

Mg-Sericite 응집제를 이용하여 미세조류 회수 최적화 연구

최희정[†]

가톨릭관동대학교 환경공학과

Optimization for Microalgae Harvesting Using Mg-Sericite Flocculant

Hee-Jeong Choi[†]

Department of Environmental Engineering, Catholic Kwandong University
(Received 31 March 2015, Revised 27 May 2015, Accepted 27 May 2015)

Abstract

In this study, Mg-Sericite was used as a flocculant to harvest freshwater microalgae, *Chlorella vulgaris*. Mg-Sericite separated successfully >95% of the *C. vulgaris* at the following optimal parameters: Mg/Si mol ratio 1.25 to 1.50, mixing time of 20 min and settling time of 20 min. The harvesting efficiency was pH dependent. The highest harvesting efficiency (99±0.3%) was obtained at Mg/Si mol ratio 1.5 and pH 9 to 11. These results indicated that a biopolymer, Mg-Sericite, can be a promising flocculant due to its high efficiency, low dose requirements, short mixing and settling times. This harvesting method is helpful to lower the production cost of algae for biodiesel.

Key words : Biomass, Clay, Flocculation, Harvesting, Microalgae, Mg-Sericite

1. Introduction

세계의 에너지 수요는 2009년에서 2035년 사이에 약 4배 이상 증가할 것으로 예상되고 있다. 주요국에서도 바이오에너지 시장의 성장을 낙관적으로 보고 있으며 이에 부응하여 미국은 2020년까지 자국 석유 소비량의 20%를 바이오에너지로 대체할 계획이며, 유럽과 중국도 2020년까지 수송용 연료의 15%를 바이오에너지로 사용할 계획이다(IEA, 2014). 미세조류는 바이오디젤을 생산할 수 있는 새로운 원료이며 건강식품, 바이오 수소, 이산화탄소 고정 및 어류의 먹이로도 사용할 수 있다. 그러나 미세조류의 생산성은 아직까지 기존 화석연료에 비해 1/5 ~ 1/10 수준으로 경제성이 떨어진다(Chisti, 2007). 이에 따라 최근에는 미세조류의 생산성을 높이기 위해 우수 세포주의 탐색과 동시에 생명공학 기술을 이용하여 고지질 및 고생산성 미세조류를 개발하는 많은 연구가 진행되고 있다(Chisti, 2007; Choi and Yu, 2015; Kong et al., 2013).

미세조류는 낮은 밀도 및 작은 크기 등으로 인하여 미세조류를 수확하는 것은 매우 어려운 일이다. 미세조류의 수확은 전체 생산비용 중 20~30%를 차지한다(Dassey and Theegala, 2013). 특히, 건조 바이오매스의 수율은 공정의

최적화에 따라 건조 물질 증량의 0.3~0.8%이다. 이는 조류의 현탁액에 99.2~99.7%의 물이 포함되어 있다는 것을 의미한다(Danquah et al., 2009). 따라서 미세조류의 수확율을 높이기 위해서는 미세조류의 농도를 증가시키거나, 특별한 수확공정의 기술 개발이 필수적이다. 현재까지 미세조류는 원심분리(Show and Lee, 2014), 여과(Moreno-Garrido, 2008) 또는 응집(Vandamme et al., 2013)으로 수확하고 있는데, 아주 작은 크기(5~15 μm)의 미세 조류는 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; Lee et al., 2009). 최근에는 응집, 여과 및 원심분리 이외에 바이오매스를 수확하기 위해 자성 입자를 미세조류에 투입하여 자성을 이용하여 미세조류를 분리하는 방법(Cerff et al., 2012; Liu et al., 2013) 또는 개량 전분을 이용하여 미세조류를 수확하는 방법(Letelier Gordo et al., 2014; Vandamme et al., 2010) 등의 여러 가지 방법들이 미세조류의 수확율을 향상시키기 위해 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 대규모 생산시설에는 사용하기 어렵고, 생산설비에 많은 비용이 필요하다(Dassey and Theegala, 2013). 따라서 대규모 생산에 사용할 수 있는 고효율, 저비용의 미세 조류의 수확방법이 필요하다. 본 연구는 Mg-Sericite를 이용하여 미세조류를 응집 처리하여 수확하고자 하였으며, 이에 따라 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 미세조류를 수확하기 위한 최적 조건(pH, 교반시간, 침전시간, Mg-Sericite

[†] 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.

양 그리고 미세조류 최적 농도 등)을 분석하고자 하였다. 본 연구에서 사용된 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 수확된 미세조류는 바이오디젤 뿐만 아니라 동물의 사료 및 식품으로 사용이 가능하다. Mg과 Si는 생명체에 필요한 필수미네랄로써 Mg-Sericite를 이용하여 수확한 미세조류를 식품으로 사용할 경우 필요한 미네랄을 보충할 수 있으며, 바이오디젤로 사용할 경우 바이오디젤의 기준에 영향을 주지 않는다(Farooq et al., 2013; Habib and Parvin, 2008). Mg-Sericite 응집제를 사용하여 미세조류를 수확할 경우 환경친화적이며 저렴하고 고효율의 수확률을 획득할 수 있다. 미세조류 유래 바이오디젤의 전체 생산 비용중 약 85%는 건조 바이오매스 생산기술에 해당된다(Oncel, 2013). 따라서 이러한 바이오매스 생산비용의 절감은 미세조류 유래 바이오디젤의 가격경쟁력을 향상시킬 수 있다.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and experimental design

2.1.1. Microalgae cultivation

본 연구에 사용된 *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*; KMMCC-355)는 JM Medium을 이용하여 25 ± 2 °C 온도의 항온기에 10 일간 증식 시킨 후에 원심분리하여 JM 배지 1L에 실험계획에 따라 다양한 농도의 미세조류를 분양하여 사용하였다. *C. vulgaris*는 *Spirulina*, *Dunaliella* 그리고 *Haematococcus* 등과 함께 현재 상용화되고 있는 미세조류이며 지질함량이 높고, 성장이 빠르고 환경에 적응성이 강한 미세조류이다. JM 배지의 구성성분은 200 mL의 증류수를 기준으로 4.0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2.48 g KH_2PO_4 , 10.0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3.18 g NaHCO_3 , 0.45 g EDTAFeNa, 0.45 g EDTA Na₂, 0.496 g H_3BO_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 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. 광합성에 사용되는 빛의 양을 나타내는 광량은 200~250 $\mu\text{mol photon/m}^2/\text{s}$ 였으며, 실험은 5번 반복하여 평균값을 사용하였다.

2.1.2. Mg and Sericite as Clay

본 실험에서 점토광물로 사용한 Sericite는 325 mesh의 분말((주) 삼경광업)을 사용하였으며 구체적인 성분 함유량은 Table 1에 나타내었다.

Sericite의 주요성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 등이며, 그 중에서도 특히 SiO_2 와 Al_2O_3 는 Sericite의 생산지역에 따라 68~80% 정도를 함유하고 있다. Sericite는 SiO_2 주성분의 판상 구조속에 Al_2O_3 와 같은 성분들이 사면체또는 팔면체의 구조로 사슬모양으로 연결되어 있고, 이 구

Table 1. Composition of sericite by XRD

Compound	Natural [weight %]
SiO_2	59.9 ~ 72.1
Al_2O_3	17.0 ~ 18.5
Fe_2O_3	0.5 ~ 1.2
K_2O	5.8 ~ 7.1
MgO	1.1 ~ 1.6
Na_2O	0.1 ~ 0.2
TiO_2	0.5 ~ 0.8
CaO	0.2 ~ 0.3
P_2O_5	0.09 ~ 0.15
other	4.9 ~ 6.5

조속에 각종 알칼리금속 및 알칼리 토금속 이온을 포함하고 있다(Reddy et al., 2013).

본 연구에 사용된 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 순도 98.0% 이상이며 Junsei Chemical Co. Ltd(Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다. 양이온의 수가 높을수록 하·폐수의 유·무기물을 잘 응집할 수 있으며, 2가 혹은 다가의 양이온이 첨가되면 최소한 하나의 점토광물과 적어도 하나의 양이온이 결합하거나 또는 점토광물과 혼합하여 혼합물이 생성된다(Smith and Davis, 2012; Vandamme et al., 2012). Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 그리고 Al^{3+} 등은 다가의 양이온 그룹에 속하는데 이러한 다가의 양이온을 점토광물과 혼합하면 Sericite-Mg-미세조류 형태로 응집을 형성하여 침전된다(Lee et al., 2013; Molina Crima et al., 2003). Sericite는 하·폐수의 유·무기물과 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 응집에 가교역할을 하여 상대적으로 빠르게 응집/침전되는 것이다. 이러한 Mg-Sericite의 응집제는 미세한 작은 입자까지도 응집할 수 있다(Farooq et al., 2013; Reddy et al., 2013; Salim et al., 2011).

2.1.3. 실험방법

Mg-Sericite 응집제는 아래와 같이 제조하였다. Sericite 분말과 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 25:1로 혼합한 뒤 증류수 1L를 넣어 15 시간 교반하였다. 혼합용액을 1500 rpm으로 원심분리하여 그 상등액을 사용하였다. 실험은 Jar-test의 형식으로 실행하였으며, JM 배지 1 L에 미세조류와 제조된 Mg-Sericite 응집제를 실험 계획에 따라 0~50 mg/L을 투입하여 초반에는 150 rpm으로 2분간 급속교반했으며 이 후에는 실험 계획에 따라 30 rpm으로 완속교반하였다. 교반한 혼합액을 30분 동안 침전시킨 후 2500 rpm으로 20분간 원심분리한 후 상등액을 샘플링하여 일반하수에 함유되어 있는 유·무기물의 제거율을 측정하였다. pH가 응집효율에 미치는 영향을 분석하고자 NaCl과 H_2SO_4 를 이용하여 1~12까지 조절하여 실험하였다.

2.2. 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 수증광량의 오류를 최소화하였다. 측정된 광량을 계산하여 광효율을 나타내었다. 바이오매스의 증가량을 알 수 있는 미세조류의 건조량은 10 mL의 샘플을 GF/C(Watmann, 영국)로 여과한 후 105°C에서 24시간 건조한 후 그 질량을 측정하였다. Mg-Sericite 응집제를 이용한 미세조류 분리효율은 침전 후에 상등액의 중간에서 샘플을 채취하여 spectrophotometer(Beckman Coulter, model DU 730)를 이용하여 광 밀도를 측정하였다(APHA, 2012). 미세조류 분리효율은 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{Removal rate(\%)} = \{(OD_{i0} - OD_t) / OD_{i0}\} \times 100 \quad (1)$$

여기서 OD_{i0} 는 응집전의 광 밀도이며, OD_t 는 응집 후의 정해진 침전 시간에 따른 광 밀도 이다. 모든 실험은 5번 실시하여 평균 데이터를 사용하였다.

Sericite에 함유되어 있는 무기 성분의 질적 양적 분석은 X-ray fluorescence(XRF-1500, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였다. sericite의 양은 전자저울(XP26, Mettler Toledo, Swiss)로 측정하였으며, pH는 pH meter(SevenGO pro, Mettler Toledo)를 이용하여 측정하였다.

3. Results

3.1. Various Mg/Si mol ratio

다양한 Mg/Si의 mol 비율이 미세조류의 수확률에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 0.25 Mg/Si mol 비율에서 63%의 수확률을 나타낸 반면 1~1.75의 비율에서 95%이상의 수확률을 나타내었다. 최대의 수확률은 1.25와 1.5에서 각각 97%와 98%를 나타내어 Si보다 Mg이 1.25 또는 1.5배 많은 함량이 미세조류 수확에 최적의 비율이었다. 미세조류의 표면은 음이온을 띠고 있어 양이온의 수가 많을수록 미세조류를 잘 응집할 수 있으며, 2가 혹은 다가의 양이온이 첨가되면 점토광물과 미세조류가 결합하여 응집, 침전된다. 점토광물은 양이온과 미세조류 사이의 가교역활을 하며 Van der

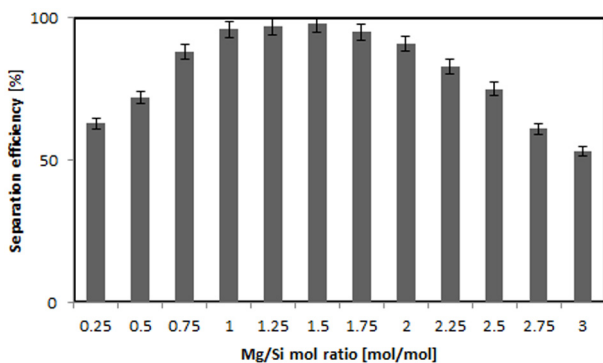


Fig. 1. Separation efficiency by various Mg/Si mol ratio(*C. vulgaris* concentration 4.35 g/L, pH 10, mixing time 20 min, settling time 20 min)

Waals의 힘에 의하여 양이온과 미세조류를 응집시킨다(Farooq et al., 2013; Reddy et al., 2013). Fig. 1에 의하면 Mg/Si의 mol 비율이 2 이상이 되면 미세조류의 수확률이 감소하는데, 이는 Mg의 양과 비교하여 응집의 가교역활을 하는 Si의 양이 상대적으로 부족하여 Sericite-Mg-미세조류 응집이 약하게 형성되는 현상 때문이라 할 수 있다.

3.2. Different concentration of microalgae

3.1의 실험결과에 따라 Mg/Si 비가 1.5일 때 다양한 농도의 미세조류에 미치는 영향을 분석하였다. Fig. 2에 *C. vulgaris*의 다양한 농도에 따른 수확률을 나타내었다. *C. vulgaris*의 농도는 0.2에서 50 g/L까지 조정하였다. 실험결과 *C. vulgaris* 1 g/L이하의 저농도에서 $80 \pm 3\%$ 의 수확률을 나타내었다. 또한, $3.5 \pm 0.3 \sim 9.5 \pm 0.4$ g/L의 농도에서 90%이상의 수확률을 나타내었고, $4.0 \pm 0.3 \sim 8.5 \pm 0.4$ g/L의 농도에서는 95%이상의 수확률을 나타내었다. 특히, $5 \pm 0.2 \sim 8 \pm 0.3$ g/L의 농도에서는 $98 \pm 1\%$ 이상의 수확률을 나타내었다. 따라서 1.5 Mg/Si mol 비를 이용하여 미세조류를 수확할 경우 가장 좋은 효율을 나타내는 *C. vulgaris*의 농도는 $5 \pm 0.2 \sim 8 \pm 0.3$ g/L의 농도이었다. *C. vulgaris*의 농도가 10 g/L 이상에서는 점차 수확률이 감소하였는데 본 실험에서는 *C. vulgaris*의 농도의 차이에 따른 수확률을 확인하고자 Mg-Sericite의 양을 10 mg/L로 고정하여 실험한 결과에 기인하며, 미세조류의 농도에 따라 Mg-Sericite 응집제의 양을 증가 시킬 필요가 있다. Mg-Sericite와 *C. vulgaris* 농도에 따른 수확률의 상관관계는 3.3에 실험결과를 나타내었다.

3.3. Relationship between microalgae concentration and Mg-Sericite dosage

Mg-Sericite의 양과 미세조류의 농도와의 상관관계를 Fig. 3에 나타내었으며, 이는 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 95%이상의 미세조류 수확률을 나타냈을 때의 상관관계이다. Mg-Sericite의 양은 미세조류의 농도가 1 g/L 이하일 때는 20~23 mg/L, 1~5 g/L에서는 12~20 mg/L, 5~9 g/L는 12~15 mg/L, 9~11 g/L는 15~23 mg/L가 필요했으며, 12.5 g/L

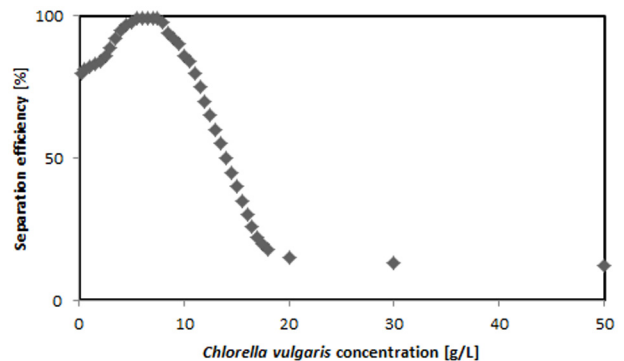


Fig. 2. Separation efficiency by different microalgae concentration (Mg/Si mol ratio: 1.5, Mg-Sericite dose: 10 mg/L, pH: 10, mixing time 20min and settling time 20 min)

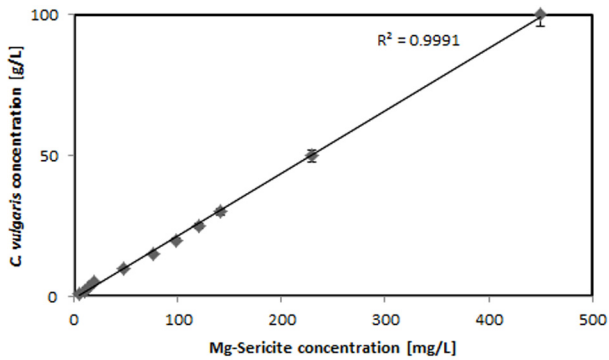


Fig. 3. Relationship between Mg-Sericite dosage and *C. vulgaris* concentration(Mg/Si mol ratio 1.5, Separation efficiency >95%, pH 10, mixing time 20 min and settling time 20 min)

와 15 g/L의 미세조류를 95%이상 수확하기 위해서는 각각 30 mg/L와 40 mg/L의 Mg-Sericite의 양이 필요했다. 미세조류의 농도 $5 \pm 0.2 \sim 8 \pm 0.3$ g/L 일 때 가장 적은 Mg-Sericite의 양이(약 10 mg/L) 필요했으며 이때의 수확률은 98%였다. 미세조류의 농도가 증가함에 따라 Mg-Sericite 응집제의 양도 함께 증가했으며 50 g/L의 미세조류를 97% 수확하기 위해서는 60 mg/L의 Mg-Sericite 응집제의 양이 필요했다. 또한 1 g/L의 미세조류를 수확하는 것이 1~10 g/L의 미세조류를 수확하는 것 보다 더 많은 양의 Mg-Sericite의 양이 필요해 1 g/L 이하의 미세조류를 수확하는 것은 응집제 사용량 대비 비경제적이었다. 따라서 유기탄소원 등을 이용하여 미세조류의 농도를 증가 시키는 것이 바람직하다. 미세조류의 농도를 100 g/L까지 증가 시켜 실험한 Mg-Sericite의 상관관계는 0.9991로 나타나 미세조류의 농도와 Mg-Sericite의 양과의 상관관계는 매우 높았다.

3.4. Different 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

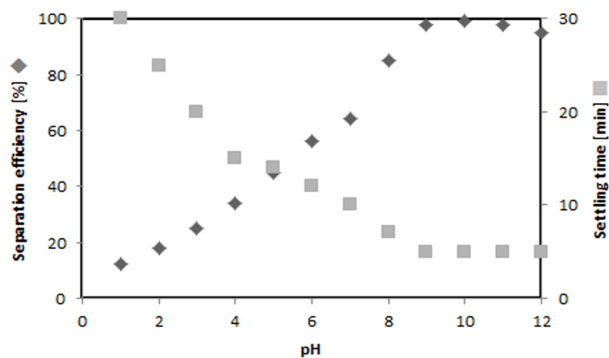


Fig. 4. Relationship between pH and settling time(Mg/Si mol ratio: 1.5, mixing time 20 min)

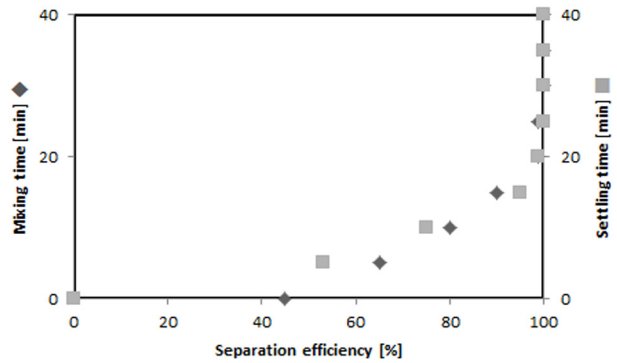


Fig. 5. Separation efficiency by different mixing time(Mg/Si mol ratio: 1.5, Mg-Sericite dosage: 10 mg/L, pH: 10)

et al., 2010). Mg-Sericite 응집제를 이용한 다양한 pH를 이용한 미세조류 수확률을 Fig. 4에 나타내었다. pH 6에서부터 50%이상의 응집률이 나타나기 시작하였으며 pH 9이상에서는 98%이상의 수확률을 나타내었고, pH 12에서는 수확률이 95%로 약간 감소하였다. 따라서 Mg-Sericite 응집제를 이용한 최적의 pH는 9~11의 범위였다. pH와 침전시간의 상관관계는 pH가 2 일 때 침전시간은 약 30분이 필요했지만 pH 9 이상에서는 약 5분 정도의 침전 시간이 필요했다. 즉, pH가 높을수록 침전시간은 짧았다.

3.5. Different mixing time and settling time

Fig. 5에 교반시간과 침전시간에 따른 미세조류 수확률을 나타내었다. 교반시간 20분까지는 수확률이 증가하였고 교반시간 20분에서 99%의 수확률을 나타내었다. 교반시간 20분 후에는 수확률의 변화가 없었다. 20분 동안에 응집제와 미세조류가 충분히 혼합되었다고 볼 수 있으며, 경제적인 면을 고려한다면 Mg-Sericite 응집제를 이용한 최적 교반시간은 20분이었다. 침전시간 또한 교반시간과 비슷한 양상을 나타내었는데 5분, 10분 그리고 15분에서 각각 53%, 75% 그리고 95%의 수확률을 나타내었으며 침전시간 20분에서는 99%의 침전율을 나타내어 교반시간과 마찬가지로 20분의 침전시간이 최적이었다.

4. Discussion

Mg-Sericite 응집제를 이용하여 수용액상의 미세조류를 분리하는 것은 Mg의 가교역활을 이용하여 sericite와 미세조류를 서로 부착 응집하게 하는 물리적인 응집과정이다. 이러한 응집은 화학적인 공정이 아니고 순수한 물리적인 흡착에 의해 일어난다. 특수 처리된 Mg-Sericite 응집제는 강한 양전하를 띠게 되어 표면이 음전하를 띠고 있는 미세조류와 쉽게 결합하여 빠르게 침전한다(Farooq et al., 2013; Reddy et al., 2013).

선행연구에 의하면(Reddy et al., 2013) Mg과 Sericite를 개별적으로 미세조류 응집에 사용한 결과 각각 52%와 40%의 수확효율을 획득하였다. 이는 Mg과 Sericite를 응집제로 개별적으로 사용할 경우 Mg-Sericite를 같이 사용할 때보다 응

집효율이 낮음을 알 수 있다. 지금까지 미세조류가 저농도일 경우 수확의 어려움이 많았으며 고농도와 비교하여 수확률이 현저하게 낮았다. 이에 따라 선행연구자들은 미세조류의 수확률을 향상시키고자 저농도의 미세조류를 수확하는 연구를 수행해왔다(Lee et al., 2009; Moreno-Garrido, 2008; Salim et al., 2011). Vandamme et al. (2013)은 Kaloine 를 이용하여 1 g/L이하의 *Chlorella vulgaris*를 수확한 결과 55%의 수확률을 보고하였으며, Carlos (2014)는 cationic starch를 이용하여 68%의 *Chlorella protothecoides* 수확률을 보고하였다. 그러나 본 연구에서 사용한 Mg-Sericite 응집제는 1 g/L 이하의 저농도의 미세조류를 80%이상 수확할 수 있어 전체적인 미세조류의 수확률을 향상시킬 수 있다.

Semerjian and Ayoub (2003)은 Mg이 함유되어 있는 응집제를 사용하여 미세조류를 수확할 경우 최고의 수확률을 위해서는 pH 10.5 ~ 11.0이 최적이며, Vandamme et al. (2013)은 Mg oxide가 침전을 일으키는 제로 하점은 pH 11.0이라 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 이온은 pH가 증가하면 미세 조류를 응집하는 중요한 역할을 한다(Vandamme et al., 2012). 즉, 미세조류 성장 배지에서 선택된 금속 이온을 응집 및 전하를 중화, 교환하여 음전하를 띠고 있는 미세 조류 세포를 응집하여 침전물을 형성한다. 일반적으로 sericite는 pH 8 ~ 9정도의 알칼리를 띠고 있으며 Mg-Sericite 응집제를 사용할 경우 응집제의 양에 따라 미세조류가 함유되어 있는 용액의 pH는 상승한다. 따라서 pH 조절을 위한 추가적인 알칼리 약품의 투입은 필요하지 않다. Papazi et al. (2010)은 $Al_2(SO_4)_3$ 1000 mg/L을 사용하여 *C. vulgaris*를 60% 수확하였다. 그러나 Lee et al. (2013) 유기점토광물(organo-clay)을 이용하여 30분안에 *Chlorella* sp.를 100% 분리하였다. 본 연구에 사용된 Mg-Sericite 또한 20 분안에 99%의 분리효율을 나타내었으며, 이러한 연구결과는 organo/inorgano clay를 이용하여 효과적으로 미세조류를 수확할 수 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 제시한 Mg-Sericite 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 든다(Lee et al., 2009; Salim et al., 2011). 또한, 알루미늄 염, 아연 염 및 철 염과 같은 무기 응집제가 종종 사용되지만, 잔류물질로 인해 무기 응집제는 환경 오염 문제 및 재처리에 따른 추가적인 비용이 필요하다(Salim et al., 2011; Şirin et al., 2012; Show and Lee, 2014). Cationic poly acryl amide, cationic starch 및 chitosan 등의 유기 응집제는 독성이 낮고 생분해가 높은 반면 키토산의 가격은 10 \$/kg, 전분은 1 ~ 3 \$/kg 로 고비용이다(Show and Lee, 2014; Vandamme et al., 2013). 그러나 본 연구에서 사용한 Mg-Sericite 응집제는 약 0.18 \$/kg 으로 비용이 저렴하고 환경친화적이며 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(Becker, 2004; Habib and Parvin, 2008) 미세조류 유래 바이오디젤로 사용할 경우에도 추가로 제거하지 않고 바이오디젤로 사용하여도 안전하다(IEA, 2014; Lee et al., 2013).

5. Conclusion

Mg-Sericite 응집제를 이용하여 미세조류를 응집 수확한 결과는 아래와 같다

- 1) Mg/Si의 최적 물 비율은 1.25 ~ 1.50였으며 이때 미세조류의 수확률은 95% 이상이었다.
- 2) Mg-Sericite 응집제를 이용하여 미세조류를 수확할 때 최적의 교반시간 및 침전시간 20분, pH는 9 ~ 11이었다.
- 3) Mg-Sericite의 양과 미세조류의 농도와의 상관관계는 0.9991로 나타나 상관관계가 매우 높았으며 미세조류의 농도가 증가함에 따라 Mg-Sericite의 양도 증가하였다.
- 4) Mg-Sericite는 저비용으로 미세조류의 응집 수확을 효율적으로 할 수 있어 미세조류 유래 바이오디젤의 생산 단가를 낮추는데 도움을 줄 수 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgements

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

References

- American Public Health Association(APHA). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed*, American Public Health Association, 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.
- Becker, W. (2004). *Microalgae in Human and Animal Nutrition*, In: Richmond A, editor. Handbook of Microalgae Culture, Oxford: Blackwell Publishing Ltd., pp. 312-351.
- Cerff, M., Morweiser, M., Dillschneider, R., Michel, A., Menzel, K., and Posten, C. (2012). Harvesting Fresh Water and Marine Algae by Magnetic Separation: Screening of Separation Parameters and High Gradient Magnetic Filtration, *Bioresource Technology*, 118, pp. 289-295.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from Microalgae, *Biotechnology Advances*, 25(3), pp. 294-306.
- Choi, H. J. and Yu, S. W. (2015). Influence of crude glycerol on the biomass and lipid content of microalgae, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, DOI: 10.1080/13102818.2015.1013988.

- 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, *Bioresources 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.
- 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.
- International Energy Agency (IEA). (2014). *World Energy Outlook 2014*, ISBN 978-92-64-20804-9, London
- Kong, W. B., Yang, H., Cao, Y. T., Song, H., Hua, S. F., and Xia, C. G. (2013). Effects of Glycerol and Glucose on the Enhancement of Biomass, Lipid and Soluble Carbohydrate Production by *Chlorella vulgaris*, *Food Technology and Biotechnology*, 51, pp. 62-69.
- 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. *Bioresource Technology*, 132, pp. 440-445.
- Letelier Gordo, C. O., Holdt, S. L., De Francisci, 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.
- 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.
- Molina Crima, E., Belarbi, E. H., Ación Fernández, F. G., Robles Medina, A., and Chisti, Y. (2003). Recovery of Microalgae Biomass and Metabolites: Process Options and Economics, *Biotechnology Advantage*, 20, pp. 491-515.
- Moreno-Garrido, I. (2008). Microalgae Immobilization: Current Techniques and Uses, *Bioresource Technology*, 99(10), pp. 3949-3964.
- Oncel, S. S. (2013). Microalgae for a Macroenergy World, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, pp. 241-264.
- Papazi, A., Makridis, P., and Divanach, P. (2010). Harvesting *Chlorella minutissima* using Cell Coagulants, *Journal of Applied Phycology*, 22, 349-355.
- 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.
- Smith, B. T. and Davis, R. H. (2012). Sedimentation of Algae Flocculated Using Naturally-Available, Magnesium-Based Flocculants, *Algal Research*, 1, pp. 32-39.
- Şirin, S., Trobajo, R., Ibanez, C., and Salvadó, J. (2012). Harvesting the Microalgae *Phaeodactylum tricoratum* 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* Induced by High pH: Role of Magnesium and Calcium and Practical Implications, *Bioresources Technology*, 105, pp. 114-119.
- Vandamme, D., Foubert, I., Meesschaert, B., and Muylaert, K. (2010). Flocculation of Microalgae Using Cationic Starch, *Journal of Applied Phycology*, 22, pp. 525-530.