

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0013397 (43) 공개일자 2014년02월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C12N 1/12 (2006.01) C12Q 1/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0080219 (22) 출원일자 2012년07월23일 심사청구일자 2012년07월23일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교) (72) 발명자 이진원 서울 송파구 양재대로 1218, 201동 1601호 (방이동, 올림픽선수,기자촌아파트) 권혁진 서울 관악구 성현로 80, 121동 1304호 (봉천동, 관악드림타운) (74) 대리인 양부현	

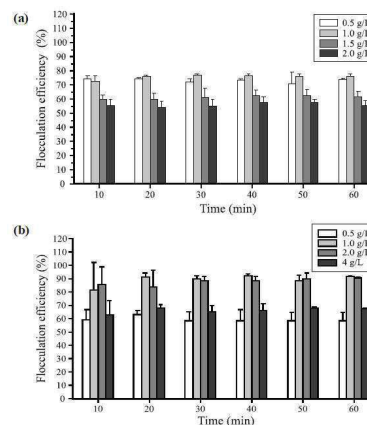
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **응집법 및 용존공기부상법을 이용한 미세조류 수확 방법**

(57) 요약

본 발명은 미세조류 수확 방법에 관한 것으로, (a) 미세조류를 포함하는 수성환경(aqueous environment)에 응집제를 첨가하여 미세조류의 응집체를 제조하는 단계; 상기 응집체는 0.5-1.5 g/L 농도의 황산 알루미늄 또는 1.0-2.0 g/L 농도의 폴리염화 알루미늄이며; 그리고, (b) 상기 수성환경으로부터 상기 응집체를 분리하여 미세조류를 수확하는 단계를 포함한다. 본 발명의 수확방법을 통해 바이오 에너지인 바이오 디젤을 제조하기 위한 미세조류를 친환경적으로 수확할 수 있으며, 기존의 여과법, 침전법 및 원심분리법의 단점을 보완하고 우수한 수확효율을 갖는 수확방법을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 D10913611H320000110

부처명 국토해양부

연구사업명 해양 생명공학사업

연구과제명 해양 바이오 에너지생산기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2009.12.07 ~ 2019.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 미세조류 수확방법:

- (a) 미세조류를 포함하는 수성환경(aqueous environment)에 응집제를 첨가하여 미세조류의 응집체를 제조하는 단계; 상기 응집제는 0.5-1.5 g/L 농도의 황산 알루미늄 또는 1.0-2.0 g/L 농도의 폴리염화 알루미늄이며; 그리고,
- (b) 상기 수성환경으로부터 상기 응집체를 분리하여 미세조류를 수확하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 미세조류는 두나리엘라(*Dunaliella*), 클로렐라(*Chlorella*), 테트라셀미스(*Tetraselmis*), 보트리코커스(*Botryococcus*), 헤마토코커스(*Haematococcus*), 페닥틸럼(*Phaeodactylum*), 스켈레토네마(*Skeletonema*), 채토세로스(*Chaetoceros*), 이소치리시스(*Isochrysis*), 난노클로롭시스(*Nannochloropsis*), 파블로바(*Pavlova*), 닛츠치아(*Nitzschia*), 플류로크리시스(*Pleurochrysis*), 클라미도마스(*Chlamydomas*) 및 시네코시스티스(*Synechocystis*)로 구성된 군으로부터 선택되는 최소 한 종의 미세조류인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (a)의 수성환경은 640 nm 파장에서 1 이하의 흡광도 값을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (a)의 수성환경은 pH 5 내지 pH 9인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 수확은 용존공기부상법(Dissolved Air Floatation)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

상기 제 1 항 내지 제 5 항의 방법으로 수확된 미세조류.

명세서

기술 분야

본 발명은 응집법 및 용존공기부상법을 이용한 미세조류 수확 방법에 관한 것이다.

배경 기술

전 세계적으로 소비되는 에너지의 대부분은 석유, 석탄, 천연가스과 같은 화석연료에 의해 공급되고 있다. 그러나 채취 가능한 원유의 양은 한정되어 있으며, 화석연료 연소 시 발생하는 이산화탄소는 지구온난화의 주범으

로 기후 변화라는 심각한 환경문제를 불러 일으켰다. 이에 따라 세계 각국에서는 화석연료를 대체할 바이오매스 소재를 이용한 대체 에너지 개발에 주력하고 있다[1-3].

[0003] 대체 에너지원 중 하나인 바이오 에너지의 경우 바이오 디젤, 바이오 에탄올 및 바이오 가스로 나눌 수 있다. 바이오 디젤은 옥수수, 캐놀라(Canola), 기름야자(Oil palm) 및 자트로파(Jatropha)와 같은 옥상 식물을 바이오매스로 이용하여 생산할 수 있다. 또한 3세대 에너지원인 미세조류도 높은 지질 함유량을 가지고 있어 바이오 디젤 생산을 위한 바이오매스로 이용되어 지고 있다[4]. 미세조류는 특성상 옥상 식물들에 비하여 면적당 생산수율이 높으며, 재배를 위한 경작지 및 배양하기까지 걸리는 시간이 짧다는 장점이 있다[5-7]. 미세조류가 바이오 디젤로 전환되기 위해서는 수많은 공정들을 거쳐야만 한다. 먼저 미세조류를 대량으로 배양하고 배양액으로부터 조류만을 수확한다. 수확된 조류를 이용하여 지질을 추출하고 그 지질에서 바이오 디젤로 전환하는 과정을 거쳐 바이오 디젤을 생산한다. 수확은 바이오 디젤 생산에 있어 중요한 영향 인자이며 수확효율과 비용은 경제적으로 중요한 문제이다. 효율이 좋지 않은 수확 방법은 에너지원의 낭비뿐 아니라 환경오염에도 영향을 미친다[8]. 미세조류의 수확 방법으로는 여과, 응집, 침전 및 원심분리, 용존공기부양법(dissolved air floatation; DAF)을 들 수 있다. 모든 수확 방법들은 현재 기술로는 많은 에너지가 필요하다. 단지 에너지가 많이 든다고 해서 수확효율 또한 좋은 것은 아니다. 여과법의 경우 시간이 지날수록 필터 자체의 부착물(fouling)이 생기기 때문에 주기적으로 막을 교체해 주어야 한다. 침전법의 경우 들어가는 에너지 비용은 적으나 시간이 오래 걸리고 수확효율이 좋지 않다. 원심분리의 경우 들어가는 사용되는 에너지 양이 많으며 유지비가 많이 들기 때문에 적합하지 못하다[9-10].

[0004] 응집방법의 경우 스케일-업(scale-up) 하기가 쉽다는 장점은 있으나 알루미늄 계열은 알츠하이머형 치매를 유발하는 것으로 알려져 있고 환경적인 문제도 있기 때문에 많은 양을 응집제를 사용할 수 없어 혼합된 방법으로 사용되어야만 한다[11-13]. 따라서 적은 양의 응집제를 이용하여 응집된 미세조류들을 DAF를 이용하여 부상시키고 이를 수확하는 방법이 사용되는 에너지 비용에 비하여 수확효율이 가장 높다[10].

[0005] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 에너지 문제를 극복하고자 바이오디젤을 제조할 수 있는 미세조류를 수확하는 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 응집제 및 용존공기부상법을 혼용한 방법을 개발하고 이는 응집제 및 용존공기부상법을 단독으로 사용하였을 때의 단점을 보완하고 보다 친환경적인 수확방법임을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 미세조류 수확방법을 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 미세조류를 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 미세조류 수확방법을 제공한다:

[0011] (a) 미세조류를 포함하는 수성환경(aqueous environment)에 응집제를 첨가하여 미세조류의 응집체를 제조하는 단계; 상기 응집체는 0.8-1.3 g/L 농도의 황산 알루미늄 또는 1.0-2.0 g/L 농도의 폴리염화 알루미늄이며; 그리고,

- [0012] (b) 상기 수성환경으로부터 상기 응집체를 분리하여 미세조류를 수확하는 단계.
- [0013] 본 발명자들은 에너지 문제를 극복하고자 바이오디젤을 제조할 수 있는 미세조류를 수확하는 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 응집제 및 용존공기부상법을 혼용한 방법을 개발하고 이는 응집제 및 용존공기부상법을 단독으로 사용하였을 때의 단점을 보완하고 보다 친환경적인 수확방법임을 확인하였다.
- [0014] 본 발명의 미세조류 수확방법을 각 단계별로 설명하고자 한다.
- [0015] 단계 (a): 응집체의 제조
- [0016] 미세조류를 포함하는 수성환경(aqueous environment)에 응집제를 첨가하여 미세조류의 응집체를 제조하는 단계이다.
- [0017] 본 명세서에서, 용어 ‘미세조류’는 미세한 조류(microscopic algae)로, 담수 또는 해수에서 개별적으로, 사슬 형태 또는 군집 형태로 존재한다.
- [0018] 바람직하게는, 상기 미세조류는 *두나리엘라(Dunaliella)*, *클로렐라(Chlorella)*, *테트라셀미스(Tetraselmis)*, *보트리오크커스(Botryococcus)*, *해마토코커스(Haematococcus)*, *페닥틸럼(Phaeodactylum)*, *스켈레토네마(Skeletonema)*, *채토세로스(Chaetoceros)*, *이소치리시스(Isochrysis)*, *난노클로롭시스(Nannochloropsis)*, *파블로바(Pavlova)*, *넛츠치아(Nitzschia)*, *플류로크리시스(Pleurochrysis)*, *클라미도마스(Chlamydomas)* 및 *시네킨코시스티스(Synechocystis)*로 구성된 군으로부터 선택되는 최소 한 종의 미세조류이고, 보다 바람직하게는, 상기 미세조류는 *두나리엘라* 또는 *클로렐라*이며, 가장 바람직하게는, 상기 미세조류는 *두나리엘라*이다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 수확하고자 하는 미세조류는 *두나리엘라 테르티오렉타(Dunaliella tertiolecta)*이다.
- [0020] 본 명세서에서, 용어 ‘수성환경’은 미세조류를 포함하는 ‘수성 혼합물(aqueous mixture)’ 또는 ‘수성 배양물(aqueous culture)’과 동일한 의미를 갖으며, 당업계의 미세조류가 성장할 수 있는 어떠한 환경을 말한다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 수성환경은 640 nm 파장에서 1 이하의 흡광도 값을 갖는다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 미세조류의 흡광도를 측정하여, 흡광도와 미세조류 농도간의 선형적인 관계식에 의하여 미세조류 농도로 환산한 후 응집정도를 응집효율로 정의하여 계산한다.
- [0023] 바람직하게는, 상기 단계 (a)의 수성환경은 pH 5 내지 pH 9이다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계 (a)에서 응집제를 처리하여 적정 pH인 pH 5 내지 pH 9를 벗어나는 경우, 재분산이 일어나고 응집효율이 현저히 감소한다(표 1 및 표 3).
- [0025] 본 발명에서 단계 (a)에서, 상기 미세조류 응집체를 제조하기 위해 처리하는 상기 응집제는 0.5-1.5 g/L 농도의 황산 알루미늄 또는 1.0-2.0 g/L 농도의 폴리염화 알루미늄이다. 바람직하게는, 상기 황산 알루미늄의 농도는 0.7-1.3 g/L이고 상기 폴리염화 알루미늄의 농도는 1.2-1.8 g/L이고, 보다 바람직하게는, 상기 황산 알루미늄의 농도는 0.9-1.1 g/L이고, 상기 폴리염화 알루미늄의 농도는 1.5-1.7 g/L이다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 미세조류 응집체를 제조하기 위해 상기 황산 알루미늄을 0.5 g/L 및 1.0 g/L 농도로 처리하는 경우, 70% 이상의 응집효율을 나타내고, 황산 알루미늄 1.1 g/L 농도로 처리하는 경우, 3.53 ± 0.1 g/L의 응집체를 나타낸다(도 1a 및 표 2).
- [0027] 본 명세서에서, 용어 ‘응집제’는 둘 이상의 미세조류가 모인 군집을 말한다.
- [0028] 단계 (b): 미세조류의 수확
- [0029] 다음, 상기 수성환경으로부터 상기 응집체를 분리하여 미세조류를 수확한다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 단계 (b)의 수확은 용존공기부상법(Dissolved Air Floatation)이다.
- [0031] 본 발명에서, 용어 ‘용존공기부상법’은 부상용 탱크 내에서 액상 혼합물 내의 용존 공기 방울을 방출하고 방울

의 표면에 입자 또는 세포를 수집하여 입자 또는 세포를 분리하는 방법을 말한다.

[0032] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명의 수확방법으로 수확된 미세조류를 제공한다.

[0033] 본 발명의 미세조류는 적절한 공정을 거쳐 바이오 디젤로 전환될 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0035] (a) 본 발명은 미세조류 수확방법을 제공한다.

[0036] (b) 본 발명의 수확방법을 통해 바이오 에너지인 바이오 디젤을 제조하기 위한 미세조류를 친환경적으로 수확할 수 있다.

[0037] (c) 본 발명은 기존의 여과법, 침전법 및 원심분리법의 단점을 보완하고 우수한 수확효율을 갖는 수확방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 응집 효율성을 나타낸 그래프이다. 도 1a는 황산 알루미늄을 다양한 농도로 처리하여 응집 효율성을 시간대로 나타낸 결과이고, 도 1b는 폴리염화 알루미늄을 다양한 농도로 처리하여 응집 효율성을 시간대로 나타낸 결과이다.

도 2는 *두나리엘라 테르티오렉타*(*Dunaliella tertiolecta*)의 현미경 사진을 나타낸다.

도 3은 다양한 농도의 황산 알루미늄을 처리하여 *두나리엘라 테르티오렉타* 응집체를 나타낸다. 도 3a는 1.0 g/L을 처리한 경우이고, 도 3b는 1.5 g/L을 처리한 경우이다.

도 4는 *두나리엘라 테르티오렉타*를 이용한 교반실험에서 황산 알루미늄의 최적 농도를 확인한 현미경 관찰 결과이다. 도 4a는 1.0 g/L 황산 알루미늄, 도 4b는 1.1 g/L 황산 알루미늄, 도 4c는 1.2 g/L 황산 알루미늄 및 도 4d는 1.3 g/L 황산 알루미늄을 처리하여 응집체를 형성한 결과를 나타낸다.

도 5는 *두나리엘라 테르티오렉타*를 이용한 교반실험에서 폴리염화 알루미늄의 최적 농도를 확인한 현미경 관찰 결과이다. 도 5a는 1.0 g/L 폴리염화 알루미늄 및 도 5b는 2.0 g/L 폴리염화 알루미늄을 처리하여 응집체를 형성한 결과를 나타낸다.

도 6은 *두나리엘라 테르티오렉타*를 이용한 교반실험에서 폴리염화 알루미늄의 최적 농도를 확인한 현미경 관찰 결과이다. 도 6a는 1.0 g/L, 도 6b는 1.6 g/L 폴리염화 알루미늄, 도 5c는 1.8 g/L 폴리염화 알루미늄 및 도 5d는 2.0 g/L 폴리염화 알루미늄을 처리하여 응집체를 형성한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0040] 실시예

[0041] 실험재료 및 방법

[0042] 미세조류 및 시약

[0043] 실험에 사용된 미세조류는 *두나리엘라 테르티오렉타*(*Dunaliella tertiolecta*)이며, 인하대에서 배양된 배양액을 받아 실험을 진행하였다. 배양액의 농도는 베르-람버트(Beer-Lambert) 한계를 고려해서 배양액의 흡광도

(Optical Density 이하 OD로 표기)를 1 이하로 희석시킨 후에 사용하였다.

[0044] 사용한 응집제 종류는 폴리염화 알루미늄(10%) 및 황산 알루미늄으로, 폴리염화 알루미늄(10%)의 경우 (주)럭키이엔씨(Lucky Environment & Chemical, 대한민국)에서 제공받아 사용하였고, 황산 알루미늄의 경우 시그마-알드리치 (미국) 제품을 구입하여 사용하였다.

[0045] 적정 응집 농도 선정 방법

[0046] 적정 응집농도를 선출하기 위하여 보편적으로 폐수처리장에서 쓰는 방법인 교반 시험(jar test)법을 사용하였으며, 이를 실험실에 맞게끔 디자인 하여 실험을 진행하였다. 모든 실험은 상온(25℃)에서 진행 하였으며, 500 ml 삼각플라스크에 500 ml 미세조류 배양액을 주입하였다. 교반 실험은 왼쪽 플라스크부터 응집제의 농도가 증가하도록 응집제의 양을 변화시켜 주었다. 응집제를 첨가한 후 응집제가 배양액과 잘 혼합되도록 교반속도를 1분 동안 180 rpm으로 급속 교반을 하였으며, 이 후 응집제가 배양액과 반응이 일어날 수 있게끔 30 rpm에서 30분 동안 완속 교반을 하였다.

[0047] 교반이 끝난 후 pH를 측정하였으며 60분 동안 침전시켰다. 침전시키는 동안 최적의 농도를 선출하기 위해 10분마다 흡광도를 측정하였다.

[0048] 응집 정도 측정 방법

[0049] 미세조류의 농도는 UV/vis 분광광도계(Shimadzu BioSpec-mini, 일본)를 이용해서 베르-람버트(Beer-Lambert)의 법칙에 따라 측정하였다. 응집 전 미세조류 배양액의 수면으로부터 3 cm 아래에서 상등액을 채취하여 UV/vis 분광광도계를 이용해서 흡광도를 확인하였다. 그 후 교반 실험을 통해 교반이 끝난 미세조류 배양액을 응집제 첨가 전과 마찬가지로 수면으로부터 3 cm 아래 상등액을 채취한 후 UV/vis 분광광도계를 이용해서 흡광도를 측정하였다. 측정된 응집 전과 후의 흡광도를 이용하여 미세조류의 농도를 결정하였다. 이 때, 미세조류(*Dunaliella tertiolecta*)의 파장은 640 nm에서 흡광도를 측정하였고 흡광도와 미세조류 농도간의 선형적인 관계식에 의하여 농도로 환산한 후 응집 정도를 응집 효율로 정의 하여 다음과 같은 식에 의해서 계산하였다:

[0050] $\text{응집 효율}(\%) = (1 - A / B) \times 100$

[0051] A는 응집 후 수면으로부터 3 cm 아래에 있는 상등액의 미세조류 농도이고, B는 응집 전 수면으로부터 3 cm 아래에 있는 상등액의 미세조류 농도이다.

[0052] 용존공기부상(Dissolves air floatation; DAF)법

[0053] DAF 방법을 이용한 수확 방법은 본 연구실에서 (주)대원코리아에 직접 주문 제작하여 만든 실험실 규모의 용존 공기부상 시스템을 이용하여 실험을 실시하였다. 용존공기부상 시스템의 모든 재질은 해수에 대하여 내구성이 강한 sus316L로 제작 하였으며, 해수가 닿지 않는 부분은 sus304로 제작하였다. 탱크의 용량은 최고 3 L, 압력은 6 atm까지 견딜 수 있도록 제작 하였다. 제작 시 관의 내경은 1 mm로 하였으며 사용된 재질은 sus304 및 sus316L이다.

[0054] 현미경 관찰 및 pH 측정 방법

[0055] 현미경 관찰은 서강대학교 기계공학과 나노바이오 시스템 및 조작 연구실에 있는 현미경(Olympus ix71, 일본)을 이용하여 측정하였으며, 가장 낮은 배율에서 초점을 잡고 점차적으로 배율을 확대해 나가 최종적으로 400배율로 미세조류를 측정하였다. pH 측정은 pH 미터(Mettler-Toledo InPro3030, 스위스)를 이용하여 측정하였다. pH 미터기 사용에 앞서 먼저 칼리브레이션을 잡아 주어 실험의 신뢰성을 높였다.

[0056] 결과 및 고찰

[0057] 교반시험을 이용한 최적농도 선출

[0058] 두나리엘라 테르티오렉타 배양액에서 황산 알루미늄의 경우 0.5, 1, 1.5 및 2 g/L를 첨가하여 주었으며, 폴리염화 알루미늄(10%) 경우 0.5, 1, 2 및 4 g/L를 첨가해주었다. 황산 알루미늄의 경우 도 1a에서 볼 수 있듯이, 0.5 g/L를 첨가하였을 때부터 응집이 잘 일어났으며 1 g/L를 첨가하였을 때 가장 좋은 응집 효율을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 표 1의 결과값과 같이 1.5 g/L 및 2.0 g/L를 첨가하여 주었을 때는 황산 알루미늄의 적정 pH(5.5-8.5)를 벗어났기 때문에 응집효율이 최대치에 비해서 현저히 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

표 1

응고제	첨가 농도	1 차	2 차	3 차
	g/L	교반시험 pH	교반시험 pH	교반시험 pH
Al ₂ (SO ₄) ₃ (알루미늄 황산염)	2.0	4.31	4.25	4.26
	1.5	4.58	4.36	4.34
	1.0	5.5	5.14	5.7
	0.5	6.34	6.13	6.21

[0059]

표 2

응고제	첨가 농도	부상
	g/L	g/L
Al ₂ (SO ₄) ₃ (알루미늄 황산염)	1.5	2.58 ± 0.06
	1.3	3.14 ± 0.07
	1.2	3.22 ± 0.02
	1.1	3.53 ± 0.1
	1.0	2.53 ± 0.08

[0060]

[0061] 도 1b에서 볼 수 있듯이, 폴리염화 알루미늄(10%)의 경우, 0.5 g/L에서는 넣어 준 응집제의 양이 적어 응집이 잘 일어나지 않으나 1.0-2.0 g/L 에서 응집이 잘 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 표 3의 결과값과 같이 4 g/L를 넣어 주었을 때 응집제의 pH가 적정범위(pH 5-pH 9)를 벗어나기 때문에 재분산이 일어나고 응집효율 또한 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

[0062] 이를 바탕으로 pH가 응집에 미치는 영향에 대해서 추가적인 실험과 용존공기부상법을 이용하여 최적농도 선출에 대한 추가적인 실험을 진행하였다. 모든 실험은 실험의 신뢰성을 높이기 위하여 3회 이상 반복 실시하였다.

표 3

응고제	첨가 농도	1 차	2 차	3 차
	g/L	교반시험	교반시험	교반시험
		pH	pH	pH
P.A.C. (폴리알루미늄 염화물)	4.0	4.84	4.80	4.78
	2.0	6.15	6.16	5.98
	1.0	6.79	6.79	6.60
	0.5	7.51	7.51	7.30

[0063]

[0064]

pH에 따른 미세조류 응집 영향 확인

[0065]

황산 알루미늄의 경우 표 1에서와 같이 0.5-1.0 g/L를 첨가하였을 때는 적정 pH 범위 내에 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 1.5-2 g/L를 첨가하였을 때 적정 pH 범위를 벗어나 재분산이 일어나면서 응집효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 폴리염화 알루미늄(10%)의 경우 표 3을 보면 알 수 있듯이 0.5-2g/L를 첨가하였을 때는 pH 범위가 적정 범위 내에 있는 것을 확인할 수 있었다. 0.5 g/L를 첨가하였을 때는 pH범위는 적정 범위 내에 있으나 응집제의 양이 적기 때문에 응집 효율이 좋지는 않았다. 하지만 1-2 g/L사이에서는 높은 응집효율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 4 g/L를 첨가하였을 때는 pH 범위가 적정 범위를 벗어나기 때문에 재분산이 일어나 응집효율이 다시 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 pH가 미세조류 응집에 있어 중요한 영향인자라는 결론을 내릴 수 있었다.

[0066]

용존공기부상법을 이용한 최적농도 선출

[0067]

앞서 실험한 교반시험을 통하여 얻어진 황산 알루미늄(10%) 및 폴리염화 알루미늄(10%)의 적정 농도를 용존공기 부상법을 이용하여 실험한 결과 황산 알루미늄의 경우 도 1a에서와 같이 1.0-1.5 g/L사이에서 가장 좋은 응집효율을 보였기 때문에 1.0-1.5 g/L사이에서의 응집제 농도의 최적 값이 있다고 추정하고 DAF를 이용하여 실험을 진행하였다. 실험은 표 2와 같이 응집제의 양을 0.1 g씩 늘여나가면서 진행하였다. 응집제의 양을 1.1 g/L를 넣어 주었을 때 가장 좋은 수확효율을 보였으며 그 후 농도에서는 점점 수확효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0068]

도 1b에서와 같이 폴리염화 알루미늄(10%)과 같은 경우 1.0-2.0 g/L에서 가장 좋은 응집효율을 보였기 때문에 그 사이 값을 최대값이 존재할 것 이라 추정하고 사이 값에 대하여 용존공기부상 실험을 실시하였다. 응집제 폴리알루미늄 클로라이드(10%)의 경우, 표 4와 같이 응집제의 양을 0.2 g씩 추가적으로 첨가하면서 실험을 진행하였으며, 1.6 g/L를 첨가할 때까지는 수확효율이 증가하다가 1.8 g/L를 첨가한 이후부터는 수확효율이 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

표 4

응고제	첨가 농도	부상
	g/L	
P.A.C. (폴리알루미늄 염화물)	2.0	3.77 ± 0.22
	1.8	3.69 ± 0.21
	1.6	4.27 ± 0.31
	1.4	3.21 ± 0.08
	1.2	2.38 ± 0.14
	1.0	2.09 ± 0.11

[0069]

[0070]

이를 토대로 황산 알루미늄의 경우 1.1 g/L일 때가 최적 농도 값이며, 폴리염화 알루미늄의 경우 1.6 g/L일 때가 최적 농도 값이라는 결론을 내릴 수 있었다. 이 후 현미경을 통하여 응집 정도를 시각적으로 관찰해 보았다.

[0071]

현미경을 통한 미세조류 응집 확인

[0072]

두나리엘라 테르티오렉터는 일반적으로 8-12 μm 의 크기를 갖기 때문에 현미경을 통하여 응집 정도를 관찰할 수 있다. 현미경 관찰은 우선 교반시험 결과를 토대로 측정하였고, 후에 용존공기부상법 실험과정을 통하여 얻어진 데이터에 기초하여 측정을 실시하였다. 용존공기부상법 결과를 통하여 얻어진 최적의 응집농도를 관찰함에 앞서 교반시험 시 실시했던 농도로 먼저 관찰하였다.

[0073]

도 3은 황산 알루미늄을 사용한 교반시험 결과에 대한 현미경 사진이다. 도 3a는 황산 알루미늄의 양을 1.0 g/L 첨가하여 응집제 주변으로 조류들이 많이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 도 3b는 알루미늄 황산염의 양을 1.5 g/L 첨가하여 응집된 조류 덩어리들이 재분산이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 응집과 분산이 일어났던 1.0-1.5 g/L 사이에서 현미경 관찰을 하였다.

[0074]

도 4a는 황산 알루미늄을 1.0 g/L 첨가하여 응집제 주변으로 조류들이 응집되는 것을 확인할 수 있었다. 도 4b는 황산 알루미늄을 1.1 g/L 첨가하여 가장 조류들이 가장 많이 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 도 4c는 황산 알루미늄을 1.2 g/L 첨가하였으며 1.1 g/L를 첨가한 경우와 비교하여 재분산이 일어났음을 확인할 수 있었다. 도 4d는 황산 알루미늄을 1.3 g/L 첨가한 결과로, 점점 더 재분산이 일어남을 확인할 수 있었다. 이 후의 농도에서는 더욱 재분산이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0075]

이 결과와 표 2의 결과값을 이용하여 황산 알루미늄의 최적농도는 1.1 g/L라는 결과를 내릴 수 있었다.

[0076]

앞선 방법과 마찬가지로 응집에 폴리염화 알루미늄(10%)에 대한 현미경 관찰을 실시하였다. 도 5는 교반시험을 실시하였을 때의 농도를 가지고 현미경 관찰을 하였다. 도 5a는 폴리염화 알루미늄(10%)를 1.0 g/L 첨가하였을 때의 사진으로 응집덩어리가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 도 5b는 폴리염화 알루미늄(10%)를 2.0 g/L 첨가하였을 때의 사진으로 도 5b에 비하여 재분산이 일어났음을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 응집효율이 가장 좋았던 1.0-2.0 g/L 사이에서 현미경 관찰을 하였다.

[0077]

도 6a는 1.0 g/L 폴리염화 알루미늄(10%)을 첨가하였을 때의 사진으로 응집제 주변으로 조금씩 조류들이 응집되는 것을 확인할 수 있었다. 도 6b는 1.6 g/L 폴리알루미늄 클로라이드(10%)를 첨가하였을 때의 사진으로 가장 응집이 많이 일어났음을 확인할 수 있었다. 도 6c 및 도 6d는 폴리염화 알루미늄(10%)을 각각 1.8 및 2.0 g/L를 첨가하여 주었을 때 사진으로 도 6c와 비교하여 재분산이 일어났음을 확인할 수 있었다.

[0078]

이 결과와 표 4의 결과값을 비교해 보았을 때 폴리염화 알루미늄(10%)의 최적농도는 1.6 g/L라는 결론을 내릴 수 있었다.

[0079]

결론

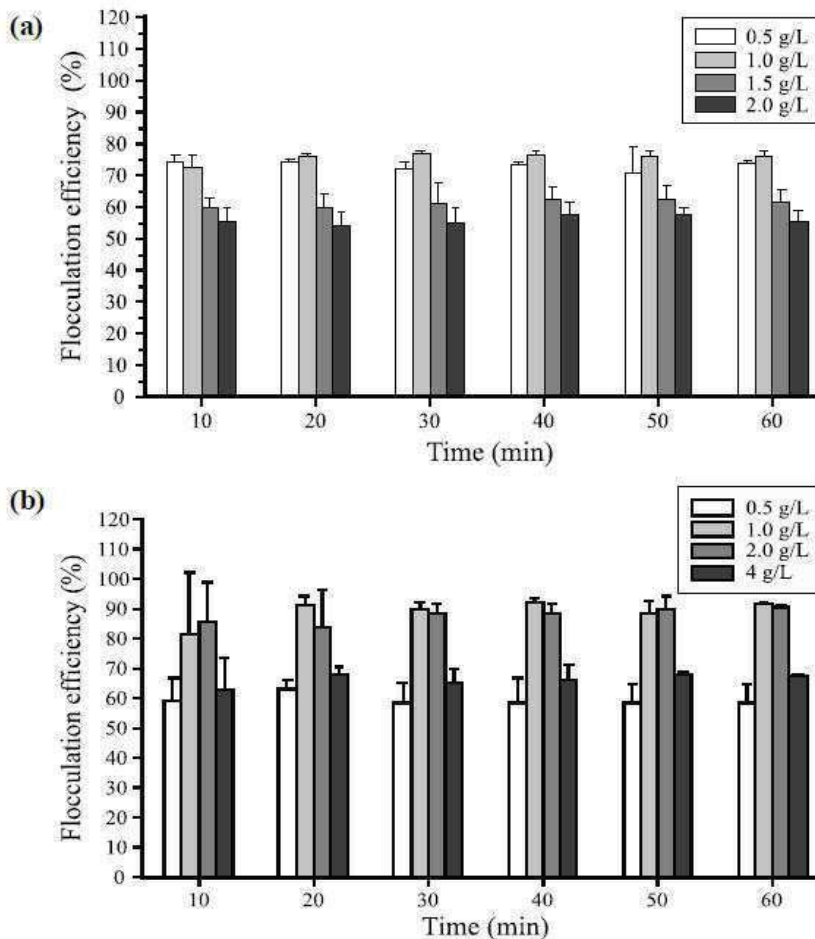
- [0080] 두나리엘라 테르티오랙터는 폴라염화 알루미늄(10%)를 첨가한 경우, 교반시험을 통하여 적정 응집농도 범위가 1.0-2.0 g/L라는 것을 알 수 있었다. 이를 이용하여 용존공기부상법과 현미경 사진을 이용하여 최적농도가 1.6 g/L라는 결론과 적정 pH인 pH 5 내지 pH 9를 벗어나는 범위에서는 응집효율이 떨어진다는 결론을 내릴 수 있었다.
- [0081] 황산 알루미늄의 경우 교반시험을 통하여 0.5-1.0 g/L일 때 적정 응집농도 범위임을 확인 하였고, 이를 통하여 용존공기부상법과 현미경 관찰을 통하여 최적농도가 1.1 g/L라는 결론을 내릴 수 있었다. 폴라염화 알루미늄 (10%)과 마찬가지로 적정 pH 범위를 지나게 되면 응집효율 또한 현저하게 떨어진다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0082] 본 연구를 통해서 황산 알루미늄 및 폴라염화 알루미늄(10%)의 최적농도를 선출 할 수 있었으며, 조류의 특성상 적정 pH 범위가 아닌 농도에서는 응집효율 또한 현저히 떨어진다는 사실을 확인할 수 있었다. 적정 농도와 최적 pH에서의 조류 응집은 수확 시 많은 양의 조류를 얻을 수 있기 때문에 이는 바로 산업적인 바이오 디젤의 생산성과 연계될 것이라 기대한다.
- [0083] **참고문헌**
- [0084] 1. L. Brennan, and P. Owende (2010) Biofuels from microalgaeA review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 14: 557-577
- [0085] 2. A.B.M. Sharif Hossain, and A. Salleh (2008) Biodiesel fuel production from algae as renewable energy. *Am. J. Biochem. Biotech.* 4: 250-254.
- [0086] 3. A. Szklo, and R. Schaeffer (2006) Alternative energy sources or integrated alternative energy systems? Oil as a modern lance of Peleus for the energy transition. *energy engineering and research.* 31: 2513-2522
- [0087] 4. Y. Chisti (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.* 25: 294-306.
- [0088] 5. R. Raja, S. Hemaiswarya, N.A. Kumar, S. Sridhar, and R. Rengasamy (2008) A perspective on the biotechnological potential of microalgae. *Crit. Rev. Microbiol.* 34: 7788
- [0089] 6. A.K. Lee, D.M. Lewis, and P.J. Ashman (2009) Microbial flocculation, a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel. *J. Appl. Phycol.* 21: 559-567.
- [0090] 7. C.G. Dismukes, D. Carrieri, N. Bennette, G.M. Ananyev, and M.C. Posewitz (2008) Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. *Curr. Opin. Biotechnol.* 19: 235240.
- [0091] 8. P. Somasundaran, and T. Hubbard (2006) *Encyclopedia of surface and colloid science*. 2nd ed., pp. 2588-2591. CRC Press, Taylor & Francis Group, NY, USA.
- [0092] 9. N. Uduman, Y. Qi, M.K. Danquah, G.M. Forde, A. Hoadley (2010) Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. *J Renew Sustain Energy*. 2(1):012701012701.
- [0093] 10. R. Kurane, and H. Matsuyama (1994) Production of a bioflocculant by mixed culture. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 58: 1589-1594.
- [0094] 11. S.V. Patil, C.D. Patil, B.K. Salunke, R.B. Salunkhe, G.A. Bathe, and D.M. Patil. (2011) Studies on characterization of bioflocculant exopolysaccharide of *Azotobacter indicus* and its potential for wastewater treatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 163: 463-472
- [0095] 12. H. Salehizadeh and S.A. Shojaosadati (2002) Isolation and characterization of a bioflocculant produced by *Bacillus firmus*. *Biotechnology Letters*. 24: 35-40
- [0096] 13. D.Y. Kwon, C.K. Jung, K.B. Park, C.G. Lee, and J.W. Lee (2011) Flocculation characteristics of microalgae using chemical flocculants. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 26: 143-150.

- [0097] 14. P. Mercer, and R.E. Armenta (2011) Developments in oil extraction from microalgae. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113(5):539-547
- [0098] 15. GV. Levin, JR. Clendenning, A. Gibor, and FD. Bogar (1961) Harvesting of algae by froth floatation. *Resources Research*, Inc., Washington, D. C. USA
- [0099] 16. K. Dongheui(2009) Removal of algae and organic compounds by dissolves air floatation process. *J. of Advanced Engineering and Technology.* 2(3): 201-205
- [0100] 17. T. Tripathy, BR. De (2006) Flocculation : A new way to treat the waste water. *j. of physical Sciences.* 10: 93-127
- [0101] 18. E.M. Grima, E.H. Belarbi, F.G.A. Fernandez, A.R. Medina, and Y. Chisti (2003) Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnol. Adv.*20: 491515.

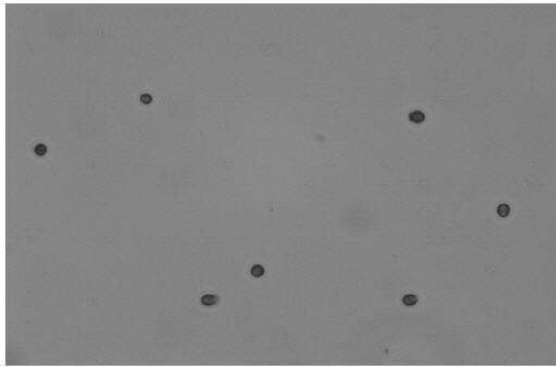
[0102] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

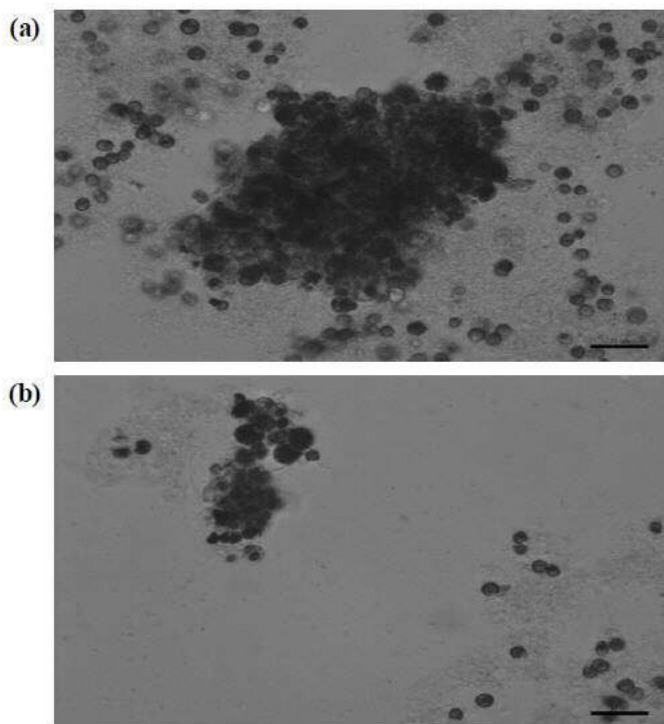
도면1



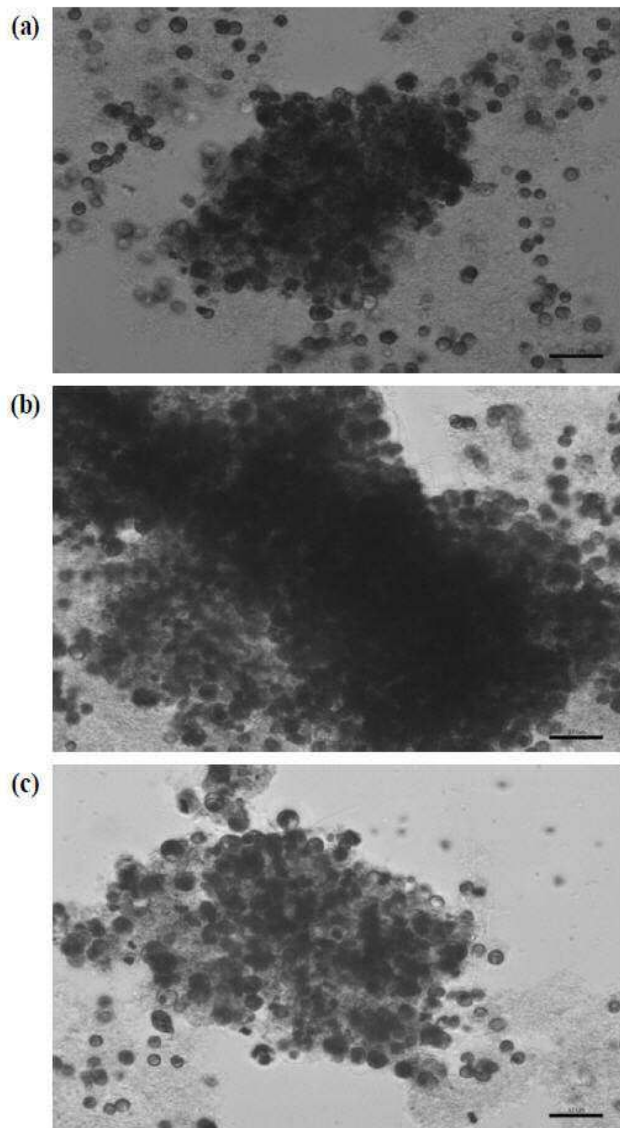
도면2



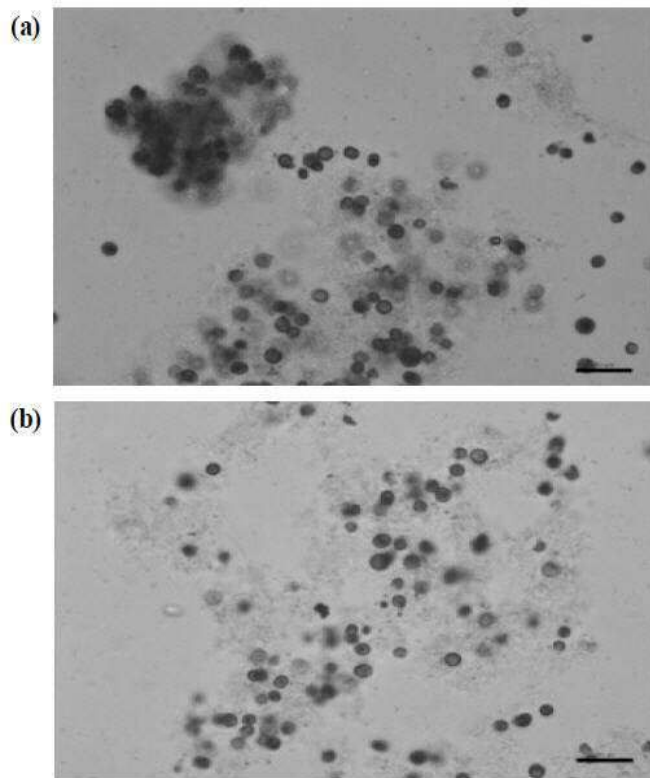
도면3



도면4



도면5



도면6

