

마이크로버블과 촉매 적용에 따른 가축분뇨의 슬러지와 유기오염물질 감량 효과 Effect of the Application of Microbubbles and/or Catalyst on the Sludge Reduction and Organic matter of Livestock Wastewater

장재경[†] · 김민영 · 성제훈 · 장인섭* · 김태영* · 김현우** · 강연구 · 김영화
Jae Kyung Jang[†] · Min Young Kim · Je Hoon Sung · In Seop Chang*
Tae Young Kim* · Hyun Woo Kim** · Young Koo Kang · Young Hwa Kim

국립농업과학원 농업공학부 에너지환경공학과
*광주과학기술원 환경공학과 · **전북대학교 환경공학과

Energy and Environmental Division, National Academy of Agricultural Science

**Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology*

***Department of Environmental Engineering, Junbuk National University*

(Received October 2, 2015; Revised October 20, 2015; Accepted October 23, 2015)

Abstract : This study was tested to evaluate the effect of the six different combinations of microbubble, catalyst, and air as oxidant on the sludge and organic matter reduction. When all of microbubbles and catalyst, and an oxidizing agent (under Conditions 1) such as air were used, the sludge was removed more than 99%, and TCOD and SCOD removal was 58% and 13%, respectively. This result was the highest value of six conditions. In the following order, the sludge reduction of the microbubbles with air (Condition 2) and catalyst with air (condition 4) was 95% and 93.1%, respectively. TCOD removal was found to be each 53% and 47%. When the microbubbles were used with oxidant like air, the removal of sludge and organic matter was high. All of these values were higher than that of using only microbubbles and catalyst without air. In the microbubbles and catalyst react under air supply condition, OH-radicals were generated in the reaction process. These OH-radicals in the reaction process decomposed the pollutants by the strong oxidizing power. In all conditions with air, the sludge reduction was high removal rate more than 93% and TCOD removal was over 47%.

Key Words : Microbubble, Catalyst, Sludge, Organic Matter, Livestock Wastewater

요약 : 마이크로버블과 촉매 그리고 산화제(공기)의 적용에 따라 6개의 서로 다른 조건으로 구분하여 가축분뇨의 슬러지 감량과 유기오염물질의 저감 효과를 알아보았다. 마이크로버블과 촉매, 그리고 산화제 모두 사용 하였을 때(조건1), 슬러지는 99% 이상 제거 되었으며, TCOD와 SCOD는 각각 58%와 13% 제거되었으며, 모든 조건에서 가장 높은 저감 효과를 나타냈다. 산화제를 공급하면서 마이크로버블(조건2)과 촉매(조건 4)를 사용하였을때, 슬러지 감량은 95%와 93.1%, TCOD의 감량은 53%와 47%로 나타났다. 산화제(공기)를 공급할 때는 마이크로버블의 저감효과가 촉매보다는 더 큰 것으로 나타났다. 마이크로버블과 촉매 반응은 산화제와 함께 반응 과정 중에 OH-라디칼이 생성되고, OH-라디칼의 강한 산화력에 의해 오염물질이 분해되는 것이다. 산화제와 함께 마이크로버블과 촉매에 의한 슬러지 감량 효과는 모두 93% 이상이였으며, TCOD의 감량은 47% 이상이었다.

주제어 : 마이크로버블, 촉매, 슬러지, 유기오염물질, 가축분뇨

1. 서론

세계 곳곳에서 발생되고 있는 환경오염에서 기인된 기후 변화와 자연 재해 등 환경오염에서 기인되는 현상들이 날로 심각해지고 있어, 자연 환경의 보호 및 보전에 대하여 관심이 높아지고 있다. 2012년 가축분뇨 등의 해양투기가 금지되면서 환경부하가 큰 음식물쓰레기, 분뇨 등의 안정적인 처리는 그 어느 때보다 중요하게 인식되고 있다.^{1,2)} 따라서 자원을 절약하고 재사용하는 것은 물론, 발생 오염원의 안정적인 처리와 관리 그리고 오염물질로부터의 자원화하는 기술 등 다양한 분야에서 변화가 이루어지고 있다.

특히, 가축분뇨는 높은 유기물 농도와 질소이온 그리고

인을 포함하고 있어, 미처리 된 채 방출되었을 때 호소의 부영양화를 초래하고 하천, 지하수 등 수계의 심각한 오염을 야기시킬 수 있다.³⁾ 또한 가축분뇨는 이산화탄소보다 온실 효과가 23배 높은 메탄가스를 발생시킬 수 있기 때문에 발생 후 조속히 적절한 처리를 하는 것이 매우 중요하다.⁴⁾ 가축분뇨는 대부분 고액분리 후 고형물은 퇴비화하고, 액체는 UASB 공법이나 SBBR 공법으로 혐기 또는 호기 소화와 같은 생물학적 방법으로 처리한 후 액비로 사용하고 있는데, 가축분뇨의 C/N비가 낮아 처리가 용이하지 않다.⁵⁻⁸⁾

1995년 일본의 다이세이 히로후미 교수에 의해 50 μm 이하의 작은 마이크로 버블을 이용한 기술이 소개되었다.⁹⁾ 마이크로버블은 작은 기포를 뜻하며 물과 기체가 함께 존재

[†] Corresponding author E-mail: jkjang1052@korea.kr Tel: 063-238-4074 Fax: 063-238-4078

할 때 생성되며, 작은 기포이기 때문에 부력이 작아 수중에 서 천천히 떠올라 수중에 체류하는 시간이 길어지는 장점이 있다. 또한 입자가 작아 기포와 물이 닿는 표면적이 커진다. 또한 음전하를 띤 마이크로버블이 자체적으로 파괴되거나 양전하를 띤 물질(미생물)과 물리적으로 충돌하여 파괴되면서 하이드록실 라디칼이 순간적으로 발생하게 되는데 이렇게 생성된 하이드록실 라디칼의 강력한 산화력에 의한 살균 효과 때문에 다양한 분야에 응용되고 있는 기술이다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 예를 들면, 굴 양식에 적용하여 적조 방지와 굴 성장에 효과를 가져왔으며, 가정용, 목욕용 등 세정용으로도 개발되었다.¹²⁾ 또한 다양한 채소류의 세척과 살균을 위해서 사용되는 등 다양한 적용이 되어 왔다.^{15,16)} 최근에는 정수처리시설, 토양정화 등 그 적용이 확대되고 있다.¹⁷⁾

따라서 본 연구에서는 마이크로버블과 촉매를 적용하여 현탁하고 입자상 물질을 많이 포함하고 있어 현탁하고 유기오염물질과 암모니아성질소의 농도가 매우 높은 가축분뇨 처리와 동시에 전기에너지를 생산할 수 있는 미생물연료전지를 운전하는데 있어,¹⁸⁻²⁰⁾ 효율을 떨어뜨리거나 운전상의 문제를 야기할 수 있는 입자상 물질을 미생물연료전지에 유입시키기 전에 미리 제거하기 위해 개발된 장치로써 마이크로버블, 촉매, 그리고 공기(산화제)를 조합한 6개 조건에서 저해인자로 작용할 수 있는 가축분뇨의 부유물질과 유기오염 물질의 저감 효과를 알아보고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 마이크로버블, 촉매, 산화제를 이용한 시스템

반응기는 약 24 L용량으로 반응기 직경은 25 cm, 높이는 하단의 콘모양을 포함하여 약 47 cm이며, 아크릴수지로 제작하여 반응기 상부는 개방한 상태로 운전하였다. 폐수는 하단으로 마이크로버블 장치를 통해 유입되고, 유입된 폐수는 다공판을 거쳐 다공판 위의 촉매층을 거쳐 상향류 되는 구조이다. 폐수는 펌프를 이용하여 반응기 상단에서 반응기 하단의 마이크로버블 장치로 보내 폐수가 반응하는 시간 동안 순환되도록 하였다. 처리 시간은 2시간으로 하였으며, 마이크로버블과 촉매에 연속 접촉하도록 하였다. 산화제로 공기를 사용하여 폐수가 순환되는 과정 중 마이크로버블 장치로 유입되기 전에 유량계를 통해 일정한 유속으로 주입시켰다. 촉매는 일반적으로 고온 또는 고압에서 반응하는 것이 많은데, 여기서 사용한 촉매는 상온·상압에서 운전이 가능한 촉매(Catox-SFee, Coxs사, Seoul, Korea)로써 직경 5 mm, 길이가 2.5 cm 전후 펠릿형태의 촉매로써 1 L당 300 g 을 충전하여 운전하였다.

2.2. 시스템 운전 조건

가축분뇨는 고액분리를 한 후 체눈 크기가 250 μm인 거름망(sieve)을 이용하여 헝잡물을 제거한 후, 화학적산소요

Table 1. Operating conditions according to the microbubbles, catalyst, and air combinations

No	Conditions			Note
	Microbubbles	Air	Catalyst	
Condition 1	○	○	○	The wastewater was circulated through the tubing
Condition 2	○	○	x	
Condition 3	○	x	x	
Condition 4	x	○	○	
Condition 5	x	x	○	
Condition 6	x	x	x	

구량(Chemical oxygen demand, COD)으로 환산하여 3,000 mg/L로 희석하여 사용하였다. 이렇게 희석한 가축분뇨 4 L 를 반응에 이용하였다. 가축분뇨는 양수량 25 L/min, 압상 높이가 24 m인 양수펌프(PH-260W, Hanil)를 이용하여 연속적으로 순환시켜 마이크로버블과 촉매에 일정한 시간 동안 접촉하도록 하였다. 공기는 에어펌프를 이용하여 300 mL/min 의 유속으로 유입시켰다. 이 실험은 Table 1에 나타난 것과 같이 6개의 조건으로 구분하여 운전하였으며, Condition1~3 까지는 마이크로버블을 모두 사용하고 촉매와 공기의 사용 여부에 따라 구분한 것으로 Condition1은 마이크로버블 + 공기 + 촉매 모두 사용, Condition2는 마이크로버블 + 공기만 사용, Condition3은 마이크로버블만 사용한 것이다.

Condition4~6은 마이크로버블 장치를 사용하지 않고 폐수를 순환하면서 촉매와 공기의 사용 여부에 따라 구분한 것이다. Condition4는 공기 + 촉매만 사용, Condition5는 촉매만 사용, 그리고 마지막으로 Condition6은 마이크로버블과 촉매, 그리고 공기 중 아무것도 사용하지 않고 순환만 시킨 것이다. 본 연구에서 대조군으로 Condition6을 이용하여 서로 비교하였다. 모든 실험은 같은 반응기를 이용하여 실험 하였다.

2.3. 분석방법

부유물질은 GF/C filter를 105℃에서 2시간 건조한 후 항량이 되도록 준비하여 여과 전·후의 무게 차로 부유물질 양을 계산하였다.

$$SS \text{ (mg/L)} = (b - a) \times 1,000 / V$$

여기서 a: 시료 여과전의 GF/C filter 무게(mg),
 b: 시료 여과후의 GF/C filter 무게(mg),
 V: 시료 양(mL)을 의미한다.²¹⁾

각 조건에서 유기오염물질 농도는 화학적 산소 요구량(Chemical oxygen demand, COD)을 이용하여 분석하였으며 이것은 HACH kit (3~1,500 mg/L)를 사용하여 측정하였다. 화학적산소요구량(COD)은 TCOD와 SCOD로 구분하여 분석하였다. SCOD (Soluble Chemical Oxygen Demand)는 용

해성의 화학적산소요구량으로 수중의 유기물농도를 나타내는 COD로 여과지를 통과한 여액을 이용하여 실험한 것이며, TCOD (Total Chemical Oxygen Demand)는 여과 없이 폐수를 이용한 것이다. 필터는 Whatman Nylon 실린지 필터(0.45 μm)를 이용하였으며, 모든 실험은 3배수로 분석하여 평균값으로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블과 촉매에 의한 슬러지 감량

마이크로버블과 촉매 그리고 공기의 적용에 따라 6개 조건으로 구분하여 각 조건에서 슬러지 감량 효과를 분석하였다(Table 1). Condition6을 대조구로 하여 각각의 조건에서 부유물질(SS) 농도를 측정하여 슬러지감량을 분석하였다. 산화제의 사용 없이 마이크로버블과 촉매에 의한 영향을 알아보기 위하여 Condition3과 Condition5와 같이 마이크로버블과 촉매를 단독으로 이용하여 슬러지 저감 효과를 확인하였다. 이 결과 마이크로버블과 촉매만 사용하였을 때 슬러지 감량은 각각 50.6%와 85.5%로 촉매를 사용한 것이 제거율이 더 높았다(Fig. 1).

이러한 결과는 펠릿 형태로 성형된 촉매의 표면 흡착에 의한 영향으로 제거되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 여기에 반응기 상부가 오픈 되어 대기 중의 공기가 소량 자연 유입되어 부유물질이 일부 제거되었을 수 있을 것으로 판단된다. 이것은 본 연구에 사용한 촉매의 메커니즘이 지체인 MgO에 전이금속 Fe를 담지시켜 촉매로 이용하여

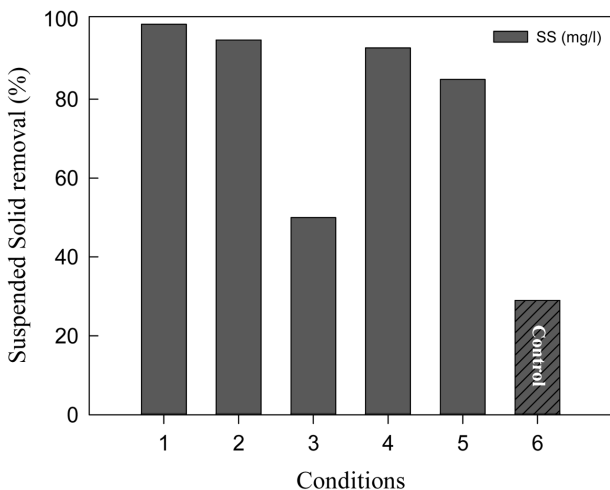


Fig. 1. Comparison of sludge reduction by combination of microbubbles, catalyst, and air.
 Condition 1: Microbubble + Catalyst + Air
 Condition 2: Microbubbles + Air
 Condition 3: only Microbubble
 Condition 4: Catalyst + Air
 Condition 5: only Catalyst, and
 Condition 6: only wastewater circulation by pump using water hose

산화반응을 촉진시키고, 함께 사용하는 오존이나 과산화수소 또는 산소와의 반응을 유도함으로써 OH라디칼에 의해 산화반응에 의해 수처리를 하는 것이기 때문이다.^{22,23)} 또한 아래 ‘3.2 산화제에 의한 슬러지 감량 효과’를 비교한 결과에서도 촉매반응이 공기(산화제)에 의한 영향이 큰 것으로 나타났기 때문이다.

3.2. 산화제에 의한 슬러지 감량

촉매와 마이크로버블을 적용할 때 산화제로 공기를 첨가하여 슬러지 감량 효과가 향상되는지를 알아보았다. Chu 등²⁴⁾은 마이크로버블을 적용시 산화제로 오존을 사용하여 슬러지를 가용화(solubilization)한 연구 결과에서 마이크로버블 오존에 의해 슬러지내 세포가 파괴되어 TSS (total suspended solids)와 VSS (volatile suspended solid)가 감소되고 유기탄소원으로 전환되어 슬러지 감량효과가 있었던 것으로 이때 처리율은 90.9%였다. 이 결과는 활성슬러지 플랜트와 연계하여 11개월 동안 운전한 결과였다.^{17,24)} 그러나 오존은 낮은 농도에서도 많은 사람에게 의해 감지 될 수 있을 만큼 자극적인 냄새를 가지고 있으며, 동물의 호흡기 조직과 점액질에 손상을 주어 관리에 주의가 필요하다. 따라서 이 연구에서는 오존 대신 저해성이 없는 공기에 포함된 산소를 이용하여 슬러지 감량 효과에 미치는 영향을 확인하였다.

공기는 가스 유량계를 연결하여 300 mL/min의 유속으로 폐수가 순환되는 과정에 반응기로 유입되기 전에 공급되도록 하였다. 이 결과 마이크로버블 장치를 장착하고 공기를 공급한 조건(Condition2)에서 슬러지 제거율이 95.2%로 촉매와 공기를 적용한 Condition4의 슬러지 제거율은 93.1%로 조금 더 높았으나 거의 유사한 것으로 나타났다(Fig. 1). 마이크로버블과 촉매 반응은 모두 반응 과정 중에 OH-라디칼의 강한 산화력에 의해 오염물질이 분해되는 것으로 마이크로버블과 촉매 모두 93% 이상의 높은 슬러지 제거율을 보였다. 공기 공급 없이 단독으로 마이크로버블과 촉매를 사용하였을 때는 촉매의 슬러지 제거율이 더 높았으나, 공기를 공급하는 조건에서는 마이크로버블을 사용하였을 때 슬러지 감량효과가 높은 것으로 나타났다. 이것은 OH-라디칼에 의한 산화반응과 더불어 마이크로버블을 적용시 거품이 발생되는데, 입자상 물질이 거품 형태로 부상 처리되는 것으로 판단된다. 마이크로버블과 촉매 그리고 공기를 모두 사용한 Condition1의 슬러지 감량은 99% 이상으로 매우 높게 나타났다.

3.3. 유기오염물질의 저감 효과

슬러지감량 효과와 함께 유기오염 물질의 저감 효과를 확인하였다. 유기오염 물질 제거능은 총유기오염물질(Total Chemical Oxygen Demand, TCOD)과 용존 유기오염물질(Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD)로 구분하여 분석하였다. Fig. 2(a)에 나타난 것과 같이 TCOD의 제거율은 대조군인 Condition6의 경우 5% 감소한 것에 그쳤으나, 마

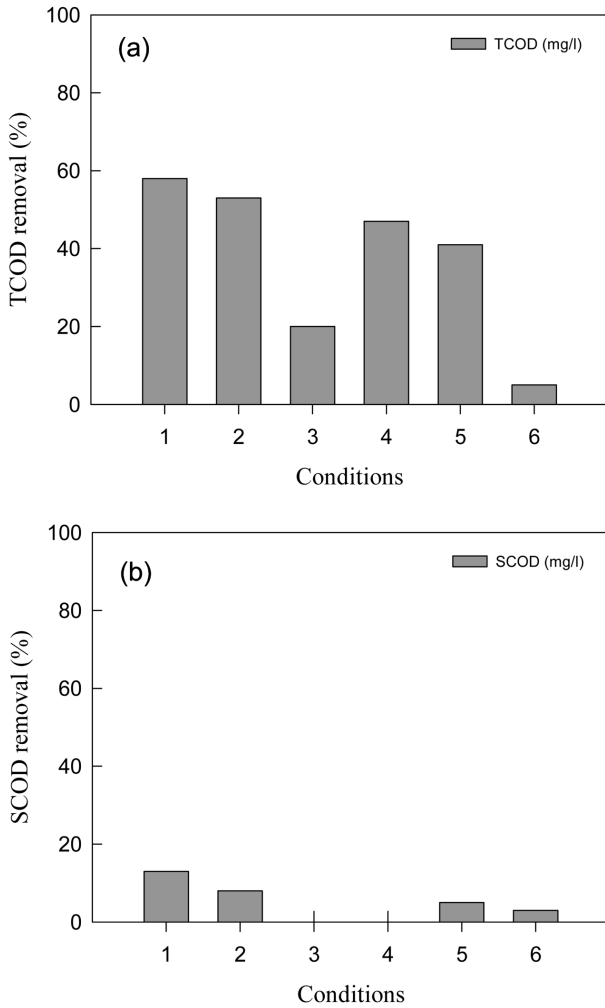


Fig. 2. Comparison of Total Chemical Oxygen Demand (TCOD) (a) and Soluble Chemical Oxygen Demand (SCOD) (b) concentration in the 6 combination conditions.
 Condition 1: Microbubble + Catalyst + Air
 Condition 2: Microbubbles + Air
 Condition 3: only Microbubble
 Condition 4: Catalyst + Air
 Condition 5: only Catalyst, and
 Condition 6: only wastewater circulation by pump using water hose

이크로버블과 촉매만 사용한 Condition3과 Condition5의 경우, 각각 20%와 41%로 촉매만 사용한 경우 약 2배 정도 높았다. 그러나 산화제로 공기를 공급한 경우, 마이크로버블 (Condition2)과 촉매(C Condition4)의 TCOD 제거율은 각각 53%와 47%였으며, 마이크로버블과 촉매, 그리고 공기를 모두 적용한 Condition1의 TCOD 제거율은 58%로 가장 높게 나타났다. 위의 유기오염물질의 저감 경향도 슬러지 제거율과 같은 결과를 보여 주었다.

이와는 달리 SCOD 제거율은 최대 13%로 모든 조건에서 낮았다(Fig. 2(b)). SCOD는 용존성 유기오염물질로 미생물에 의해 분해 가능한 물질들이며, TCOD는 미생물에 의해 분해가 어려운 물질들까지 포함하고 있다고 간주할 수 있

다. 따라서 TCOD의 분해능은 크고, SCOD의 분해능은 낮은 것으로 미생물에 의해 분해가 어려운 물질들이 분해된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이 시스템을 생물학적 공정의 전처리 시스템으로 개발할 때 매우 유리할 수 있을 것으로 판단된다. 즉 미생물연료전지와 같은 시스템은 폐수 속의 유기오염물질을 분해하는 과정에서 전기에너지를 생산할 수 있는 시스템이기 때문에 유기오염물질 농도에 비례해서 전기에너지가 생성된다면 유기오염물질 자체가 자원이기 때문이다. 따라서 미생물에 의해 분해가 어려운 물질들만 분해되는 것은 후단의 생물학적 시스템이 포함되어 있을 때는 매우 유리한 장점이 될 수 있다고 할 수 있겠다.

4. 결론

마이크로버블과 촉매 그리고 산화제로 공기를 이용하여 조합한 6개 조건에서 슬러지와 유기오염물질의 감량 효과를 분석하였다. 이 결과 3개의 요소를 모두 적용한 조건 (Condition1)의 슬러지와 유기오염물질 감량 효과 모두 가장 높았다. 슬러지 감량 효과는 대조군과 비교하여 3배 이상 높았으며, 유기오염물질의 감량은 11배 더 많이 되는 것으로 나타났다. 또한 마이크로버블과 촉매 반응에 산화제의 사용 여부가 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다. 산화제를 공급하는 조건에서 촉매와 마이크로버블 중 하나만 적용하더라도 슬러지 감량효과는 93% 이상의 높은 제거율을 보였다. 위의 결과, 촉매의 산소와의 반응을 유도하여 생성된 하이드록실 라디칼과 마이크로버블이 파괴되면서 발생된 하이드록실 라디칼에 의한 슬러지 감량에 있어서는 차이가 크지 않은 것으로 나타났다.

유기오염물질의 감량에 있어서도 슬러지 감량 경향과 유사한 결과를 보여주었으며, 촉매보다 마이크로버블이 산화제의 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(Project No. PJ010824)의 지원에 의해 연구되었습니다.

KSEE

References

- Kim, H., Lee, D., Jang, H. and Chung, T., "Anaerobic digestion technology for biogas production using organic waste," *Korea Org. Resour. Recycling Assoc.*, **18**(3), 50-59(2010).
- Jeong, K., Choi, D. Y., Kawg, J. H., Park, C. H., Kim, J. W., Jeong, M. S. and Yoo, Y. H., "Treatment and reuse of solid piggery slurry," *Proc. Korea Org. Resour. Recycling Assoc.*, pp. 135-139(2007).
- Zhu, N., "Effect of low initial C/N ratio on aerobic compost-

- ing of swine manure with rice straw,” *Bioresour. Technol.*, **98**, 9~13(2007).
4. Jang, J. K., Kim, S. H., Ryou, Y. S., Lee, S. H., Kang, Y. G., Kim, Y. H. and Choi, J. E., “Studies on a feasibility of swine farm wastewater treatment using microbial fuel cell,” *Korean Soc. Microbiol. Biotechnol.*, **38**(4), 461~466(2010).
 5. Huang, G. F., Wong, J. W. C., Wu, Q. T., Nagar, B. B., “Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust,” *Waste Manage.*, **24**, 805~813(2004).
 6. Kishida, N., Kim, J., Chen, M., Sasaki, H. and Sudo, R., “Effectiveness of oxidation-reduction potential and Ph as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors,” *J. Biosci. Bioeng.*, **96**(3), 285~290(2003).
 7. Bernet, N., Delgenes, N., Akunna, J. C., Delgenes, J. P. and Moletta, R., “Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater,” *Water Res.*, **34**(2), 611~619(2000)
 8. Belmonte, M. and Vidal, G., “Effect of COD/N ratio on treatment of swine wastewater,” 3rd Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, IISIGER, Sao Pedro(2003).
 9. Takahashi, M., “The ζpotential of microbubbles in aqueous solutions-Electrical property of the gas-water interface-,” *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21858~21864(2005).
 10. Agarwa, A., Ng, W. J. and Liu, Y., “Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment,” *Chemosphere*, **84**, 1175~1180(2011).
 11. Marui, T., “An introduction to micro/nano-bubbles and their applications,” *Systemics, Cybernetics and Informatics*, **11**, 68~73(2013).
 12. Cha, H. S., “Present state and future prospect for microbubble technology,” *Bullet. Food Technol.*, **22**, 544~552(2009).
 13. Li, P., Takahashi, M. and Chiba, K., “Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst,” *Chemosphere*, **77**, 1157~1160(2009).
 14. Takahashi, M., Chiba, K. and Li, P., “Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus,” *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1343~1347(2007).
 15. Lee, W. J., Lee, C. H., Yoo, J. Y., Kim, K. Y. and Jang, K. I., “Sterilization efficacy of washing method using based on microbubbles and electrolyzed water on various vegetables,” *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **40**, 912~917(2011).
 16. Kim, C. S., Yu, S. Y., Lee, G. I., Kim, S. H., Lee, J. W. and Song, J. K., “Sterilizing effect of plant pathogenic fungi using ozone microbubble,” *Producted Horticulture and Plant Factory*, **23**, 250~255(2014).
 17. Lee, S. H., Jung, K. J., Kwon, J. H. and Lee, S. H., “Effect of microbubble ozonation process on performance of biological reactor system for excess sludge solubilisation,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(2), 113~119(2011).
 18. Jang, J. K., Pham, T. H., Chang, I. S., Kang, K. H., Moon, H., Cho, K. S. and Kim, B. H., “Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell,” *Proc. Biochem.*, **39**(8), 1007~1012(2004).
 19. Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P. and Rabaey, K., “Microbial fuel cells: methodology and technology,” *Environ. Sci. Technol.*, **40**(17), 5181~5192(2006).
 20. Gil, G. C., Chang, I. S., Kim, B. H., Kim, M., Jang, J. K., Park, H. S. and Kim, H. J., “Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell,” *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 327~324(2003).
 21. Choi, K. C., Kwon, O. O., Kim, Y. H., Park, K. H., Lee, W. S., Lee, J. Y., Jun, S. J. and Jeong, S. K., Standard method, 4th ed, Donghwa, Seoul, pp. 253~255(2006).
 22. Jung, K. D., Joo, O. S., Oh, J. W., Lee, E. G., and Choi, G. I., “Desulfurization for simultaneous removal of hydrogen sulfide and sulfur dioxide,” Patent 10-2005-0116694.
 23. Lee, J., Jin, B., Cho, S., Jung, K. and Han, S., “Advanced wet oxidation of Fe/MgO : catalytic ozonation of humic acid and phenol,” *Theories and Appl. Chem. Eng.*, **8**(2), 4573~4576(2002).
 24. Chu, L. B., Yan, S. T., Xing, X. H., Yu, A. F., Sun, X. L. and Jurcik, B., “Enhanced sludge solubilization by microbubbles ozonation,” *Chemosphere*, **72**, 205~212(2008).