. 실제로 막대 모양 입자의 각형비(aspect ratio)를 계산하여 보면 합성 직후의 입자는 6.0~26.5 임에 비해 72시간 경과후의 입자는 2.5~9.0으로서 시간이 경과할수록 입자 각형비는 감소하는 것으로 나타났다.

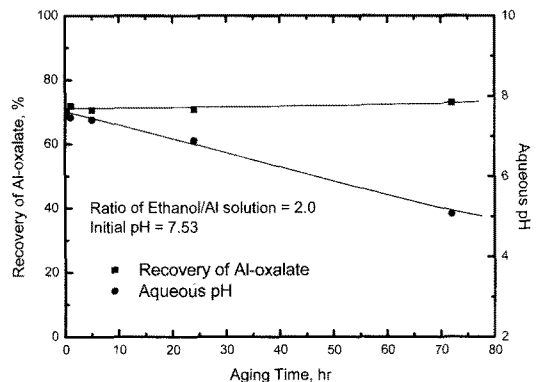


Fig. 4. Effect of aging time on recovery of aluminum oxalate and aqueous pH.

Table 2. Chemical analysis of aluminum oxalate obtained in this work (unit: %)

	NH ₄	Al	C
Experimental	14.5	7.18	17.4
Theoretical	13.5	6.76	18.0

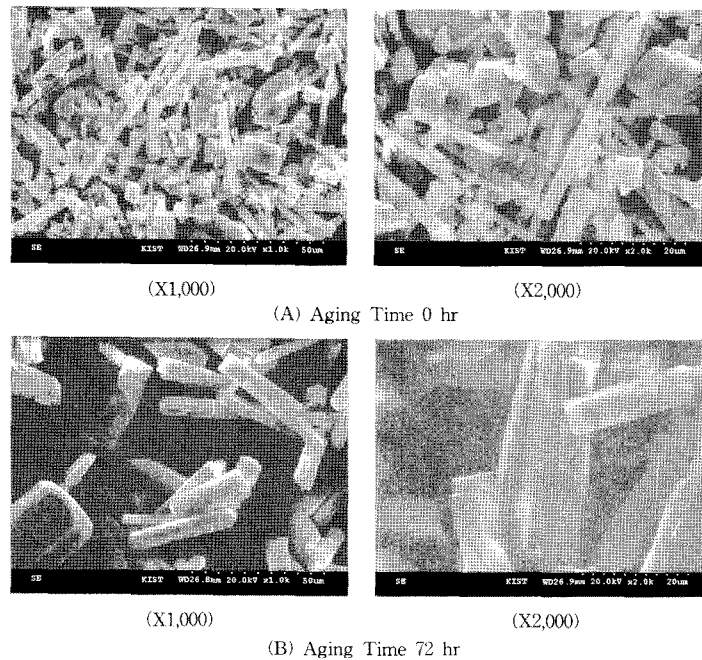


Fig. 5. SEM photos of aluminum oxalate synthesized in this work.

4. 결 론

국산 99.7% 순도의 수산화알루미늄을 옥살산으로 용해한 알루미늄 수용액으로부터 aluminum oxalate 합성 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 수산화알루미늄을 옥살산 수용액에 용해시키는 경우 무기산인 염산 혹은 황산에 의한 용해와 마찬가지로 매우 효과적으로 용해시킬 수 있는 것으로 나타났으며, 옥살산 농도 1.0 mole/l, 반응온도 90°C에서 16시간 용해시 거의 100%에 가까운 용해율을 얻을 수 있었다.

(2) ethanol/Al solution 혼합비율이 증가함에 따라 aluminum oxalate 회수율도 증가하여 혼합비율 0.2인 경우 회수율은 30% 미만으로 매우 낮으나 혼합비율 2.0에서는 회수율이 95%를 상회하며, 혼합비율 4.0에서는 거의 100%에 가까운 회수율을 보였다. aluminum oxalate 합성을 위한 적정 혼합비율은 2.0 이상인 것으로 나타났다.

(3) 동일한 ethanol/Al solution 혼합비율에 있어서 혼합액의 pH가 증가할수록 aluminum oxalate 회수율은 증가하였으며, 90% 이상의 회수율을 얻기 위해서는 혼합액의 pH를 8.2 이상으로 조절하여야 하는 것으로 나타났다. 또한, 합성반응을 통해 얻은 aluminum oxalate

의 화학분석결과 NH_4 함량 14.5%, Al 함량 7.18% 및 C 함량 17.4%으로 나타나 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 임을 확인할 수 있었다.

(4) aluminum oxalate 합성후 시간이 경과함에 따라 서서히 pH가 감소하고 회수율이 느리게 증가하는 것으로 나타나 미량의 합성반응이 시간이 경과하면서 꾸준히 진행된다는 사실을 알 수 있었다.

(5) 합성된 aluminum oxalate의 입자형태는 막대 모양이 대부분이었으며, 입자의 각형비는 합성 직후 6.0~26.5 임에 비해 72시간 경과후 2.5 ~ 9.0으로써 시간이 경과할수록 입자 각형비가 감소하는 것으로 나타났다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 이화영, 조성백, 2008: 유기산을 이용한 Aluminum Hydroxide의 미량원소 제거연구, 한국자원리사이클링학회지, 17(5), pp. 44-51.

2. Li, H. *et al.*, 2009: *Preparation of a nano-sized α -alumina powder from a supersaturated sodium aluminate solution*, *Ceramics International*, **35**, pp. 901-904.
3. Dash, B. *et al.*, 2009: *Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor*, *Hydrometallurgy*, **95**, pp. 297-301.
4. Martin, E. S., and Weaver, M. L., 1993: *Synthesis and properties of high-purity alumina*, *American Ceramic Society Bulletin*, **72**, pp. 71-77.
5. U. S. Patent 4,650,653, 1987: *Production of alumina from gibbsite-bearing bauxite of low reactive silica content*.
6. Teir, S. *et al.*, 2007: *Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids*, *Int. J. Miner. Process.*, **83**, pp. 36-46.
7. Camcselle, C., Nunez, M. J., and Lema, J. M., 1997: *Leaching of kaolin iron-oxides with organic acids*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, pp.349-354.
8. 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.
9. C. Clar, A. N. Scian, and E. F. Aglietti, 2003: *Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels*, *Thermochemica Acta*, **407**, pp. 33-40.
10. L. Weng, D. Huang, and X. Jiang, 1993: *Synthesis of aluminum nitride from aluminum citrate precursor*, *Materials Letters*, **18**, pp. 159-162.
11. 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.
12. 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.

李 華 永

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

趙 炳 源

- 1980 서울대학교 화학공학과 공학사
 - 1987 한국과학기술원 화학공학과 공학박사
 - 현재 한국과학기술연구원 책임연구원
-