

## 황산/글루코스 용액으로부터 전기투석에 의한 황산 분리

이세훈 · 김영숙\* · 추천호\* · 나일채\*\* · 오용환\*\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
57922 전라남도 순천시 중앙로 235

\*(주)ETIS  
10122 경기도 김포시 고촌읍 황색로45번길 97

\*\* (주)CNL Energy  
57922 전라남도 순천시 중앙로 235

(2016년 7월 25일 접수, 2016년 10월 12일 수정본 접수, 2016년 10월 13일 채택)

## Separation of Sulfuric Acid from Sulfuric Acid/Glucose Solution by Electrodialysis

Se-Hoon Lee, Young-Sook Kim\*, Cheun-Ho Chu\*, Il-Chai Na\*\*, Yong-Hwan Oh\*\* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

\*ETIS Co, 97, Hwangsae-ro 45beon-gil, Gochon-eup, Gimpo, Gyeonggi, 10122, Korea

\*\*CNL Energy Co, 235, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 25 July 2016; Received in revised form 12 October 2016; accepted 13 October 2016)

### 요 약

황산에 의한 바이오매스의 당화 후 황산의 회수는 매우 중요하다. 본 연구에서는 전기투석 방법에 의해 황산과 글루코스 혼합용액으로부터 황산을 분리하는 연구를 하였다. 전기투석은 음이온막과 양이온막을 사용한 3실 방식이 일반적이지만 본 연구에서는 음이온막만을 사용한 2실 방식을 실험했다. 글루코스 10~30% 황산농도 1~3 M 농도 범위의 용액에서 2실 방식의 전기투석으로 황산을 완전 분리할 수 있었다. 실험한 3종류의 음이온 막 중에서 황산과 대류의 영향이 작은 음이온 막에서는 전류밀도에 비례해 황산분리 속도가 증가하였다. 전기를 가하지 않고 황산과 대류에 의해 황산분리 45%를 달성할 수 있었다.

**Abstract** – Recovery of sulfuric acid is very important after biomass converted to sugar by acid hydrolysis. In this work, the separation of sulfuric acid from sulfuric acid/glucose solution was studied by electrodiagnosis. Three chamber method, which requires both anion membrane and cation membrane, is the most commonly used in the electrodiagnosis process, but two chamber method using only an anion membrane was the focus of this study. Sulfuric acid was perfectly separated from a mixture of 10~30 wt% glucose and 1~3 M sulfuric acid by electrodiagnosis using two chamber method. The separation rate of sulfuric acid linearly increased with higher current density when the affect of diffusion and convection of the membrane was small. Without electric energy, 45% of sulfuric acid was separated by diffusion and convection only.

Key words: Biomass, Sulfuric acid, Separation, Electrodialysis, Glucose, Anion membrane

### 1. 서 론

지구 온난화 및 석유 자원 고갈 문제를 해결하기 위하여 현재 세계적으로 태양광, 풍력, 지열, 바이오매스 등 재생가능자원의 개발에 꾸준한 노력을 기울여왔다. 이 중 바이오매스는 화석연료 중심의 기존 산업시설에 직접 적용할 수 있는 대체자원으로 각광받고 있으

며, 이를 수송연료 및 화학공업의 원료로 활용하기 위한 전환기술의 연구가 활발히 진행 중이다.

바이오매스는 농산 바이오매스, 임산 바이오매스, 유기성 폐기물 바이오매스, 산업체 부산 바이오매스로 분류될 수 있다[1]. 이 중 임산 바이오매스인 목질계 바이오매스를 바이오 에너지로 활용하는 과정은 전처리 과정, 당화 과정, 정제과정, 발효과정 등을 거친다. 당화과정은 크게 효소를 이용하는 방법과 산을 이용한 가수분해 방법으로 분류된다. 산 이용 가수분해 방법은 황산이나 염산 등 강산으로 고분자 셀룰로오스를 글루코오스 자일로스와 같은 저분자 당으로 가수분해 하는 것이다[2,3]. 산 가수분해 방법은 대부분 황산

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

을 이용하고 있는데 황산과 당당을 분리해서 황산을 재사용하여 경제성을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 산/당분리 방법으로 크로마토그래프 공정이 효과적인 방법으로 많이 이용되었지만[4-7], 많은 양의 유기 용매를 사용하고 컬럼(Ion exclusion chromatography) 충전 수지 등 고가의 장치 및 재료비에 따른 고비용 공정의 점이 문제다[8-11].

황산을 분리하는 다른 방법으로 전기에너지를 이용한 전해방법(Electrolysis)을 들 수 있는데, Martí-Calatayud 등[12]은 광산 폐수에서 황산을 전기투석(Electrodialysis)으로 분리 회수하였고, Chekioua 등[13]은 철이온 함량이 높은 산 세척조에서 전기투석법으로 황산의 순도를 높이는 연구를 하였으며 Rohman 등[14]은 전기 투석에 의해 염산을 회수하는 공정을 모델링하고 수치해석하였다. 이들은 모두 음이온 막과 양이온 막을 모두 사용하는 3실(three chamber) 방식의 전기투석 방법을 사용하였다. 3실 방식은 고가의 이온 수지막을 2종류를 사용하고 전해조도 3실이어서 높은 장치비 문제가 있다. 그래서 본 연구에서는 음이온 막만을 사용한 2실(two chamber) 방식의 전기투석에 의해 황산과 글루코오스 혼합용액으로부터 황산을 분리하는 방법의 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전기투석 장치 및 구동

실험에 사용되는 셀은 음이온 막만 있는 2실 방식을 사용하여 Fig. 1처럼 구성하였다. 음이온 막은 ASTOM사의 Neosepta 제품으로 Table 1과 같은 규격의 세 종류 모델을 사용했다. 본 실험조건에서 음이온막의 내구성에는 문제가 없었다. 양극 전극은 티타늄재질에 백금을 코팅한 메시를, 음극 전극은 카본 펠트를 사용했다. 유로가 있는 카본 분리판을 양쪽의 전극과 막 사이에 위치하고 체결하였다. 전해액은 cathode극에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SAMCHUN, 95%)과 Glucose (Aldrich, 99%)를 혼합한 수용액을 사용했다. 음극실에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Glucose 혼합액을, 양극실에는 증류수를 펌프로 유입해 각각 순환시켰다. 양쪽 전극에 Power supply (ELP TEK EP-3010)를 연결 후 전기 에너지를

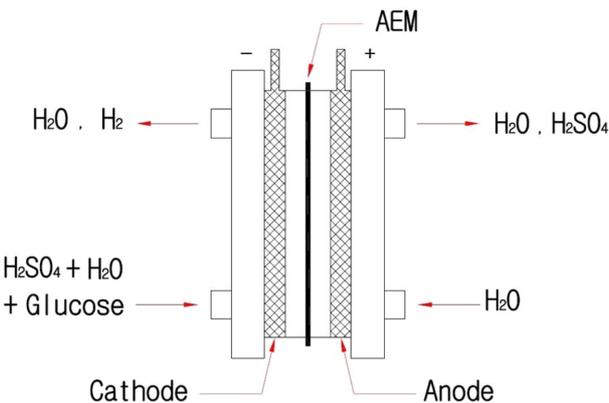


Fig. 1. Schematic diagram of electro-dialysis cell.

Table 1. Properties of anion exchange membranes used in this work

	AMX	AHA	AFN
Electric resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2.4	4.1	0.5
Thickness (mm)	0.14	0.22	0.16
Burst strength (Mpa)	$\geq 0.25$	$\geq 0.90$	$\geq 0.16$

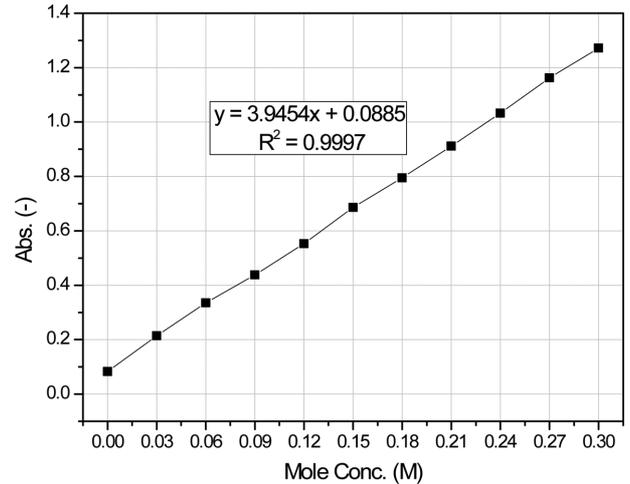


Fig. 2. Calibration curve for measurement of sulfuric acid by Dodgson method.

가해 전기투석이 진행되게 하면서 전압과 전류를 측정하였다. 전기투석하면서 각 시간별로 양쪽 실에서 용액을 채취하여 황산 농도 변화를 분석하였다.

### 2-2. 분석

황산기 함량은 Dodgson 방법[15]에 의해 측정하였는데, 기본적인 방법은 황산기와 바륨이 반응해 BaSO<sub>4</sub>가 형성되면 BaSO<sub>4</sub> 양을 UV 흡광도로 측정하는 것이다. 보다 상세히 실험 방법을 기술하면 다음과 같다. 분석하고자 하는 시료에 4% TCA (Tri Chloro Acetic acid, SAMCHUN, 99.0%) 수용액을 투입하여 황산기와 결합한 양이온 전해질을 완벽히 분리하였다. BaCl<sub>2</sub>-Gelatin 용액을 투입해서 BaSO<sub>4</sub>의 침전 반응물을 생성시켰다. BaCl<sub>2</sub>-Gelatin 용액은 60~70 °C 증류수에 BaCl<sub>2</sub> (JUNSEI, 99.0%)와 Gelatin (KANTO Chem.)을 용해한 뒤 교반하였다. BaCl<sub>2</sub>-Gelatin 용액은 Gelatin이 단백질로 구성되어 있기 때문에 상온에 3시간 이상 방치하거나 1주일 이상 사용하면 변성이 일어나서 사용할 수 없다. BaSO<sub>4</sub>의 양을 UV/VIS spectrophotometer (SIMADZU UV-1650PC)로 360 nm에서 흡광도를 측정함으로써 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함량을 정량적으로 분석하였다. 표준 황산 시약을 사용해 각 농도에서 흡광도를 측정해 검량 곡선을 Fig. 2에 나타냈다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 전류밀도 및 농도의 영향

전기투석에 의해 황산/글루코오스 용액을 분리하는 공정에서 전류밀도를 변화시키면서 전압과 황산농도 변화를 측정해 Fig. 3에 나타냈다. 황산 1 M, 글루코오스 10 wt% 용액에 AHA 음이온 막을 사용했는데 전류밀도가 20 mA/cm<sup>2</sup>에서 80 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 초기 전압이 상승했고, 그리고 전류밀도 20, 40, 80 mA/cm<sup>2</sup>에서 각각 4분, 7.5분, 15분까지는 전압이 거의 일정하다 이후 전압이 상승했다. 2실 방식에서 음이온막을 통해 황산이온이 음극실에서 양극실로 이동하면 양극에서 전기적 균형을 맞추기 위해 (1)식과 같은 반응이 진행되어 산소가 발생하고 음극에서는 남은 수소이온이 환원되어 (2)식과 같이 수소가 발생한다.

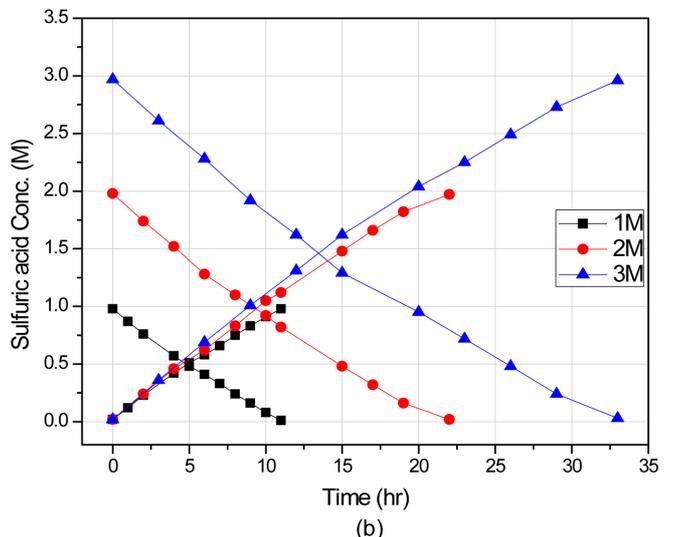
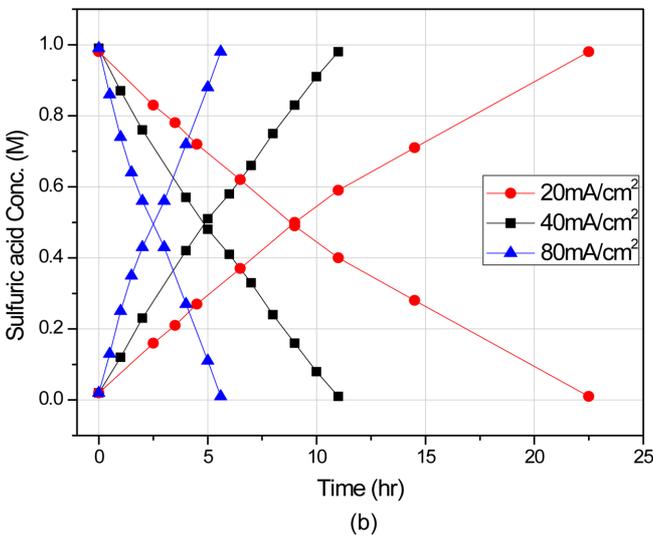
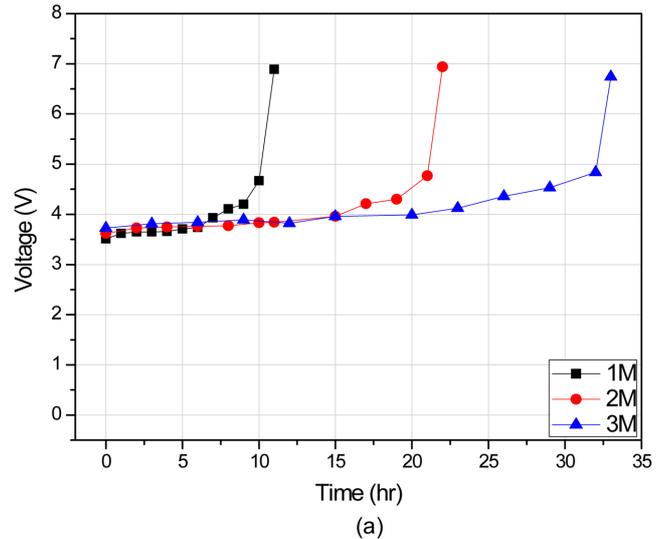
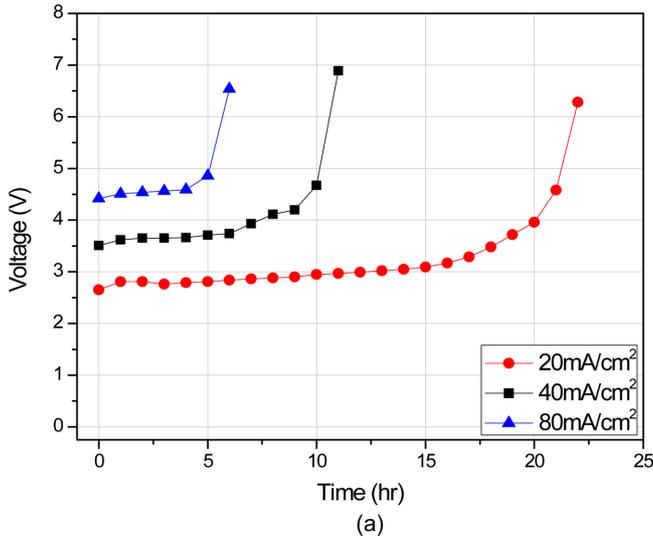
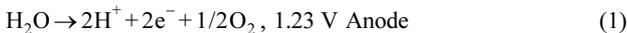


Fig. 3. Effect of current density on the change of (a) cell voltage (b) sulfuric acid concentration in cathode and anode chamber.

Fig. 4. Effect of initial sulfuric acid concentration in cathode chamber on the change of (a) cell voltage, (b) sulfuric acid concentration in cathode and anode chamber.



Wang 등[16]이 보고한 것처럼 전류밀도가 증가함에 따라 전기투석 시간이 감소함을 보이고 있다[Fig. 3b]. 전압이 상승하기 시작하는 시간에 음극실에서 황산의 농도는 모두 약 0.3 M이다[Fig. 3b]. 음극실의 황산농도가 0.3 M로 낮아지면 각 전류밀도에 해당하는 황산이온을 이송하기 위해서 부하가 커져 결과적으로 과전압이 상승함을 보였다. 양쪽 실에서 황산농도 변화를 살펴보면, 음극실에서 황산농도가 감소하면 같은 양만큼 양극실의 황산농도가 증가함을 보이고 끝에서는 음극실과 양극실 각각 0, 1.0 M 농도가 되어 100% 황산 분리 회수가 될 수 있음을 보이고 있다. 양극실의 황산 농도가 음극실의 농도보다 높아져 농도구배에 의한 양극실에서 음극실로 역확산이 진행될 수 있으나 과전압이 높아 막을 통한 역확산이 없음을 확인한 것이다. 그리고 황산 분석방법은 실험에서 언급했듯이 UV분석에 의한 Dodgeson 방법을 활용했는데 음극실 시료에는 글루코오스가 함유되어 있지만 글루코오스의 방해 받지

않고 정확한 분석을 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

황산농도의 영향을 파악하기 위해 전류밀도를 일정하게 유지하고 황산농도를 1,2,3 M로 변화시키며 전압과 양쪽 극에서 황산 농도변화를 측정해 각각 Fig. 4에 나타냈다. 황산농도가 1 M에서 3 M로 증가해도 전압은 약 3.6 V로 변화가 없다. 전해조에서 물질 이동 구동력은 크게 전위차, 농도차, 대류(Convection)로 분류되는데 농도차가 발생했어도 40 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 황산이온을 이송하는데 전압 변화가 없어 AHA 막에서는 농도차가 미치는 영향은 미미하다는 것을 나타내고 있다. 황산 농도 변화 그래프에서 황산이 글루코오스로부터 완전 분리되는 시간이 1 M, 2 M, 3 M에서 각각 11.2, 22.5, 33.2 hr로 농도에 비례해 증가하였다. Fig. 4(b) 그래프를 보면 중반까지는 황산 농도변화 속도 즉 기울기가 일정하다 후반 부에 기울기가 감소해 역확산에 의해 음극에서 양극으로 이동하는 황산 이동 속도가 감소한 결과라고 본다. 황산 농도와 전류밀도 등은 일정하게 두고 글루코오스 농도만을 변화시켰을 때 전압 및 황산 농도 변화를 측정했다(Fig. 5). 전압 및 황산 농도 변화가 글루코오스 농도

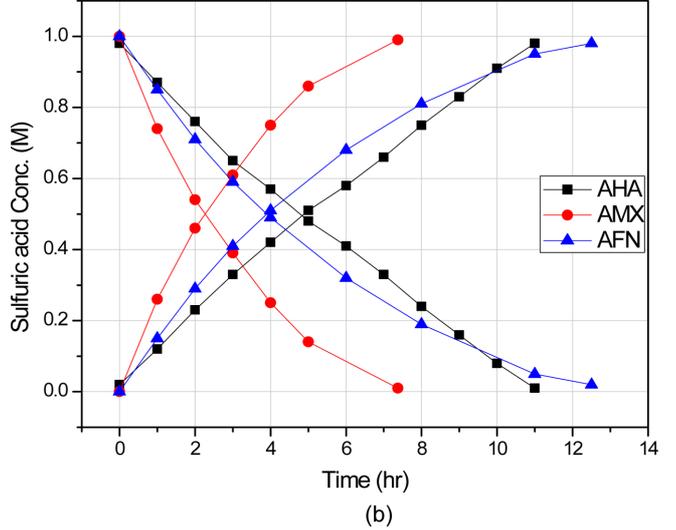
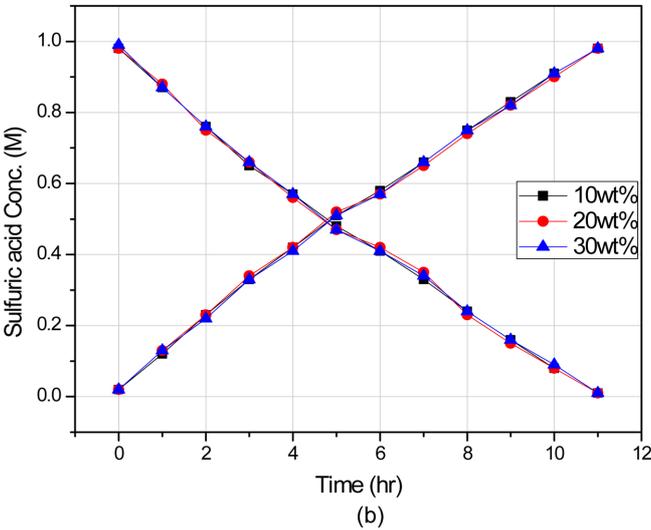
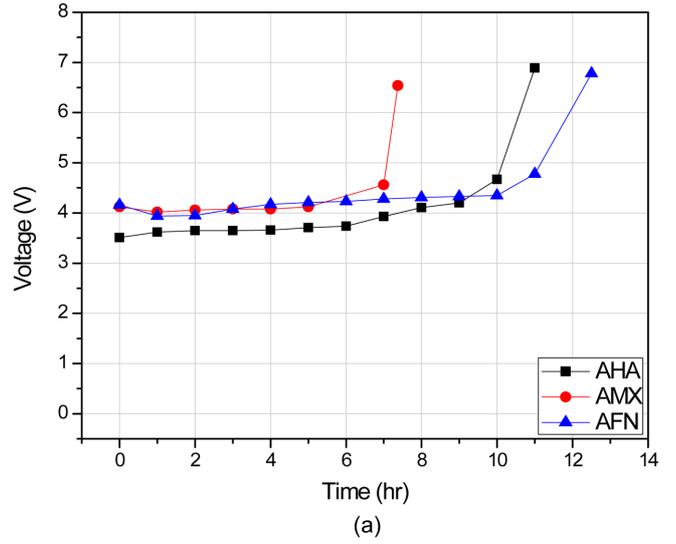
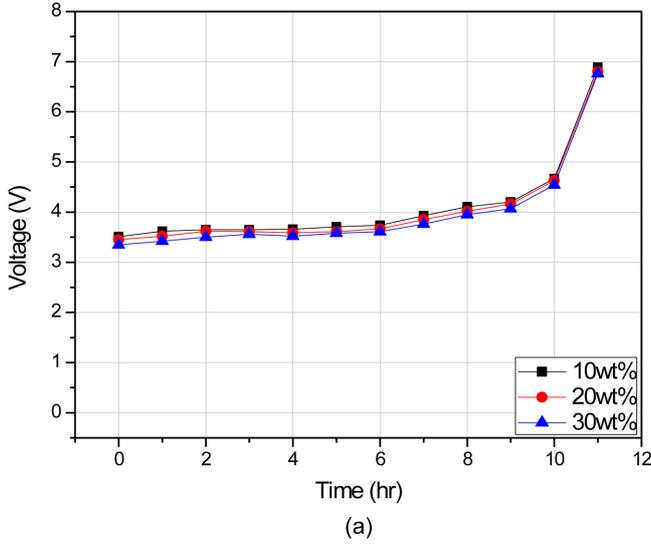


Fig. 5. Effect of glucose concentration in cathode chamber on the change of (a) cell voltage, (b) sulfuric acid concentration in cathode and anode chamber.

Fig. 6. Comparison of anion exchange membrane at condition of 40 mA/cm<sup>2</sup>, 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 10% glucose (a) cell voltage, (b) sulfuric acid concentration in cathode and anode chamber.

10, 20, 30 wt%에서 거의 같아 이 농도 범위에서는 글루코오스 농도가 전기투석에 의한 황산이동에는 영향을 주지 않음을 확인하였다.

3-2. 음이온 전해질막 비교

음이온막의 영향을 파악하기 위해 전류밀도(40 mA/cm<sup>2</sup>)와 황산 농도(1 M)를 일정하게 유지하며 각 음이온막 별로 전기투석실험과 정 중 전압과 양쪽 실에서 황산 농도변화를 측정해 각각 Fig. 6에 나타냈다. AHA막에 비해 AMX막과 AFN막이 초기전압이 약 0.5 V 높은 4.0 V에서 전기투석을 시작하였고, 막에 따라 전압 차이는 13%로 큰 차이는 아닌데 분리 시간을 비교하면 58%까지 차이가 났다. AHA막에 비해 AMX막과 AFN막은 황산의 영향을 많이 받음을 보이고 있고 그 결과 분리시간에도 영향을 주었다. Fig. 6(b)를 보면 알 수 있는데, 초기에는 음극실의 황산 농도가 양극실보다 높아 정방향 황산이 더해져 전기 투석 속도가 AHA막에 비해 AMX막과 AFN막이 높았다. 그러나 후반부에는 양극실의 황산농도가 음극실의 황산농도보다 높아 역황산이 AMX막과 AFN막에서 전기투석 속도를 감소시켰다. 특히 AFN막에서 역황산이 심했는데 10시

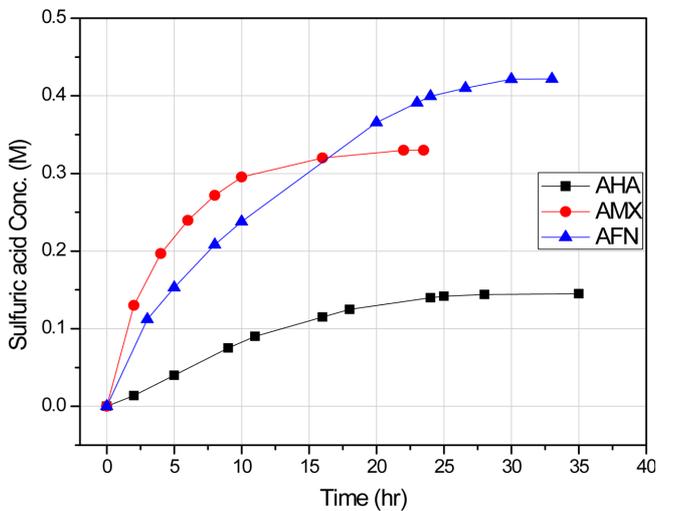


Fig. 7. Comparison of diffusion of sulfuric acid through various anion exchange membranes without electric energy.

간 전까지는 AFN막이 AHA막보다 황산분리속도가 높았으나 10시간 이후에는 AFN막의 황산분리 속도가 더 늦어짐을 볼 수 있다.

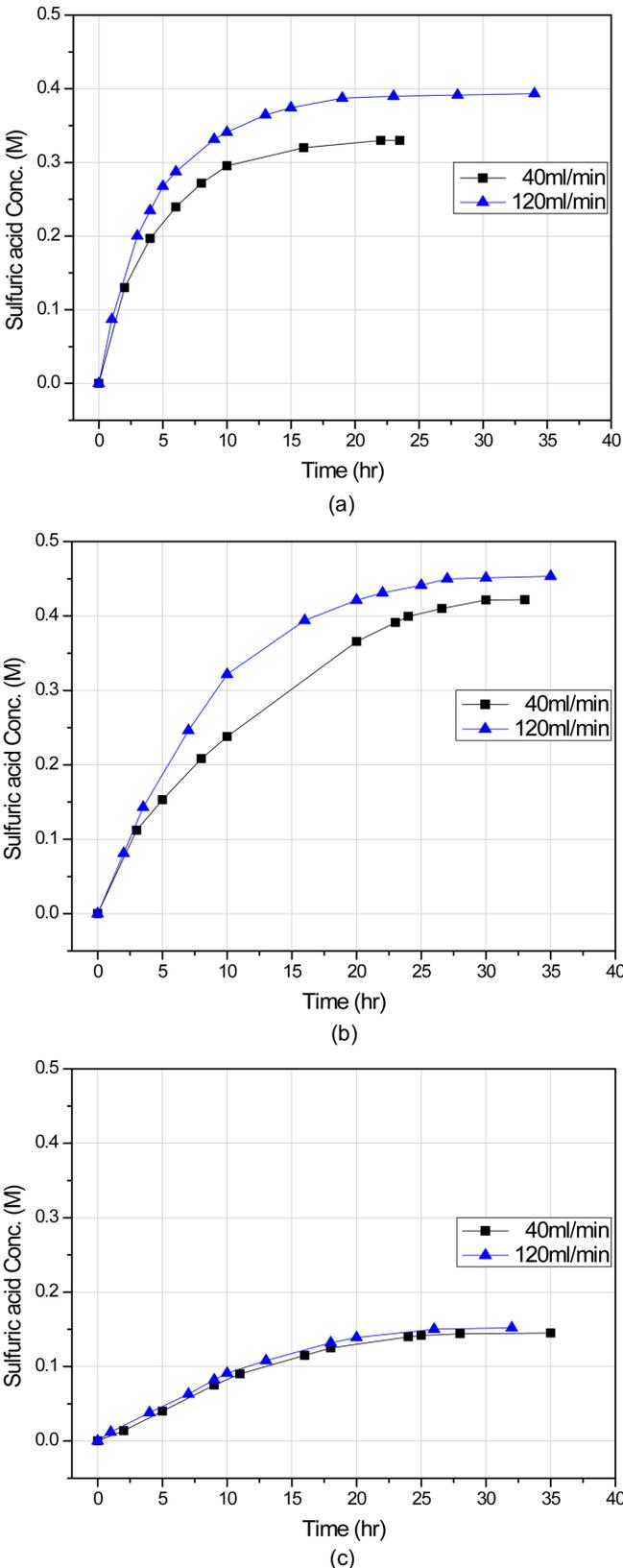


Fig. 8. Effect of circulation velocity on the sulfuric acid concentration in anode with (a) AMX membrane, (b) AFN membrane, (c) AHA.

3-3. 황산 및 순환속도 영향

황산에 의한 황산 이동을 확인하기 위해 Fig. 5,6 실험 조건과 모두 동일하데 전기를 가하지 않은 상태에서 음극실과 양극실의 황산 농도를 측정하여 Fig. 7에 나타냈다. 초기의 시간 대 농도 그래프의 기울기에 의해 황산의 확산에 의한 플럭스는 AMX, AFN, AHA막 각각 27.4, 17.6, 5.1 mole/m<sup>2</sup>hr 로 AHA막이 제일 작고 AMX막이 제일 크다. 초기에 AMX막이 AFN막이나 AHA막보다 황산분리 속도가 큰 것은 확산의 추진력이 더해진 것을 확인하였다. 16.5시간 까지는 AMX막이 AFN막보다 분리속도가 높다가 이후 AFN막이 AMX막보다 더 높은 현상을 보이고 있다. 양극실의 황산농도가 더 높아지는 후반부에 AFN막은 역황산이 많이 진행되어 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 양극실 황산 농도 90%에서 100%가 되는데 약 3시간의 많은 시간이 소요되었다.

용액 순환속도를 40, 120 ml/min로 변화시켰을 때 각 막에서 황산 분리 속도를 비교한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. AMX막, AFN막에서는 초기 3시간까지는 차이가 없다가 3시간 이후 순환속도가 120 ml/min일 때 황산농도 변화 속도가 증가하였다. 이와 같은 현상은 음극실의 농도가 낮아진 상태에서 음극실 막 표면의 황산농도가 대류에 의해 높아지고 양극실 막 표면 농도는 낮아져서 막을 사이에 두고 농도구배가 커진 결과라고 본다. AFN막은 순환속도 120 ml/min일 때 양극실 황산농도가 0.45 M까지 증가해 전기투석 없이 확산과 대류만으로 45%까지 분리가 가능했다.

AHA막에서는 순환속도에 따라 황산 농도 변화 속도가 거의 차이가 없는데, 이것은 확산이 황산분리에 거의 역할을 하지 못하기 때문에, 막의 양쪽 표면 사이의 농도구배가 커졌어도 황산이동의 추진력이 될 수 없었다고 본다.

4. 결 론

전기투석에 의해 황산/글루코스 용액에서 황산을 분리한 실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

Dodgeson 방법에 의해 HPLC 대신 UV로 글루코오스가 존재하는 환경에서 황산 농도를 간단히 측정할 수 있었다.

전류밀도 20~80 mA/cm<sup>2</sup>에서 전기투석 시 전압은 2.5~4.5 V에서 구동할 수있었으며 전류밀도가 증가함에 따라 전압이 증가하고 황산분리 시간은 감소하였다. 확산의 영향을 거의 받지 않는 AHA 막 실험에서 황산농도 1~3 M 농도 범위에서 같은 전류밀도에서는 황산 농도가 변하여도 전압은 변하지 않았으나 100%황산 분리하는데 걸리는 시간은 황산 농도에 비례하여 증가하였다. 글루코오스 농도변화는 전기 투석에 영향을 주지 않았다.

세 종류의 음이온 막 종류에 대해 실험한 결과 황산분리 속도가 1.7배 차이가 발생했는데 막의 이온전도도 뿐만 아니라 확산과 대류도 황산분리에 많은 영향을 줌을 확인하였다. 확산의 영향이 많은 AFN막은 역황산이 작용하여 최종단계에서 100%황산 분리하는데 시간을 지연시켰지만, 전기 투석 없이 확산과 대류만으로 45% 황산분리가 가능했다.

References

1. Alian Vertes, "Biomass to Biofuels", John Wiley & Sons, New York(2014).

2. Nanguneri, S. R. and Hester, R. D., "Acid/Sugar Separation Using ion Exclusion Resins: Aprocess Analysis and Design," *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1829-1842(1990).
3. Park, J. H. and Kim, J. S., "Two-step Acid Hydrolysis Method for Producing Fermentable Sugar from Lignocellulosic Biomass," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 1-5(2016).
4. Ladisch, M. R., "Bioseparation Engineering," New York: John Wiley & Sons, Inc(2001).
5. Xie, Y., Phelps, D., Lee, C. H., Sedlak, M., Ho, N. and Wang, N. H. L., "Comparison of Two Adsorbents for Sugar Recovery from Biomass Hydrolyzate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6816-6823(2005).
6. Wickramasinghe, S. R. and Grzenia, D. L., "Adsorptive Membranes and Resins for Acetic Acid Removal from Biomass Hydrolysates," *Desalination*, **234**, 144-151(2008).
7. Nam, H. G., Jo, S. H. and Mun, S., "Comparison of Amberchrom-CG161C and Dowex99 as the Adsorbent of a Four-zone Simulated Moving Bed Process for Removal of Acetic Acid from Biomass Hydrolyzate," *Process Biochem.*, **46**, 2044-2053(2011).
8. Hartmann, B. M., Kaar, W., Yoo, I. K., Lua, L. H. L., Falconer, R. J. and Middelberg, A. P. J., "The Chromatography-free Release, Isolation and Purification of Recombinant Peptide for Fibril Self-assembly," *Biotechnol Bioeng.*, **104**, 973-985(2009).
9. Han, M. G., Jeon, K. Y., Mun, S. and Kim, J. H., "Development of a Micelle-fractional Precipitation Hybrid Process for the Pre-purification of Paclitaxel From Plant Cell Cultures," *Process Biochem.*, **45**, 1368-1374(2010).
10. Jeon, K. Y. and Kim, J. H., "Improvement of Fractional Precipitation Process for Prepurification of Paclitaxel," *Process Biochem.*, **44**, 736-741(2009).
11. Oh, H. J., Jang, H. R., Jung, K. Y. and Kim, J. H., "Evaluation of Adsorbents for Separation and Purification of Paclitaxel from Plant Cell Cultures," *Process Biochem.*, **47**, 331-334(2012).
12. Martí-Calatayud, M. C., Buzzi, D. C., García-Gabaldón, M., Ortega, E., Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S. and Pérez-Herranz, V., "Sulfuric Acid Recovery from Acid Mine Drainage by Means of Electrodialysis," *Desalination*, **343**, 120-127(2014).
13. Abla, C. and Rachid, D., "Purification of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of Pickling Bath Contaminated by Fe(II) Ions Using Electrodialysis Process," *Energy Procedia*, **74**, 1418-1433(2015).
14. Rohman, F. S., Othman, M. R. and Aziz, N., "Modeling of Batch Electrodialysis for Hydrochloric Acid Recovery," *Chemical Engineering Journal*, **162**, 466-479(2010).
15. Dodgson, K. S., "Determination of Inorganic Sulphate in Studies on the Enzymic and Non-enzymic Hydrolysis of Carbohydrate and Other Sulphate Esters," *Biochem. J.*, **78**, 312(1961).
16. Wang, X., Wang, Y., Zhang, X., Feng, H. and Xu, T., "In-situ Combination of Fermentation and Electrodialysis with Bipolar Membranes for the Production of Lactic Acid: Continuous Operation," *Biore-source Technology*, **147**, 442-448(2013).