

## 저비용 응집제를 이용한 미세조류 응집 효율 비교

최희정<sup>†</sup>

가톨릭관동대학교 에너지환경융합학과

### A Comparative Study on Microalgae Recovery Rates in Response to Different Low Cost Bio-flocculant Applications

Hee-Jeong Choi<sup>†</sup>

Department of Energy and Environment Convergence, Catholic Kwandong University

(Received 12 August 2015, Revised 1 October 2015, Accepted 1 October 2015)

#### Abstract

In this study, low cost bio-flocculants, chitosan, cationic starch and Mg-sericite, were used as a flocculant to harvest freshwater microalgae, *Chlorella vulgaris*. Chitosan, cationic starch and Mg-sericite separated successfully >98% of *C. vulgaris* at following optimal parameters: 90 mg/L chitosan at pH 6-7, 70 mg/L cationic starch at pH 9-10 and 50 mg/L Mg-sericite at pH 4-5. A relatively high correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.9993 for chitosan, 0.9971 for cationic starch and 0.9924 for Mg-sericite was obtained. The investigated flocculants amount increased linearly with increasing the microalgae amount. The biopolymer, Mg-sericite, was more effective than that of other investigated flocculants. These results indicated that a bio-flocculants, chitosan, cationic starch and Mg-sericite, could prove to be an effective flocculant for economical production of microalgae biomass. In addition, Mg-sericite was more effective comparing to the other investigated flocculants.

**Key words** : Cationic starch, Chitosan, Flocculation, Harvesting, Microalgae, Mg-sericite

#### 1. Introduction

오늘날 세계 에너지 수요의 약 80%는 화석 연료로부터 제조되고 있으며, 화석 연료의 광범위한 사용은 지구 기후 변화, 환경오염 및 건강 문제를 주도하고 있다(Chen et al., 2011). 이에 따라 많은 국가에서는 환경친화적이고 지속 가능한 새로운 에너지원의 개발에 관심을 돌리고 있다. 신재생 에너지의 다양한 잠재적인 소스 중에서 가장 관심을 받고 있는 바이오에너지는 미래의 글로벌 에너지 인프라에 결정적인 역할을 할 것으로 기대된다(Choi, 2015; Rashid et al., 2013). 가장 일반적으로 사용되는 바이오 연료 중 하나인 바이오 디젤은 상용 가능한 주요 에너지원으로써 현재 가장 이상적인 재활용 에너지원으로 인식되고 있다. 현재 상용화되고 있는 바이오디젤은 동물성 지방, 폐 기름과 식량문제와 농지에 대한 논란이 여전히 지속되고 있는 식물성 기름에서 생산된다(Chisti, 2007). 그와 반면에 미세조류는 이러한 논란에서 자유롭고, 이산화탄소 고정을 통해 빠르게 성장하며, 태양에너지를 화학에너지로 변환하여 바

이오 디젤을 만들 수 있는 유망한 소스로 간주되고 있다. 적합한 배양 조건 하에서, 어떤 종의 미세조류는 건조 중량 당 50-70%까지 오일을 축적할 수 있다(Huang et al., 2010). 미세 조류 오일에 함유되어 있는 지방산 프로필은 바이오디젤의 합성에 적합하며, 미세조류를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 가장 큰 매력은 헥타르 당 58,700 L의 바이오디젤을 생산할 수 있다는 것이다. 이는 다른 작물과 비교하면 2배 이상의 많은 오일을 생산할 수 있기 때문에 엄청난 에너지 생산능력이다(Gouveia and Oliveira, 2009). 하지만, 미세조류를 이용한 바이오디젤의 생산은 대량생산, 바이오 매스 수확 및 오일 추출 등의 기술적인 문제에 직면했다. 따라서 효율적이고 경제적인 바이오매스 수확 및 오일 추출에 대한 기술개발이 매우 필요하다.

미세조류는 낮은 밀도 및 작은 크기 등으로 인하여 미세조류를 수확하는 것은 매우 어려운 일이다. 미세조류의 수확은 전체 바이오오일 생산비용 중 20~30%를 차지한다(Hansel et al., 2014). 특히, 건조 바이오매스의 수율은 공정의 최적화에 따라 건조 물질 중량의 0.3~0.8%이다. 이는 조류의 현탁액에 99.2~99.7%의 물이 포함되어 있다는 것을 의미한다(Danquah et al., 2009). 따라서 미세조류의 수확을 높이기 위해서는 미세조류의 농도를 증가시키거나, 특별한 수확공정의 기술 개발이 필수적이다. 현재까지 미세조류는 원심분리(Show and Lee, 2014), 여과(Dassey and Theegala, 2013) 또는 응집(Liu et al., 2013)으로 수확하고 있는

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
hjchoi@cku.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.

데, 아주 작은 크기(5~15  $\mu\text{m}$ )의 미세조류는 여과가 매우 어려워 수율이 낮으며, 에너지 집약적인 원심분리는 고비용의 프로세스가 필요하다. 기존의 응집방법의 문제점은 바이오매스 회수율이 약 80%로 낮다는 것이며, 게다가 분리공정은 물을 제거하고 낮은 수분함량을 가진 이용 가능한 바이오매스를 회수하는데 많은 시간이 걸리는 문제점이 있다 (Barros et al., 2015). 따라서 대규모 생산에 사용할 수 있는 고효율, 저비용의 미세 조류의 수확방법이 필요하다.

본 연구는 미세조류를 수확하여 바이오디젤, 어류의 사료, 의약품 등으로 사용할 경우 응집제로 인한 유해물질의 축적 문제점과 유해물질의 후처리가 필요 없는 무독성 환경 친화적인 응집제인 키토산(chitosan), cationic starch 그리고 sericite를 Mg으로 개질한 Mg-sericite를 이용하여 미세조류를 응집 처리하여 수확률과 수확조건을 비교하여 저비용 고효율의 미세조류 응집제를 찾고자 하였다. 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sericite는 생명체에 필요한 필수 미네랄을 함유하고 있어 수확한 미세조류를 식품과 의약품 등으로 사용할 경우 필요한 미네랄을 보충할 수 있으며, 바이오디젤로 사용할 경우 바이오디젤의 기준에 영향을 주지 않는다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

본 연구에 사용된 *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*; KMMCC-355)는 JM Medium을 이용하여  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  온도의 항온기에 10일간 증식 시킨 후에 원심분리하여 JM 배지 1 L에 실험 계획에 따라 다양한 농도의 미세조류를 분양하여 사용하였다. *C. vulgaris*는 식품, 의약품, 바이오디젤 등으로 현재 상용화되고 있는 미세조류이며 지질함량이 높고, 성장이 빠르고 환경에 적응성이 강한 미세조류이다. JM 배지의 구성 성분은 200 mL의 증류수를 기준으로 4.0 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ , 2.48 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 10.0 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3.18 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0.45 g  $\text{EDTAFeNa}$ , 0.45 g  $\text{EDTANa}_2$ , 0.496 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.278 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.20 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.008 g cyanocobalamin, 0.008 g thiamine HCl, 0.008 g biotin, 16.0 g  $\text{NaNO}_3$  그리고 7.2 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 이다. 미세조류 배양을 위하여 배양기의 광원은 white LED (Light Emitting Diode)를 사용하였다. 실험에 사용한 LED 램프는 빛의 집중도를 향상시키기 위해 bar 형식의 LED 램프를 특별 제작하였으며, LED에 공급되는 전원은 모델 FP-60-12 파워공급기(AD & Lighting, Suwon, Kyonggi-Do, Korea)를 사용하였다. 모든 광원은 위에서 아래로 공급하였다. 이때 광합성에 사용되는 빛의 양을 나타내는 광량은  $200 \sim 250 \mu\text{mol photon/m}^2/\text{s}$ 였다(Choi, 2014).

실험에 사용한 응집제는 아래와 같이 제조하였다. Mg-sericite 제조를 위하여 먼저 Sericite에 함유되어 있는 Fe 등의 금속불순물과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 NaOH (pH 3.4-3.5)와 14N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 9.0-9.2)를 이용하여 각각 2시간씩 교반하여 제거하였다. 금속불순물과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 제거된 sericite 분말은 증류수에 수회

세척하여  $105^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조시켰으며, 건조된 sericite 분말과  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 1:4로 혼합한 뒤 10 g을 증류수 1 L를 넣어 실온에서 15 시간 교반하였다. 충분한 반응을 위하여 위의 과정을 3번 반복하였다. 교반 후 혼합용액을 1500 rpm으로 원심분리하여 침전물을  $80^\circ\text{C}$  건조기에 24시간 건조한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다(Choi, 2015). Cationic starch는 starch와 반응성 화합물 즉, 양이온을 띠고 있는 암모니움 염(N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chloride (CHPTAC)와 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride (EPTAC))의 반응을 통하여 부분적으로 팽윤된 starch 슬러리를 처리하여 제조한다. Hansel et al. (2014)의 제조 방법에 따라 제조한 cationic starch는 24시간  $70^\circ\text{C}$  건조기에 건조하여 사용하였다. 키토산은 chitin을 50%의 NaOH에 넣고  $100^\circ\text{C}$ 에서 6시간을 가열하여 탈아세틸화하여 제조하였다(Lee et al., 1995). 탈아세틸화된 키토산 100 mg (dry weight)을 10 mL의 HCl (0.1%)에 넣고 30 분간 교반 후, 용액을 100 mL의 증류수에 넣고 희석시켜서 사용하였다(Rashid et al., 2013).

키토산은 chitin의 아세트아미드기(- $\text{NHCOCH}_3$ )에서 아세틸기(- $\text{COCH}_3$ )가 떨어진 결합구조이며 자연계에 녹아 있는 상태에서 양이온으로 대전하는 천연 양이온 물질이다. 키토산의 미세조류 응집기능은 양이온화된 아미노기(- $\text{NH}_3^+$ )에 의해 발생되는데, 양이온화된 아미노기와 미세조류의 세포벽을 구성하는 음이온 전하간의 이온결합이 일어나며 응집된다(Ahmad et al., 2011). Starch의 개질에 의해 양이온을 띠게되는 cationic starch는 음이온을 띠는 미세조류와의 높은 친화력을 나타내어 뛰어난 미세조류 응집효과를 나타낸다(Hansel et al., 2014).

### 2.2. Methodology

실험은 batch-test의 형식으로 실행하였으며, JM 배지에서 증식한 미세조류 1 L에 제조된 응집제를 실험 계획에 따라 0~100 mg/L을 투입하여 80 rpm으로 1-600 sec 교반하였다. 교반한 혼합액을 0-600 sec 동안 침전시킨 후 샘플 표면에서 중앙의 1 cm 깊이에서 샘플링하여 미세조류의 수확률을 측정하였다(Choi, 2015). pH가 응집효율에 미치는 영향을 분석하고자 NaCl과  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 1~12까지 조절하여 실험하였다.

### 2.3. Analytical Methods

광량은 조도계(HOBO-Light Intensity, Onset Computer, USA)를 이용하여 측정하였다. 조도계는 LI-193SA 센서와 LI-1400 기록계(Li-COR, Inc., Lincoln, Nebraska, USA)를 이용하여 영점조정을 하였으며, 측정 시 센서위의 미세조류를 제거하여 미세조류로 인한 수중광량의 오류를 최소화하였다. 측정된 광량을 계산하여 광효율을 나타내었다. 다양한 응집제를 이용한 미세조류 분리효율은 침전 후 상등액의 중간에서 샘플을 채취하여 spectrophotometer (Beckman Coulter, model DU 730)를 이용하여 광 밀도를 측정하였다(APHA, 2012). 미세조류 분리효율은 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{Recovery rate (\%)} = \{(\text{OD}_{t_0} - \text{OD}_t) / \text{OD}_{t_0}\} \times 100 \quad (1)$$

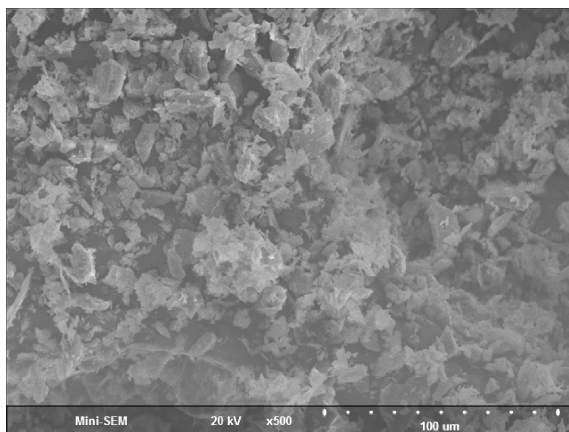
여기서  $\text{OD}_{t_0}$ 는 응집전의 광 밀도이며,  $\text{OD}_t$ 는 응집 후의 정해진 침전 시간에 따른 광 밀도이다. 모든 실험은 5번 실시하여 평균 데이터를 사용하였다. Sericite에 함유되어 있는 무기 성분의 질적 양적 분석은 X-ray fluorescence (XRF- 1500, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였고, 표면 분석을 위한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지는 (SM-300, Topcon, Japan)을 사용하였다. Sericite의 양은 전자저울(XP26, Mettler Toledo, Swiss)로 측정하였으며, pH는 pH meter (SevenGO pro, Mettler Toledo)를 이용하여 측정하였다.

### 3. Results and Discussions

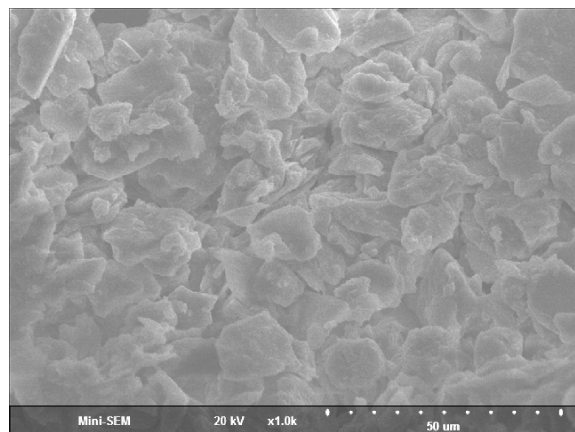
#### 3.1. Mg-sericite Flocculant

Fig. 1에 natural sericite와 magnesium으로 개질한 Mg-sericite의 SEM 사진을 나타내었다. natural sericite는 단단하여 기공이 적은 반면 Mg으로 개질한 sericite는 다공질의 연화성으로 개질되어 있음을 알 수 있다.

Sericite의 주요성분은  $\text{SiO}_2$  (59.9-72.1%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17.0-18.5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.5-1.2%),  $\text{K}_2\text{O}$  (5.8-7.1%),  $\text{MgO}$  (1.1-1.6%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.1-0.2%),  $\text{TiO}_2$  (0.5-0.8%),  $\text{CaO}$  (0.2-0.3%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.09-0.15%), 기타 (4.9-6.5%) 등이며, 그 중에서도 특히  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 sericite의 생산지역에 따라 68-85% 정도를 함유하고 있다. Sericite는  $\text{SiO}_2$  주성분의 판상 구조속에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 성분들이 사면체 또는 팔면체의 구조로 사슬모양으로 연결되어 있고, 이 구조 속에 각종 알칼리금속 및 알칼리토금속 이온을 포함하고 있다(Reddy et al., 2013). Sericite에 2가 혹은 다가의 양이온이 첨가되면 최소한 하나의 점토광물과 적어도 하나의 양이온이 결합하거나 또는 점토광물과 혼합하여 혼합물이 생성된다(Choi, 2015).  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  그리고  $\text{Al}^{3+}$  등은 다가의 양이온 그룹에 속하는데 이러한 다가의 양이온을 점토광물과 혼합하면 Mg-sericite-미세조류 형태로 응집을 형성하여 침전된다(Choi, 2015; Farooq et al., 2013).



(a)



(b)

Fig. 1. SEM image natural sericite (a) and Mg-sericite (b).

#### 3.2. Influence of pH

응집은 부유하는 입자들을 응집제를 통하여 가교를 형성하여 큰 플록의 형태로 만드는 물리적인 과정이다. 커다란 플록을 형성한 입자는 용액 속에서 간단하게 분리할 수 있다(Gerde et al., 2014). 이러한 응집은 교반, pH, 수온, 알칼리도, 응집제의 종류 및 투여량에 영향을 받는다(Papazi et al., 2010). 다양한 pH에서 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sericite 응집제를 이용하여 실험한 미세조류 수확률을 Fig. 2에 나타내었다. 키토산은 pH 4와 9이상에서는 40% 이하의 낮은 수확률을 나타내었으나 pH 6-7의 중성에서는 98% 이상의 높은 수확률을 나타내어 중성의 pH가 최적이었다. 이와 반대로 cationic starch는 pH 7 이하에서는 40% 이하의 낮은 수확률을 나타내었고, pH 9-10에서 99% 이상의 높은 수확률을 나타내었다. Mg-sericite는 알칼리성에서는 수확률이 낮았으며 pH 4-5의 약산성에서 98% 이상의 높은 미세조류 수확률을 나타내었다. 따라서 Mg-sericite는 pH 4-5, 키토산은 pH 6-7 그리고 cationic starch는 pH 9-10이 미세조류를 수확하기 위한 최적의 pH이었다.

pH에 따른 미세조류의 수확률은 응집제의 종류에 따라 다르게 나타나는데 Sernerjian and Ayoub (2003)은 Mg이 함

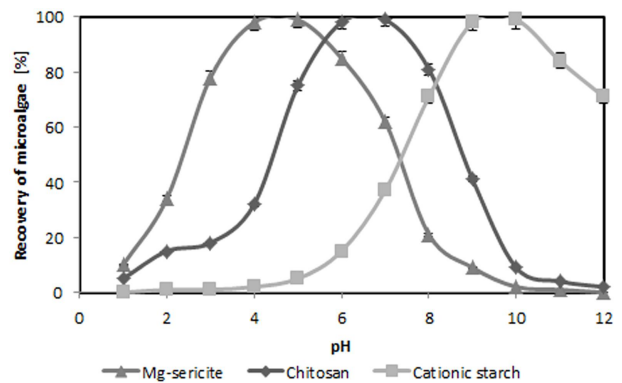


Fig. 2. Recovery of microalgae at different pH with various flocculants (*C. vulgaris* concentration 4.35 g/L, flocculants loading 80 mg/L, volume of microalgae 100 mL and mixing time 2 min).

유되어 있는 응집제를 사용하여 미세조류를 수확할 경우 최고의 수확률을 위해서는 pH 5-6이 최적이며, Vandamme et al. (2013)은 Mg oxide가 침전을 일으키는 제로 하점은 pH 4.0이라 보고하였다. 이는 본 연구 결과와 일치하는 것이다. 표면 전하의 변화는 입자들 사이의 상호 작용에 영향을 주기 때문에 응집 효율에 영향을 미친다. 선행연구에 의하면  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  등의 다가 금속 이온을 함유하고 있는 응집제는 중성의 pH에서 코일 형 구조로 존재하지만, 산성 pH에서는 리간드의 작용으로 인해 더 큰 플록을 형성한다 (Semerjian and Ayoub, 2003; Vandamme et al., 2012). 즉, 미세조류 성장 배지에서 선택된 금속 이온을 응집 및 전하를 중화, 교환하여 음전하를 띠고 있는 미세 조류 세포를 응집하여 응집효율을 증가시킨다. 일반적으로 sercicite는 pH 7~8 정도의 약알칼리를 띠고 있으며 Mg-sercicite 응집제를 사용할 경우 응집제의 양에 따라 미세조류가 함유되어 있는 용액의 pH는 상승한다. 따라서 응집의 효율을 높이기 위해서는 Mg-sercicite의 양에 따라 pH의 조절이 필요하다.

### 3.3. Mixing Time and Settling Time

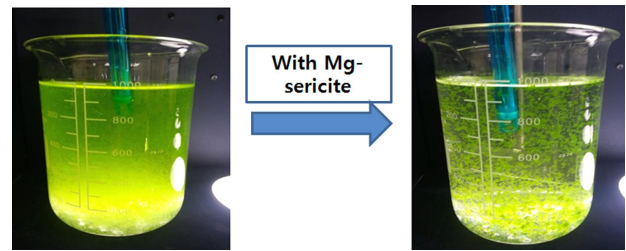
응집제 사용시 mixing time과 settling time의 최적화는 응집 후 분리시간을 단축시킬 수 있고, 불필요한 mixing time을 축소시켜 교반으로 인한 비용을 절감할 수 있다. Table 1에 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sercicite 응집제를 이용하여 다양한 교반시간과 침전시간에 따른 미세조류 분리효율을 나타내었다. 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sercicite 모두 2분의 mixing time에서 가장 좋은 미세조류 분리효율을 나타내었다. 일반적으로 응집플록은 교반시간과 교반강

**Table 1.** Recovery rate of microalgae by different mixing time and settling time with various flocculant (flocculants dose: 80 mg/L, *C. vulgaris* concentration 4.35 g/L, volume of microalgae: 100 mL, pH 6 for chitosan, pH 9 for cationic starch and pH 4 for Mg-sercicite, Mixing rate: 80 rpm)

	Chitosan	Cationic starch	Mg-sercicite
Mixing time [sec]	Recovery rate [%]		
30	70	68	68
60	92	86	84
90	98	96	97
120	100	100	100
150	98	100	100
180	82	86	92
300	62	62	73
600	35	45	56
Settling time [sec]			
30	62	68	75
60	78	86	87
90	94	90	92
120	96	96	97
150	99	98	99
180	100	100	100
300	100	100	100
600	100	100	100

도, pH, 온도 등에 영향을 받는데 5분이상 교반한 결과 미세조류 분리효율은 62-73%로 감소했으며, 특히 10분 정도 교반한 결과 키토산은 35%, cationic starch는 45%로 감소하였다. 그러나 Mg-sercicite는 10분 교반에도 56%의 미세조류 분리효율을 나타내어 키토산과 cationic starch와 비교하여 응집 플록이 오래 유지되고, 더 견고함을 알 수 있었다. 교반시간에 따른 응집 플록의 견고함은 Mg-sercicite, cationic starch 그리고 키토산의 순서로 나타났다.

응집플록의 침전시간은 일반적으로 플록의 크기에 영향을 받는다. 플록이 클 경우에는 빠르게 침전하지만 플록이 작을 경우 침전속도는 감소한다. 침전시간에 따른 미세조류 분리효율은 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sercicite 모두 3분 이상에서 100%의 분리효율을 나타내었고, 육안으로 관찰되는 플록의 크기도 세 개의 응집제 모두 비슷했다. Fig. 3에 실험에 사용한 응집제 중에서 가장 응집 효율이 좋은 Mg-sercicite를 이용한 미세조류 응집을 나타내었다. Mg-sercicite는 floc이 잘 풀어지지 않고, 커서 침전 시간이 짧아 수확효율이 높다.

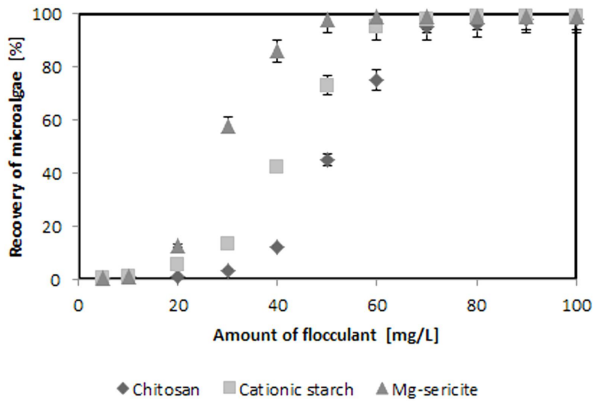


**Fig. 3.** Flocculation of microalgae with Mg-sercicite (flocculants dose: 80 mg/L, *C. vulgaris* concentration 4.35 g/L, volume of microalgae: 100 mL, pH 5, mixing time: 2min)

### 3.4. Recovery of Microalgae with Various Flocculants

환경친화적인 다양한 응집제를 이용하여 미세조류 분리효율을 실험한 결과 98% 이상의 미세조류 수확효율을 위하여 키토산은 90 mg/L, cationic starch는 70 mg/L 그리고 Mg-sercicite는 50 mg/L의 양이 필요했다(Fig. 4). Mg-sercicite 응집제가 가장 적은 양으로 고효율의 분리효율을 나타내었으며, cationic starch 와 키토산 순서로 나타났다. 미세조류의 표면은 음이온을 띠고 있어 응집제의 양이온 수가 많을수록 미세조류를 잘 응집할 수 있다. 점토광물에 2가 혹은 다가의 양이온이 첨가되면 점토광물과 미세조류가 결합하여 응집, 침전된다. 표면이 양이온을 띠고 있는 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sercicite는 음이온을 띠고 있는 미세조류를 Van der Waals의 힘에 의하여 양이온과 미세조류를 응집시킨다(Farooq et al., 2013; Reddy et al., 2013).

키토산과 cationic starch를 이용한 미세조류 응집수확을 연구한 선행연구에 의하면 Rashid et al. (2013)은 100 mg/L의 키토산을 이용하여 3분 이내에 92±0.4%의 수확률을 보고하였고, Letelier-Gordo et al. (2014)는 60 mg/L의 cationic starch 이용하여 98%의 미세조류 수확률을 보고하여 키토산보다는 cationic starch가 적은 양의 응집제를 사용하여

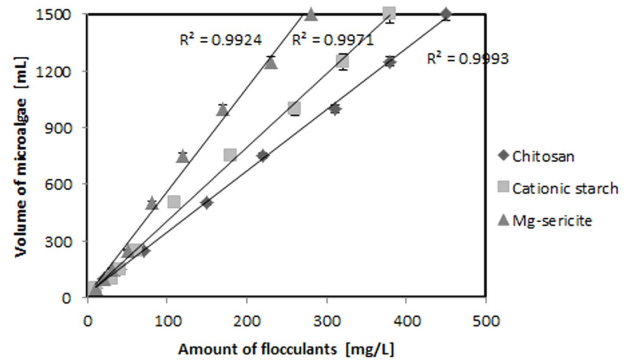


**Fig. 4.** Recovery of microalgae with chitosan, cationic starch and Mg-sericite (*C. vulgaris* concentration 4.35 g/L, pH 6 for chitosan, pH 9 for cationic starch and pH 4 for Mg-sericite, mixing time 2 min and settling time 3 min).

더 많은 미세조류 수확률을 나타내었다. 이는 본 연구 결과와 비슷한 결과로 본 연구에서도 키토산은 cationic starch와 비교하여 98% 이상의 수확률을 위해서 20 mg/L의 더 많은 양이 필요했다. 또한 Mg과 sericite를 개별적으로 미세조류 응집에 사용한 결과 각각 52%와 40%의 수확효율을 획득하였다(Choi, 2015; Reddy et al., 2013). 이는 Mg과 sericite를 응집제로 개별적으로 사용할 경우 Mg-sericite를 같이 사용할 때보다 응집효율이 낮음을 알 수 있다. 또한 Papazi et al. (2010)은  $Al_2(SO_4)_3$  1000 mg/L을 사용하여 *C. vulgaris*를 60% 수확한 결과를 보고한 반면, Lee et al. (2013)은 유기점토광물(organo-clay) 60 mg/L를 이용하여 30분안에 *Chlorella* sp.를 100% 분리하여 본 연구와 비슷한 결과를 보고하였다. 본 연구에서는 50 mg/L의 Mg-sericite를 이용하여 98%의 분리효율을 나타내었으며, 이러한 연구 결과는 organo/inorgano clay를 이용하여 효과적으로 미세조류를 수확할 수 있음을 알 수 있다. Sericite, chitin, starch를 각각 개질하고 변성처리하여 만든 Mg-sericite, 키토산 그리고 cationic starch 응집제는 강한 양전하를 띠게 되어 표면이 음전하를 띠고 있는 미세조류와 쉽게 결합하여 빠르게 침전한다(Farooq et al., 2013; Reddy et al., 2013).

### 3.5. Relationship between Amount of Microalgae and Flocculants Loading

다양한 응집제의 양과 미세조류의 양과의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었으며, 이는 응집제를 이용하여 95% 이상의 미세조류 수확률을 나타냈을 때의 상관관계이다. 응집제의 양과 미세조류 양과의 상관관계는 피어슨상관계수(Pearson correlation coefficient)를 사용하였으며  $R^2$ 값은 X와 Y가 완전히 동일하면 +1, 전혀 다르면 0, 반대방향으로 완전히 동일하면 -1을 가진다. 따라서  $R^2$ 는 X로부터 Y를 예측할 수 있는 정도를 의미한다. 일반적으로  $R^2$ 가 -1.0과 -0.7 사이이면, 강한 음적 선형관계,  $R^2$ 가 +0.7과 +1.0 사이이면, 강한 양적 선형관계를 나타낸다. 실험결과 300 mL 이하의 미세조류를 응집처리하기 위해서는 약 100 mg/L의 응집제의 양이 필요



**Fig. 5.** Relationship between amount of flocculant and volume of *C. vulgaris* (Recovery efficiency >95%, pH 6 for chitosan, pH 9 for cationic starch, pH 4 for Mg-sericite, mixing time 2 min and settling time 3 min).

했으며, 1000-1500 mL의 미세조류를 응집수확하기 위해서는 키토산 300-450 mg/L, cationic starch 260-380 mg/L 그리고 Mg-sericite 170-280 mg/L의 양이 필요했다. 일반적으로 미세조류의 양이 증가함에 따라 응집제의 양도 함께 증가하는데, 실험결과 응집제와 미세조류의 양과의 상관관계( $R^2$ )는 매우 높아 키토산은 0.9993, cationic starch는 0.9971 그리고 Mg-sericite는 0.9924의 상관관계를 나타내었다. 키토산이 다른 응집제와 비교하여 상대적으로 높은 상관관계를 나타내었으나, 실험에 사용한 모든 응집제가 >0.99 이상의 상관관계를 나타내었다.

본 연구에서 실험한 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sericite를 이용한 응집 방법은 간단하고 효과적이다. 미세조류의 수확은 다양한 방법으로 할 수 있는데 초음파, 응고, 여과 및 원심 분리와 같은 전통적인 수확 방법 또한 성공적으로 다양한 미세 조류를 수확할 수 있다. 그러나 이러한 방법은 에너지와 비용이 많이 드는 단점이 있으며(Lee et al., 2009; Salim et al., 2011), 또한, 알루미늄 염, 아연 염 및 철염과 같은 무기 응집제가 종종 사용되지만, 잔류물질로 인해 무기 응집제는 환경오염 문제 및 재처리에 따른 추가적인 비용이 필요하다(Salim et al., 2011; Show and Lee, 2014; Şirin et al., 2012).

미세조류 유래 바이오디젤의 전체 생산 비용중에서 약 85%는 건조 바이오매스 생산기술에 해당된다(Gouveia and Oliveira, 2009). 키토산과 cationic starch는 각각 1-3 \$/kg로 저렴하며, 1 kg의 키토산과 cationic starch로 약 500,000 L의 미세조류를 수확할 수 있다(Hansel et al. 2014). 그러나 본 연구에서 사용한 Mg-sericite 응집제는 약 0.18-1.25 \$/kg으로 비용이 저렴하고 환경친화적이어서 재처리 비용이 필요하지 않다. 따라서 Mg-sericite를 이용하여 미세조류를 응집 수확할 경우 미세조류를 이용한 바이오디젤의 생산비용을 절감하는데 도움이 될 수 있다. 또한, Mg-sericite 응집제를 사용할 경우 잔류 Mg은 인간과 동물에게 필요한 필수 미네랄로서 인간과 동물에게 해롭지 않으며(Habib and Parvin, 2008) 미세조류 유래 바이오디젤로 사용할 경우에도 추가로 제거하지 않고 바이오디젤로 사용하여도 안전하다(IEA, 2014; Lee et al., 2013).

#### 4. Conclusion

저비용 응집제를 이용하여 미세조류를 응집 수확한 결과는 아래와 같다.

- 1) 98% 이상의 미세조류를 수확하기 위한 최적의 pH는 Mg-sericite는 4-5, 키토산은 6-7 그리고 cationic starch는 9-10이었다.
- 2) 키토산, cationic starch 그리고 Mg-sericite 모두 2분 mixing time 그리고 3분의 settling time에서 100%의 미세조류 수확률을 나타내었으며, floc의 강도는 Mg-sericite가 가장 단단했다.
- 3) 98% 이상의 미세조류 수확하기 위하여 키토산은 90 mg/L, cationic starch는 70 mg/L 그리고 Mg-sericite는 50 mg/L의 양이 필요했다. Mg-sericite는 적은 양으로 고효율의 응집효과를 나타내어 미세조류 수확률이 가장 좋았다.
- 4) 응집제의 양과 미세조류의 양과의 상관관계는 키토산은 0.9993, cationic starch는 0.9971 그리고 Mg-sericite는 0.9924의 상관관계를 나타내어 미세조류의 양이 증가함에 따라 응집제의 양도 증가하였다.
- 5) Mg-sericite는 저비용으로 미세조류의 응집 수확을 효율적으로 할 수 있어 미세조류 유래 바이오 오일의 생산 단가를 낮추는데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

#### Acknowledgements

본 연구는 한국연구재단의 여성과학자 지원사업(2013006899)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

#### References

Ahmad, A. L., Mat Yasin, N. H., Derek, C. J. C., and Lim, J. K. (2011). Optimization of Microalgae Coagulation Process using Chitosan, *Chemical Engineering Journal*, 173, pp. 879-882.

American Public Health Association (APHA). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 22th ed., American Public Health Association Publication, Washington, D.C.

Barros, A. I., Gonçalves, A. L., Simões, M., and Pires, J. C. M. (2015). Harvesting Techniques Applied to Microalgae: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, pp. 1489-1500.

Chen, C. Y., Yeh, K. L., Aisyah, R., Lee, D. J., and Chang, J. S. (2011). Cultivation, Photobioreactor Design and Harvesting of Microalgal for Biodiesel Production: A critical Review, *Bioresource Technology*, 102, pp. 71-81.

Chisti, Y. (2007). Biodiesel from Microalgae, *Biotechnology Advances*, 25(3), pp. 294-306.

Choi, H. J. (2014). Comparison of Biomass and Oil Content of *Chlorella* sp., *Nannochloris* sp., and *Botryococcus braunii* in the Mixotrophic Conditions using Glycerol, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 30(5), pp. 469-476. [Korean Literature]

Choi, H. J. (2015). Optimization for Microalgae Harvesting using Mg-Sericite Flocculant, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 31(3), pp. 328-333. [Korean Literature]

Danquah, M. K., Ang, L., Uduman, N., Moheimani, N., and Forde, G. M. (2009). Dewatering of Microalgae Culture for Biodiesel Production: Exploring Polymer Flocculation and Tangential Flow Filtration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, pp. 1078-1083.

Dassey, A. J. and Theegala, C. S. (2013). Harvesting Economics and Strategies using Centrifugation for Cost Effective Separation of Microalgae Cells for Biodiesel Application, *Biore-sources Technology*, 128, pp. 214-215.

Farooq, W., Lee, Y. C., Han, J. I., Darpito, C. H., Choi, M., and Yang, J. W. (2013). Efficient Microalgae Harvesting by Organo-building Blocks of Nanoclays, *Green Chemistry*, 15, pp. 749-755.

Gerde, J. A., Yao, L., Wen, Z., and Wang, T. (2014). Microalgae Flocculation: Impact of Flocculant Type, Algae Species and Cell Concentration, *Algal Research*, 3, pp. 30-35.

Gouveia, L. and Oliveira, A. C. (2009). Microalgae as a Raw Material for Biofuels Production, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36, pp. 269-274.

Habib, M. A. B. and Parvin, M. (2008). *A Review on Culture, Production and Use of Spirulina as Food for Humans and Feeds for Domestic Animals and Fish*, In: Huntington, T. C. and Hasan, M. R., editors, FAO fisheries and aquaculture circular No. 1034, Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Hansel, P. A., Riefler, R. G., and Stuart, B. (2014). Efficient Flocculant of Microalgae for Biodiesel Production using Cationic Starch, *Algal Research*, 5, pp. 133-139.

Huang, G. H., Chen, F., Wei, D., Zhang, X. W., and Chen, G. (2010). Biodiesel Production by Microalgal Biotechnology, *Applied Energy*, 87, pp. 38-46.

Intentional Energy Agency (IEA). (2014). *World Energy Outlook 2014*, IEA, London.

Lee, W. J., Han, B. K., Park, I. H., Park, S. H., Oh, H. I., and Jo, D. H. (1995). Effects of Reaction Temperature, Time and Particle Size on the Physicochemical Properties of Chitosans, *Korean Journal of Food Science and Technology*, 27(6), pp. 997-1002. [Korean Literature]

Lee, A., Lewis, D., and Ashman, P. (2009). Microbial Flocculation, a Potentially Low-cost Harvesting Technique for Marine Microalgae for Production of Biodiesel, *Journal of Applied Phycology*, 21, pp. 559-567.

Lee, Y. C., Kim, B., Farooq, W., Chung, J., Han, J. I., Shin, H. J., Jeong, S. H., Park, J. Y., Lee, J. S., and Oh, Y. K. (2013). Harvesting of oleaginous *Chlorella* sp. by organoclays, *Bio-resource Technology*, 132, pp. 440-445.

Liu, D., Wang, P., Wei, G., Dong, W., and Hui, F. (2013). Removal of Algal Blooms from Freshwater by the Coagulation- Magnetic Separation Method, *Environmental Science and Pollution Research International*, 20, pp. 60-65.

Letelier-Gordo, C. O., Holdt, S. L., Francisci, D. D., Karakashev, D. B., and Angelidaki, I. (2014). Effective Harvesting of the Microalgae *Chlorella protothecoides* via Bioflocculation with Cationic Starch, *Bioresource Technology*, 167, pp. 214-218.

Papazi, A., Makridis, P., and Divanach, P. (2010). Harvesting

- Chlorella minutissima* using cell coagulants, *Journal of Applied Phycology*, 22, pp. 349-355.
- Rashid, N., Rehman, S. U., and Han, J. I. (2013). Rapid Harvesting of Freshwater Microalgae using Chitosan, *Process Biochemistry*, 48, pp. 1107-1110.
- Reddy, D. H. K., Lee, S. M., and Kim, J. O. (2013) A Review on Emerging Applications of Natural sericite and Its Composites, *World Applied Science Journal*, 27(11), pp. 1514-1523.
- Salim, S., Bosma, R., Vermue, M. H., and Wijffels, R. H. (2011). Harvesting of Microalgae by Bioflocculation, *Journal of Applied Phycology*, 23, pp. 849-855.
- Semerjian, L. and Ayoub, G. M. (2003). High-pH-Magnesium Coagulation-Flocculation in Wastewater Treatment, *Advances in Environmental Research*, 7(2), pp. 389-403.
- Show, K. Y. and Lee, D. J. (2014). Algal Biomass Harvesting, In: pandey A., Lee, D. J., Chisti, Y., and Soccol, C. R., editors, *Biofuels from Algae*, Burlington, Elsevier, pp. 85-110.
- Şirin, S., Trobajo, R., Ibanez, C., and Salvadó, J. (2012). Harvesting the Microalgae *Phaeodactylum tricornutum* with Polyaluminum Chloride, Aluminium sulphate, Chitosan and Alkalinity-induced Flocculation, *Journal of Applied Phycology*, 24, pp. 1067-1080.
- Vandamme, D., Foubert, I., and Muylaert, K. (2013). Flocculation as a Low-cost Method for Harvesting Microalgae for Bulk Biomass Production, *Trends Biotechnology*, 31, pp. 233-239.
- Vandamme, D., Foubert, I., Fraeye, I., Meesschaert, B., and Muylaert, K. (2012). Flocculation of *Chlorella vulgaris* induces by High pH: Role of Magnesium and Calcium and Pracial Implications, *Bioresources Technology*, 105, pp. 114-119.