

Effects of electric current on electrocoagulation for optimal harvesting of microalgae for advanced wastewater treatment

하수고도처리용 미세조류의 최적회수를 위한 전기응집기술 적용에 있어 전류의 영향

SeokMin Lee · Sung Jin Joo · Kyoung Jin Choi · Shan Zhang · Sun-Jin Hwang*

이석민 · 주성진 · 최경진 · 장산 · 황선진*

Department of Environmental Engineering, Center for Environmental Studies, Kyung Hee University

경희대학교 환경공학과 · 환경연구센터

Abstract : Microalgae is known as one alternative energy source of the fossil fuel with the small size of 5 ~ 50 μm and negative charge. Currently, the cost of microalgae recovery process take a large part, about 20 - 30% of total operating cost. Thus, the microalgae recovery method with low cost is needed. In this study, the optimum current for *Scenedesmus dimorphus* recovery process using electrocoagulation techniques was investigated. Under the electrical current, Al metal in anode electrode is oxidized to oxidation state of Al^{3+} . In the cathode electrode, the water electrolysis generated OH^- which combine with Al^{3+} to produce $\text{Al}(\text{OH})_3$. This hydroxide acts as a coagulant to harvest microalgae.

Before applying in 1.5 L capacity electrocoagulation reactor, *Scenedesmus dimorphus* was cultured in 20 L cylindrical reactor to concentration of 1 OD.

The microalgae recovery efficiency of electrocoagulation reactor was evaluated under different current conditions from 0.1 ~ 0.3 A. The results show that, the fastest and highest recovery efficiency were achieved at the current or 0.3 A, which the highest energy efficiency was achieved at 0.15 A.

Key words : Microalgae, Electrocoagulation, *Scenedesmus dimorphus*, Harvesting, Advanced wastewater treatment

주제어 : 미세조류, 전기응집, 세데네스모스 디머르포스, 수확, 하수고도처리

1. 서론

전 세계적으로 소비되고 있는 에너지는 화석연료로 대부분 석탄, 석유, 천연가스에 의존하고 있으며, 화석연료 사용시 발생하는 이산화탄소로 인해 지구온난화로 지구 기후변화에 심각한 문제를 야기하고 있다(Brennan, 2010).

화석연료의 대체 에너지 자원 중 하나로 바이오 에너지가 있으며, 이는 크게 바이오-디젤, 바

이오-에탄올, 바이오-가스로 나눌 수 있다. 바이오-디젤은 1세대 바이오매스인 육상식물을 바이오매스로 이용하여 생산이 가능하나, 식물재배를 위한 넓은 경작지와 재배시간이 오래 걸린다는 단점이 있다(Chisti 2007). 하지만 3세대 바이오매스인 미세조류를 이용할 경우 미세조류는 성장시 CO_2 를 이용함으로써 온실가스를 저감할 수 있고, 육상식물에 비하여 면적당 생산수율이 높으며, 배양하기까지 걸리는 시간이 짧은 장점이 있음에도 불구하고(Lee et al., 2009), 현재 미세조류는 건강 보조식품, 천연안료, 고부가가치 제품 등 제한된 목적과 규모로 생산되고 있다(Cardozo et al.,

* Received 28 July 2014, revised 08 August 2014, accepted 11 August 2014.

* Corresponding author: Tel : 031-201-2497 E-mail : sjhwang@khu.ac.kr

2007; Raja et al., 2008).

미세조류를 바이오연료로 전환하기 위해선 미세조류를 배양한 후, 배양액에서 미세조류만을 수확해야 한다. 미세조류 배양공정에서 미세조류 수확을 위한 비용은 전체 비용의 약 20 ~ 30% 정도로 많은 부분을 차지하고 있어, 경제적인 미세조류 수확 방안이 필요하다(Gudin et al., 1986).

본 연구에서는 미세조류 응집을 위해 전기응집반응을 이용하여 미세조류 응집에 관한 연구를 진행하였는데, 전기응집에서는 일반적으로 철 또는 알루미늄 등의 가용성 전극을 양극으로 사용하며, 양극에서는 전해반응 중에 금속이온이 산화되어 용출이 일어나고, 음극에서는 물의 전기화학적 반응에 의해서 OH⁻가 발생하여 응집제 역할을 할 수 있는 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 또는 Al(OH)₃를 생성시킨다(Kim et al., 2009). 미세조류는 일반적으로 표면에 음전하를 띠고 있어 용출된 금속이온이 전기적으로 결합하여 중성화되고 응집 후 침전된다(Oh et al., 2001). 한편 직류전류를 통하게 되면 전기분해가 일어나며, 이때 물은 O₂, H₂로 분해되어 미세기포를 발생시키게 된다. 발생된 기포는 수중에서 응집된 미세조류 Floc을 흡착하여 부상하게 된다.

이에 본 연구에서는 저농도 수준의 하수고도 처리에 적용한 미세조류 회수를 위한 여러가지 방법 중에 하나인 전기응집에 있어, 미세조류의 응집부상회수에 필요한 최적의 전류량을 도출하기 위한 기초적인 실험을 일반적으로 많이 연구되고 있는 *Scenedesmus dimorphus*를 대상으로 진행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 미세조류 배양

Table 1에 나타낸 바와 같이, 본 연구에서 사용한 미세조류(*Scenedesmus dimorphus*)는 KIOST(Korea Institute of Ocean Science & Technology)로부터 분양받았다. 분양받은 미세

조류 배양을 위해 배지로는 BBM(Bold's Basal Medium)을 이용하였다. 미세조류를 배양을 위해 20 L 광생물 반응기를 이용하여 미세조류 농도가 1 OD_{660nm} 가 될 때까지 배양한 후 사용하였으며, 광원은 white LED, 광량은 100 ~ 150 μmol/m²/sec, 광주기는 Light : Dark cycle = 24 : 0, 온도는 25 ± 2°C, aeration rate는 0.3 vvm으로 설정하였으며, pH는 pH controller를 이용하여 7 ± 0.5 로 유지하여 배양하였다.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 전기응집장치는 1.5 L 장방형 반응기로 아크릴 재질로 제작하여 반응현상을 쉽게 관찰할 수 있도록 하였다. 전극의 재질은 알루미늄 전극(순도 99.5%)을 이용하여 0.2 cm × 5 cm × 13.5 cm (두께 × 가로 × 세로) 규격으로 제작하여 실제 응집반응에 참여하는 금속 전극의 면적을 100 cm²로 하였다. 시료의 완전혼합을 위하여 반응조의 하부에 마그네틱-바를 이용하여 최소한의 혼합이 이루어지도록 저속으로 교반을 실시하였다. 전원공급을 위해서는 30 V, 3 A 용량의 DC power supply(Gw Instek, GPD-2303S, Taiwan)를 사용하였으며, 반응 전후를 포함한 반응 중의 pH 변화를 측정하였다.

Table 1. Summary of experimental conditions

Items	Conditions
Microalgae	<i>Scenedesmus dimorphus</i>
Electrode	Aluminium (purity 99.5%)
pH	5
Conductivity	1177 μS/cm
Current	0.1, 0.15, 0.2, 0.3 A
Shaking speed	100 rpm
Electrode area	100 cm ²
Reaction time	30 min
Inoculation microalgae	1 OD
Analysis items	OD, Dry weight, Electrode weight, Al, pH

2.3 실험방법

실험은 상온(25℃±2)에서 진행하였으며, 20 L 광생물 반응기에서 배양된 미세조류를 1.5 L의 전기응집 반응기에 일정량 주입한 후 전기응집 실험을 실시하였다. 0.5 N NaOH와 0.5 N HCl를 이용하여 pH를 조절해 주었으며, 최소한의 교반을 통해 반응기 내의 미세조류가 가라앉지 않도록 혼합시켰다. 자세한 실험조건은 Table 1과 같다. 양극으로부터 용출된 알루미늄의 양은 전기응집반응 전후의 전극무게를 측정하여 구했으며, 수중의 알루미늄 농도 증가분을 측정하기 위해, sampling된 시료를 GF/C 여지를 사용하여 여과한 뒤 알루미늄 분석용 kit 및 UV spectrometer(HS 3300, Humas Co., Korea)를 이용하여 농도 변화를 측정하였다.

2.3. 응집효율 측정 방법

미세조류의 응집효율을 알아보기 위한 지표로 OD(Optical Density)를 측정하였으며, OD는 분광광도계(Optizen POP, Mecasys Co.)를 이용하여 측정하였다. 응집실험이 진행되어 응집이 진행되면서 응집된 미세조류 플러는 발생한 미세기포에 의해 부상하게 되는데, 따라서 미세조류의 응집효율은 응집실험 직전 미세조류가 접종된 배양액의 OD를 먼저 측정하고, 응집반응이 끝난 직후의 부상된 미세조류 플러층 하부(부상층 밑 5 cm지점)를 채취하여 OD를 측정함으로써 다음과 같이 응집효율을 구할 수 있었다.

$$\text{Recovery efficiency (\%)} = ((B-A)/B) \times 100$$

여기서, A : Final OD_{660nm}
B : Initial OD_{660nm}

3. 결과 및 고찰

전류량에 따른 미세조류 응집효율 평가를 위해 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 A의 전류를 인가해준 후 30 분간 전기응집 반응을 실시했으며, 5분 간격으로 sampling하여 OD에 의한 응집효율과 응

집 처리수의 dry weight 변화를 측정하였다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이, 0.3 A > 0.2 A > 0.15 A > 0.1A의 순서로 응집효율이 높게 나타났으며, 0.3 A, 0.2 A, 0.15 A에서는 전류를 20분간 흘려주었을 때 95%의 응집효율을 나타냈고, 0.15 A에서는 25분간 전기응집 반응을 시킨 후에 95%의 응집효율을 나타냈다. 또한, Fig. 2에 나타난 바와 같이, 응집처리 후 용액의 dry weight를 측정된 결과 역시 예상했던 대로, 응집효율에 반비례하여 감소하는 경향을 나타내었다.

모든 실험 조건은 초기 pH 5로 설정하여 실험을 진행하였으며, 30분간 전기응집 반응 후 모든 조건에서 pH는 8 ~ 8.5인 것을 확인할 수 있었다.

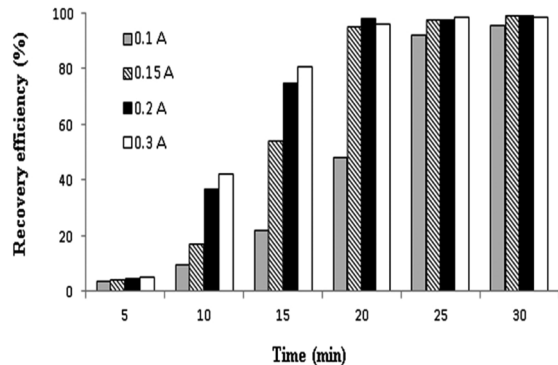


Fig. 1. Effects of current on recovery efficiency.

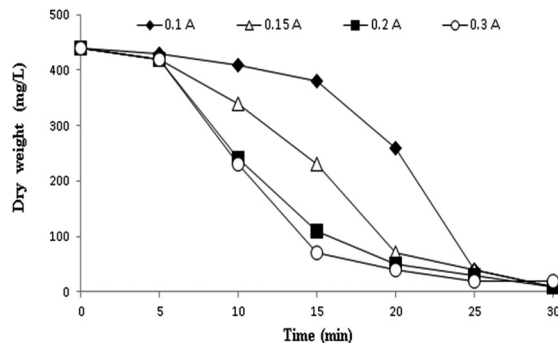


Fig. 2. Effects of current on dry weight.

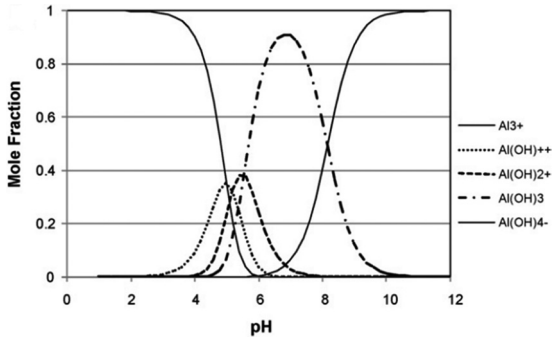


Fig. 3. Speciation diagram of trivalent aluminium.(Zongo, 2009)

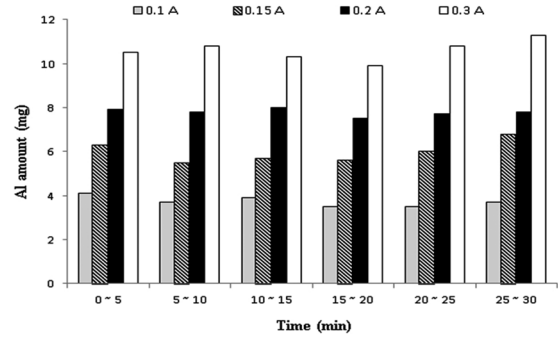


Fig. 4. Effects of current on dissolution Al.

위의 Fig. 3 그래프를 참고하여 pH에 따른 알루미늄의 몰 분율을 알 수 있는데, 초기 pH인 5 근처에서는 Al(OH)₄⁻를 제외한 모든 성분이 유사한 몰 분율로 공존하며 전기응집에 기여하며, 그 이후 응집이 진행됨에 따라 pH가 8 ~ 8.5 수준으로 증가하며 이 시점에서는 대부분이 Al(OH)₄⁻ 및 Al(OH)₃ 형태로 존재함으로 더 이상 응집이 이루어지기 어려운 상황이 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 pH의 증가는 높은 전류를 흘려준 조건에서 전기화학반응에 의한 OH⁻ 발생에 기인하며, 병행하여 다가 알루미늄 이온의 빠른 용출에 따른 미세조류의 빠른 응집으로 귀결된다.

용출된 알루미늄의 양을 측정하기 위해 응집 반응 전후의 무게를 측정하여 용출된 알루미늄의 양을 측정하였으며, 그 결과는 다음의 Fig. 4와 같다.

전류가 가장 높았던 0.3 A 조건의 경우 5분간 전기반응 시켰을 때, 약 10.6 mg의 알루미늄 이온이 용출되었으며, 0.2 A 조건의 경우에는 약 7.8 mg, 0.15 A 조건의 경우 약 6.0 mg, 0.1 A 조건의 경우에는 약 3.7 mg의 알루미늄이 용출되어, 전류가 높을수록 비례적으로 많은 양의 알루미늄이 용출된다는 사실을 확인할 수 있었다.

그리고 응집에 참여하고 남은 수중의 잔류 알루미늄의 농도를 측정한 결과, Fig. 5와 같이 전류가 높은 조건일수록 응집에 사용되지 못하고 수중에 잔류된 알루미늄의 농도가 전반부에서는

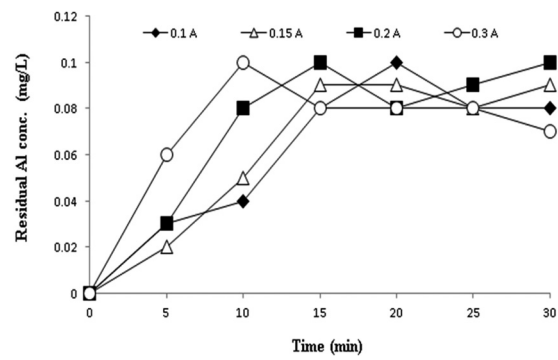


Fig. 5. Effects of current on Al concentration variation in solution.

높게 나타났지만, 후반부에서는 큰 차이가 없이 거의 일정한 값을 나타냈는데, 이는 반응조 안의 미세조류의 양이 일정하기 때문에 전류치에 따라 응집속도가 달라져 잔류농도는 전반부에서 다소 차이가 날 수 있으니 결국 응집에 요구되는 알루미늄의 양은 일정하기 때문이다. 또한, 알루미늄의 농도는 모든 전류조건에서 “먹는물 수질 기준”인 0.2 mg/L 이하로 측정되어 전기응집 후 2차 처리 없이 처리수의 방류가 가능한 수준이라 판단된다.

전류량에 따른 전력 사용량의 변화를 Table 2에 제시하였는데, 전류를 높게 흘려주기 위해 높은 전압이 필요했으며, 이에 따라 전류가 높은 조건일수록 전력이 많이 사용되었다. 20분간 전기응집반응을 하였을 때 응집효율이 95%로 나타난 0.15 A, 0.2 A, 0.3 A 조건에서의 전력 사용량을 평가하였을 때, 전류를 가장 낮게 사용

Table 2. Changes in electrical energy consumption

Current (A)	Voltage (V)	Power (W)	Electro energy consumption at recovery efficiency of 95 % (wh)
0.1	6.4	0.64	0.27 (25 min)
0.15	9.4	1.41	0.47 (20 min)
0.2	12.8	2.56	0.85 (20 min)
0.3	18.4	5.52	1.84 (20 min)

Table 3. Dry weight of flocculation per electric consumption during 20 min

Electric current	Dry weight of flocculation per electric consumption (mg/wh/L)
0.15 A	2,656
0.2 A	1,542
0.3 A	733

한 0.15 A 조건에 비해, 0.2 A, 0.3 A 조건에서의 전력 사용량은 각각 약 1.8배 및 약 3.9배 많이 사용되었다.

사용된 전력량 당 수중에서 응집된 dry weight를 구하여 에너지 효율에 대하여 계산해 본 결과, 다음 Table 3과 같은 결과가 얻어졌다.

위와 같이 계산된 에너지 효율을 비교해 본 결과, 0.15 A 조건에서 2,656 mg/wh/L로 가장 높은 에너지 이용효율을 나타냈으며, 다른 조건에 비해 1.7 ~ 3.6 배 높은 에너지 이용 효율을 나타내어, 본 실험에서의 최적조건으로 도출되었다.

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 전극을 적용한 전기 응집반응을 이용하여 자연침강이 쉽지 않은 미세조류를 효과적으로 응집시키기 위한 최적의 전류조건을 도출하는 것을 목적으로 기초적인 연구를 진행하였다.

전류량에 따른 응집효율을 평가한 결과, 본 연구에서는 전류가 높은 0.3 A > 0.2 A > 0.15 A > 0.1 A의 순으로 응집효율이 좋게 나타났으며, 20분간의 전기응집 후 0.1 A를 제외한 모

든 조건에서 95% 이상의 높은 응집효율을 나타내었다.

경제적인 에너지 이용량 요인을 감안하여 최적의 전류효율을 도출하기 위해 에너지 효율을 비교해 본 결과, 본 연구에서는 0.15 A인 경우에 2,656 mg/wh/L로 에너지 이용 효율이 가장 최적인 것으로 나타났다.

0.15 A 조건에서 전기응집 후 수중에 남아 있는 알루미늄 농도를 측정된 결과는 약 0.14 mg/L로 나타나, “먹는 물 수질기준”인 0.2 mg/L 이하인 것이 확인되었다.

사 사

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다.(No. 2013R1A2A2A03067619)

참고문헌

- Brennan, L., Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 14, pp 557-577.
- Cardozo, KHM., Guaratini, T., Barros, MP., Falca ~ £o, VR., Tonon, AP., Lopes, NP, Campos, S., Torres, MA., Souza, AO., Colepicolo, P. (2007). Metabolites from algae with economical impact. *Comparative biochemistry and physiology*. Vol. 146, pp 60-78.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Bio-technology Advances*, Vol. 25, pp 294-306
- Kim, DS., Park, Ys. (2009). Removal of Rhodamine B using Electrocoagulation process. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 31(12), pp 1081-1088
- Gudin, C., Therpenier, C. (1986). Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. *Advances in biotechnological processes*, Vol. 6, pp 73-110

- Lee, A. K., D. M. Lewis, P. J. Ashman (2009). Microbial flocculation, a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel, *J. Appl. Phycol*, Vol. **21**, pp 559-567
- Oh, MY., Kim, YK. (2009). Removal characteristics of organics in landfill leachate by electrocoagulation, *Journal of korean society of environmental engineers*, Vol. **23(1)**, pp 31-38
- Raja R, Hemaiswarya S, Kumar NA, Sridhar S, Rengasamy R. (2008). A perspective on the biotechnological potential of microalgae, *Crit Rev Microbiol* Vol. **34(2)**, pp 77-88.
- Zongo, I., Leclerc, JP., Maïga, HA., Wéthé, J., Lapique, F. (2009). Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation : A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Separation and Purification Technology*. Vol **66**, pp 159-166