

가축분뇨의 마이크로버블과 촉매와의 반응 시간 증가에 따라 질소 제거에 미치는 영향 The Effect of the Reaction Time Increases of Microbubbles with Catalyst on the Nitrogen Reduction of Livestock Wastewater

장재경* · 성제훈 · 강연구 · 김영화
Jae Kyung Jang* · Sung Je Hoon · Youn Koo Kang · Young Hwa Kim

국립농업과학원 농업공학부 에너지환경공학과
Energy and Environmental Division, National Academy of Agricultural Science

(Received September 18, 2015; Revised October 20, 2015; Accepted October 29, 2015)

Abstract : It was investigated whether the removal of nitrogen ions included livestock wastewater were increased by increasing the reaction time of livestock wastewater and microbubbles with catalyst. For this study, the nitrogen reduction system using microbubbles with catalyst was used. The two reactors were consecutively arranged, and the second reactor (Step 2) was located to next the first reactor (Step 1). Each reactor was reacted for 2 hours and air or oxygen as oxidant was fed into the reactor during operation before microbubble device. When oxygen was used, ammonia nitrogen was removed each 18.3% and 52.8% during 2 (only step 1) and 4 (step 1 and step 2) hours reactions. This value was higher than that of when air was fed. When oxygen was used, the longer the reaction time, the ammonia nitrogen removal was higher. The longer the reaction time, the higher the nitrite and nitrate was also removed such as ammonia nitrogen. Also this system was examined whether organic matter removal is effective. The total chemical oxygen demand (TCOD) removal was higher than the soluble chemical oxygen demand (SCOD). Some materials among causing substances COD were difficult to decompose biologically. Therefore, it means that it will be easy to operate the biological processes following step and reduce the concentration of organic contaminants in effluent.

Key Words : Microbubble, Catalyst, Ammonia-Nitrogen, Nitrate-Nitrogen, Livestock Wastewater

요약 : 가축분뇨에 포함된 질소이온의 저감 효과가 마이크로버블과 촉매와 접촉하는 시간을 증가시켜 향상되는지를 알아보았다. 마이크로버블과 촉매를 이용하는 반응기 2개를 연속 배치시키고, 첫번째 반응기(1단)를 거쳐 다음 반응기(2단)로 이송 되도록 하였으며 각 반응기에서는 2시간씩 반응하도록 하였다. 가축분뇨의 마이크로버블과 촉매와의 반응시간 2시간과 4시간 경과했을 때, 산화제로 공기를 사용하였을 때는 암모니아성 질소 제거율은 15.6%에서 39.3%로, 산소를 넣었을 때는 18.3%에서 52.8%로 증가하여 반응시간이 길수록, 그리고 산소를 사용할 때 제거율이 더 높은 것으로 나타났다. 아질산성질소와 질산성질소의 경우도 산소를 이용할 때 반응시간에 따라 아질산성질소는 80.2%에서 90.4%로, 질산성질소는 60.0%에서 75%로 반응시간이 길수록, 그리고 산소를 사용할 때 더 높은 것으로 나타났다. 유기오염물질의 경우 TCOD의 제거능이 SCOD의 제거능 보다 높게 나타났는데 이것은 생물학적으로 분해가 불가능한 물질의 분해가 더 많이 된 것을 의미하며, 이 시스템 이후 생물학적 처리를 수행하는 경우 유출수의 유기오염물질 농도를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 마이크로버블, 촉매, 암모니아성질소, 질산성질소, 가축분뇨

1. 서론

2012년 가축분뇨의 해양투기가 금지되면서 가축분뇨 관리 및 자원화가 어느 때 보다도 중요한 문제로 대두되었다. 농업수산물부 발표자료에 의하면 우리나라 가축분뇨 발생량은 2010년 4,653만 톤으로 2009년 4,370만 톤 대비 6.5% 증가하였다. 가축분뇨는 유기오염물질과 암모니아성질소 농도가 높아 미처리되어 배출되었을 때 호소의 부영양화를 초래하거나 상수원, 지하수, 농업용수 등 수계의 심각한 오염을 불러 올 수 있다. 또한 분뇨에서 발생하는 메탄가스가 이산화탄소보다 온실효과가 23배 높기 때문에 기후 변화에 영향을 미칠 수 있어 환경과 기후변화 측면에서 가축 분뇨는 안정적으로 관리되어야만 하는 대상물질이다.¹⁾ 가축분뇨는 유기오염물질과 암모니아성 질소 농도가 높아 처리가 용이하지 않고, 방류수 수질 기준 등 환경기준에 맞출 수

계로 방류하기 위해서는 고도처리와 같은 기술이 적용되어야 하기 때문에 처리 비용 등의 문제가 있다. 우리나라의 경우에는 현재 약 79%를 호기 또는 혐기 소화 후 퇴·액비화하고 있는 실정이다.

국외에서는 축산분뇨 등 고농도 유기물을 처리하기 위해 새로운 혐기 소화 공법이 개발 되었고, 특히 축산분뇨 처리를 위해 UASB (upflow anaerobic sludge blanket) 공법, ABR (anaerobic baffled reactor) 공법, SBR (sequencing batch reactor)공법 등 다양한 기술을 이용한 연구가 발표되었다.²⁻⁶⁾ 그러나 최근에는 유기성 폐기물을 처리의 대상에서 가용한 에너지를 지속적으로 생산할 수 있는 바이오 리소스로 고부가가치가 높은 자원이나 바이오 에너지를 생산하는 것으로 바뀌었다. 따라서 이와 같이 환경과 에너지 자원 확보 차원에서 새로운 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

미생물연료전지는 폐수를 처리하면서 동시에 전기 에너

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

지를 회수할 수 있는 새로운 친환경 기술로 소개되었다.⁷⁻¹¹⁾ 미생물연료전지는 미생물을 이용하기 때문에 미생물이 이용할 수 있는 다양한 폐수를 대상으로 적용이 가능하다. 유기물농도가 높은 가축분뇨를 대상으로 미생물연료전지를 적용하는 연구가 발표되기 시작하였다.^{1,11-14)} 그러나 가축분뇨를 이용할 때, 가축분뇨의 높은 암모니아성 질소와 질산성 질소의 영향으로 전류값이 감소하는 현상이 있었다.^{1,13,15)} 따라서 가축분뇨를 이용하는 미생물연료전지의 전기에너지 발생효율을 높이기 위해서는 가축분뇨에 포함된 암모니아성 질소와 질산성 질소 같은 질소이온을 미생물연료전지에 공급하기 전에 처리하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

암모니아성 질소와 질산성 질소를 제거할 수 있는 물리화학적 방법은 암모니아 탈기법(Air stripping), 염소를 산화제로 사용한 방법으로 파과점 염소주입법, 촉매 존재하에 공기중의 산소가 산화제로 사용되는 촉매 습식공기산화법 등의 방법으로 암모니아성 질소를 제거하는 연구들이 소개되었다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 그러나 처리 효율이 낮거나 유지관리가 어려운 점이 있으며, 생물학적 방법도 알카리도, 수소이온농도(pH), F/M, 용존산소(DO) 등의 영향을 받아 운전이 용이하지 않은 것으로 나타났다.¹⁷⁾

최근 마이크로버블을 이용한 폐수처리가 소개되었는데, 마이크로버블은 산소, 공기 등과 함께 50 μm 이하의 작은 물방울을 이용하는 방법으로써 부력이 작아 물속에 체류하는 시간이 길어 수중 용존산소 농도를 높일 수 있고, 마이크로 버블이기 때문에 표면적이 커서 폐수처리 효과가 큰 것으로 발표되었다.^{19,20)} 또한 마이크로버블이 파괴되면서 하이드록실 라디칼의 강력한 산화력에 의한 살균 효과 때문에 다양한 분야에 응용되고 있는 기술이다.^{20,21)} 따라서 초기에는 농산물의 세척 및 살균, 그리고 샤워기로 개발되어 미용의 목적으로 이용되다가 최근에는 기포의 비표면적과 수중 체류 시간이 길어 용존 산소를 증가시킬 수 있는 점을 이용한 수 처리에 이용한 사례가 발표되었다.^{21,22)} 마이크로버블과 함께 사용한 촉매 또한 지지체인 MgO에 전이금속 Fe를 담지시켜 제조한 촉매로써 산화반응을 촉진시킨다.^{23,24)}

따라서 본 연구에서는 마이크로버블과 함께 촉매를 이용하여 공기중의 산소와의 반응을 유도함으로써 OH라디칼에 의해 산화반응에 의해 질소이온을 제어할 수 있는 기술을 개발하기 위한 것이다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 질소처리를 위한 마이크로버블과 촉매 적용 시스템

마이크로버블과 촉매를 동시에 사용하여 암모니아성 질소를 제어할 수 있는 시스템 개발하였다(Fig. 1). 반응기는 아크릴수지를 이용하여 원통형으로 제작하였으며, 부피는 약 24 L 크기로 하였다. 반응기는 폐수 주입부, 가스 주입부, 마이크로버블 노즐, 촉매층으로 구성하였으며, 폐수는 반응기 상단에서 펌프를 이용하여 폐수를 펌핑하여 반응기

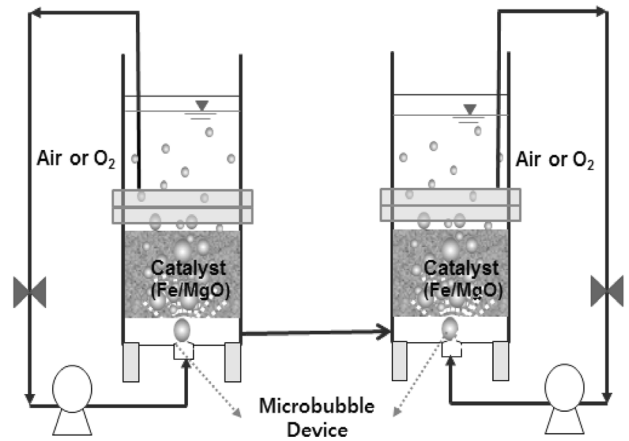


Fig. 1. Schematic diagram of nitrogen ions removal system using microbubbles and catalyst.

하단의 마이크로버블 장치를 통해 마이크로버블(작은 물방울) 형태로 반응기로 유입되고, 유입된 폐수는 다공판을 거쳐 다공판 위의 촉매층을 통과하는 구조이며, 폐수는 반응 시간 동안 이와 같은 과정을 순환하는 시스템으로 구성하였다.

가스 주입부에서는 폐수가 순환되는 과정에 마이크로버블 장치로 유입되기 전 공기(Air)를 주입할 수 있도록 하였다. 촉매는 일반적으로 고온 또는 고압에서 반응하는 것이 많은데, 여기서 사용한 촉매는 펠릿 형태(직경 ≈ 5 mm, 길이 2 cm 내외)로 상온·상압에서 운전이 가능한 촉매(Catox-SFee, Coxs사, Seoul, Korea)를 이용하여 폐수 1 L당 300 g을 충전하였다.

2.2. 마이크로버블과 촉매를 이용한 시스템의 운전

가축분뇨는 체눈 크기가 250 μm인 거름망(sieve)을 이용하여 헐잡물을 제거한 후에 사용하였다. 가축분뇨는 화학적산소요구량(Chemical oxygen demand, COD)을 분석하여 3,000 mg/L로 희석하여 사용하였다. 반응기 상부에서 펌프를 이용하여 가축분뇨를 마이크로버블 장치를 통해서 반응기에 유입되도록 하였으며, 반응기에 유입된 가축분뇨는 촉매층을 거쳐 up-flow되도록 하였다. 가축분뇨는 양수량 25 L/min, 압상높이 24 m인 양수펌프(PH-260W, Hanil)를 이용하여 일정한 시간 동안 마이크로버블과 촉매에 접촉하도록 하면서 질소이온 저감 효과를 확인하였다. 반응 시간 동안 40, 80, 120, 160, 200, 그리고 240분 간격으로 샘플링하여 암모니아성 질소와 질산성 질소 농도를 분석하였다.

2.3. 분석방법

화학적산소요구량(Chemical oxygen demand, COD)은 HACH kit (3~1,500 mg/L)를 사용하여 TCOD와 SCOD로 구분하여 분석하였다. SCOD (Soluble Chemical Oxygen Demand)는 용해성 화학적산소요구량으로 TCOD 중에서 여과지를 통과한 여액을 이용하여 실험한 것이며, TCOD (Total Chemical Oxygen Demand)는 여과 없이 폐수 그대로 이용한 것이다.

필터는 Whatman Nylon 실린지 필터(0.45 μm)를 이용하였다. 암모니아성 질소는 Nessler 법을 이용하여 분석하였으며, 아질산성 질소는 diazotization 분석법, 질산성 질소는 Chromotrophic Acid 분석법으로 모두 HACH kit를 이용하여 분석하였다. 이들 분석은 흡광광도계(DR 5000, UV/VIS spectrophotometer, Loveland, CO, USA)를 이용하여 흡광도를 측정 후 mg/L 농도로 환산하였다. 모든 실험은 3배수로 분석하여 평균값으로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블과 촉매와의 접촉시간에 따른 질소 제거 효과 비교

가축분뇨를 마이크로버블과 촉매와 2시간 반응시켰을 때 암모니아성질소의 제거능이 32%, 질산성질소는 각 73.8% 제거능이 있는 것으로 나타났다.¹⁵⁾ 따라서 이 연구에서는 2시간을 반응시켰던 장 등¹⁵⁾의 결과를 대조군으로 가축분뇨와 마이크로버블/촉매와의 접촉 시간을 늘려 질소이온의 제거 효과가 향상되는지를 알아보려고 한 것이다. 선행연구에서 사용한 같은 구조의 반응기를 이용하였으며, 반응기 2개를 나란히 설치하여 운전하였다. 폐수는 첫번째 반응조(Step 1)에서 2시간 동안 반응된 후, 2번째 반응조로 옮겨진 후 다시 2시간 반응시키는 방식으로 운전하였다. 또한 산화제로 공기를 이용하여 800 mL/min의 유속으로 공급하면서 운전하였다. Fig. 2에 항목별 1단 처리와 2단 처리함에 따라 암모니아성질소, 아질산성질소, 질산성질소 그리고 총질소의 제거능을 나타냈다. 암모니아성질소는 1단 처리(2시간)만 하였을 때는 15.6%였던 것이 2단 처리를 하였을 때 39.3% 정도 제거되어 2배 이상 제거율이 증가하는 것을 확인하였다. 아질산성 질소와 질산성 질소의 저감 효과를 분석한 결과, 아질산성질소는 1단 처리에서 82.9% 제거되었고 2단 처리하였을 때 87.7%까지 제거되었으며, 질산성질소는 59.5%에서 72.4%까지 제거되었다. 이 결과 아질산성 질소의 경우에는 2시간 반응 이후에는 큰 변화는 없는 것으로 나타났으며, 질산성질소의 경우에도 2단처리 시작해서 20분 안에 72.4%까지 제거되고 이후에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 암모니아성질소는 마이크로버블과 촉매와의 반응시간을 증가시키기에 따라 제거량도 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

아질산성 질소와 질산성 질소는 암모니아성질소 농도와 비교하면 상대적으로 낮은 농도로 존재하고 있었는데, 2단(4시간) 처리 후, 질산성 질소는 2단처리 후, 12.50±0.24 mg/L에서 3.29±0.16 mg/L로 75.0%가 감소하였으며, 아질산성 질소는 1.06±0.00 mg/L에서 0.12±0.01 mg/L로 90.4%가 감소하였다. 그러나 암모니아성 질소는 39.3%에서 52.8%로 아질산성질소나 질산성질소 보다는 감소폭이 적었다. 산화제로 공기대신 산소를 적용하였을 때, 아질산성 질소와 질산성 질소의 경우에는 큰 변화는 없었으나 암모니아성질소

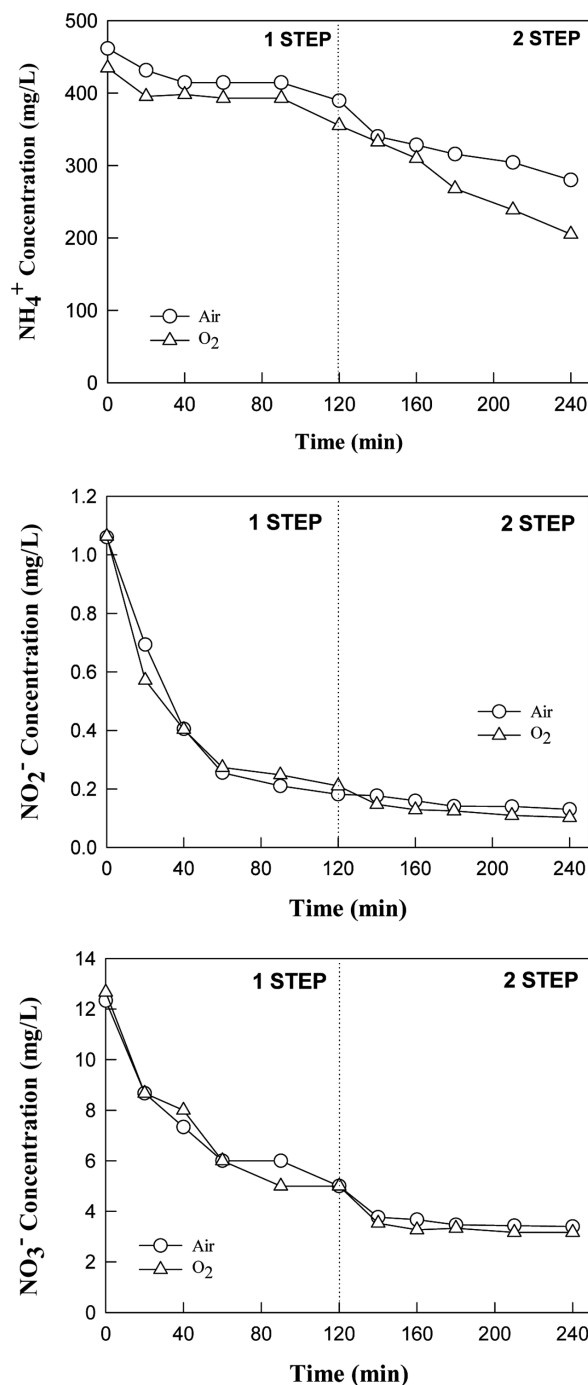
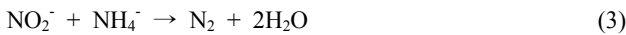


Fig. 2. Comparison of concentration change of ammonia, nitrite, and nitrate nitrogen according with feeding air and oxygen as oxidant with time.

의 제거율이 증가하였다. 이것은 암모니아성질소가 마이크로버블과 촉매에 의한 산화반응을 이용한 것으로 촉매(M)와 산화제인 air와 산화 반응하여 생성된 강력한 산화력을 가진 OH·라디칼에 의해 N₂로 제거된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Handforth 등¹⁰⁾이 촉매에 의해 암모니아가 4NH₃ + 3O₂ → 2N₂ + 6H₂O 산화되는 것과 같은 결과로 촉매에 의한 산화반응을 이용한 것으로 촉매(M)와 산화제인 O₂가 산화 반응하여 강력한 산화력을 가진 OH·라디칼이 생성하여 암

모니아성 질소(NH₄⁺-N)가 산화되어 아질산성 질소(NO₂⁻)를 거쳐 질산성 질소(NO₃⁻)로 산화 반응되어 최종적으로 N₂로 제거 되는 것으로 판단된다. 이러한 유사한 결과로 이 등¹⁸⁾은 용존 암모니아성질소가 반응 중간체인 아질산성질소로 되고 최종 산물인 분자질소와 질산성질소가 생성된다고 하였다. 용존산소(O₂)는 촉매와 반응하여 활성화산소(O*)로 해리되고 알칼리영역에서 대부분 차지하는 용존 NH₃가 활성화 산소와 반응으로 시작하여 (1)에서 (4)와 같이 반응하여 분자질소와 질산성질소가 생성된다는 것이다.¹⁸⁾



마이크로버블과 촉매를 적용 4시간 반응으로 암모니아성 질소를 50%이상 제거시킴으로써 적정 C/N비를 유지시킬 수 있었다. 가축분뇨의 암모니아성 질소 처리 시스템으로 적용했을 때, 가축분뇨를 생물학적 처리시 가축분뇨의 낮은 C/N비를 높이기 위하여 음식물 쓰레기 등 탄소원을 첨가 없이 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 유기오염물질의 제거능

질소제거와 함께 화학적산소요구량을 측정하여 유기오염물질의 제거량을 분석하였다(Fig. 3). 화학적 산소요구량은 총화학적산소요구량(Total chemical oxygen demand, TCOD)과 용존 화학적산소요구량(Soluble chemical oxygen demand, SCOD)로 구분하여 분석하였다. 이 시스템은 가축분뇨 내 질소이온을 제어하기 위하여 개발하였지만, 마이크로버블과 산소 또는 공기가 수중에서 반응하는 과정 중에 OH·라디칼이 생성되는 강력한 산화력을 이용하기 때문에 유기오

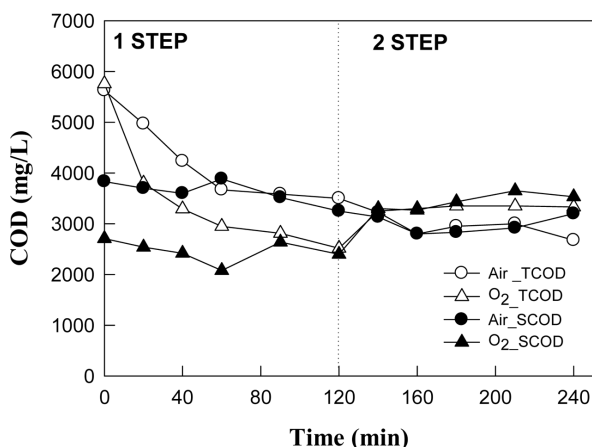


Fig. 3. Change of TCOD and SCOD concentration with time when air or oxygen as oxidant was used.

염물질이 이산화탄소와 물로 산화될 수 있기 때문이다. 일반적으로 촉매에 의한 산화법은 1) 촉매표면에 대상물질이 흡착하는 단계, 2) 산화제의 흡착단계, 3) 촉매와 산화제 반응에 의한 OH라디칼과 같은 산화기 생성 단계, 그리고 4) 대상물질과 산화제 또는 산화기 사이의 산화 반응 단계를 거쳐 반응이 종결되기 때문이다. 본 연구에서 사용된 MgO에 전이금속 Fe를 담지시킨 새로운 촉매를 사용하였으며,^{23,24)} 산소와 같은 산화제가 중요한 역할을 하는데 본 연구에서는 공기와 산소(O₂)를 사용하였다. 촉매가 산화제인 산소와 액상 반응인 경우, 대상 유기물과 반응한 경우의 메커니즘은 촉매(M)와 산화제인 O₂가 산화 반응하여 O₂[·] 라디칼과 HO₂[·] 라디칼이 형성된 후 반응은 강력한 산화력을 가진 OH·라디칼과 유기물이 반응하게 되는 것으로 판단된다.²⁴⁾

이 실험 결과, 반응 후 처리수의 TCOD는 산화제로 공기를 사용할 때 52.4% 제거되었으며 SCOD는 16.5%가 제거되었다. 마이크로버블과 촉매 산화반응을 거쳤을 때 SCOD에 비해 TCOD 제거가 더 많은 것으로 나타났다. TCOD 유발물질들은 생물학적으로 분해 가능한 물질과 그렇지 않은 물질을 모두 포함하고 있기 때문에 생물학적 처리 시 미생물에 의해 모두 이용될 수 있는 것이 아니다. 따라서 SCOD보다 TCOD 제거율이 높은 것은 시스템 다음 단계에 생물학적 방법을 적용하게 될 때 유출수의 유기오염물질 농도가 더 낮출 수 있을 뿐만 아니라 혐기 소화 처리시에는 에너지원으로 전환율도 높일 수 있을 것이다.

4. 결론

가축분뇨를 안정적으로 처리하는 것은 환경오염과 기후변화에 미치는 영향을 고려할 때 매우 중요하다. 본 연구에서는 마이크로버블과 촉매를 적용하는 방법을 이용하여 질소를 제거할 때 마이크로버블과 촉매와의 접촉시간에 따라 처리 효율이 증가하는지 알아보았다. 이 연구는 반응기를 연속 배치하여 첫번째 반응기에서 2시간 반응시키고 후단에 있는 반응기로 보내 2시간 반응시켜 2시간과 4시간 반응시켰다. 산화제로 산소와 공기를 적용하여 비교한 결과, 공기를 사용하였을 때는 15.6%에서 39.3%로, 산소를 넣었을 때는 18.3%에서 52.8%의 제거율을 보였다. 아질산성 질소는 80.2%에서 90.4%로, 질산성 질소는 60.0%에서 75%로 제거율이 증가하였다. 아질산성질소와 질산성질소는 초기 2시간 안에 감소되는 폭이 큰 것으로 나타났다. 유기오염물질의 경우, TCOD의 제거능이 SCOD의 제거능보다 높게 나타났는데 이것은 생물학적으로 분해가 불가능한 물질의 분해가 더 많이 된 것으로 이 시스템 이후 생물학적 처리를 적용할 때 매우 유리할 것으로 판단된다.

가축분뇨 내 질소제거를 하기 위하여 마이크로버블과 촉매와의 접촉시간을 2시간과 4시간으로 비교한 결과, 암모니아성질소의 제거율은 반응 시간이 길수록 제거율이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 산소를 산화제로 이용하였을 때 최대 52.8%까지 제거되는 것이 확인되었다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(Project No. PJ01095101)의 지원에 의해 연구되었음.

KSEE

References

1. Jong, 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 J. Microbiol. Biotechnol.*, **38**(4), 461~466(2010).
2. Schmidt, L. E., Batstone, D. J. and Angelidaki, I., "Improved nitrogen removal in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by incorporation of anammox bacteria in to the granular sludge," *Water Sci. Technol.*, **49**, 69~76(2004).
3. Yetilmezsoy, K. and Sapci-Zengin, Z., "Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer," *J. Hazard. Mater.*, **166**(1), 260~269(2009).
4. Kim, D. S., Jung, N. S. and Park, Y. S., "Characteristics of nitrogen and phosphorus removal in SBR and SBBR with different ammonium loading rates," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 793~800(2008).
5. Barber, W. and Stuckey, D. C., "Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1 Denitrification," *Water Res.*, **34**(9), 2413~2422(2000).
6. Barber, W. and Stuckey, D. C., "Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 2 Nitrification," *Water Res.*, **34**(9), 2423~2432(2000).
7. 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).
8. Wagner, R. C., Regan, J. M., Oh, S. E., Zuo, Y. and Logan, B. E., "Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells," *Water Res.*, **43**, 1480~1488(2009).
9. Rabaey, K. and Verstraete, W., "Microbial fuel cells; novel biotechnology for energy generation," *Trends Biotechnol.*, **23**(6), 291~298(2005).
10. 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).
11. 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," *Process Biochem.*, **39**(8), 1007~1012(2004).
12. Min, B., Kim, J. R., Oh, S. E., Regan, J. M. and Logan, B. E., "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cell," *Water Res.*, **39**, 4961~4968(2005).
13. Jang, J. k., Choi, J. E., Ryou, Y. S., Lee, S. H. and Lee, E. Y., "Effect of ammonium and nitrate on current generation using dual-cathode microbial fuel cells," *J. Microbiol. Biotechnol.*, **22**(2), 270~273(2012).
14. Lee, Y. and Nirmalkhandan, N., "Electricity production in membrane-less microbial fuel cell with livestock organic solid waste," *Bioresour. Technol.*, **102**(10), 5831~5835(2011).
15. Jang, J. K., Ryou, Y. S., Park, J. S., Kang, Y. K., Kim, Y. H. and Kim, J. G., "Removal of ammonium and nitrate in swine wastewater to prevent the current drop of microbial fuel cells," In Proceedings of the international symposium on 4th Microbial fuel cell, Cairns, Australia, p. 246(2013).
16. Handforth, S. L. and Tilley, J. N., "Catalysts for oxidation of ammonia to oxides of nitrogen," *Ind. Eng. Chem.*, **26**(12), 1287~1292(1934).
17. Liao, P. H., Chen, A. and Lo, K. V., "Removal of nitrogen from swine manure wastewater by ammonia stripping," *Bioresour. Technol.*, **54**(1), 17~20(1995).
18. Lee, D., "Removal of aqueous ammonia to molecular nitrogen by catalytic wet oxidation," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(7), 889~897(2003).
19. Chu, L. B., Xing, X. H., Yu A. F., Sun X. L. and Jurcik, B., "Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation," *Proc. Safety and Environ. Protect.*, **86**, 389~396(2008).
20. Khuntia, S., Majumder, S. K. and Ghosh, P., "Microbubbles-aided water and wastewater purification: a review," *Rev. Chem. Eng.*, **28**, 191~221(2012).
21. Cha, H., "Present state and future prospect for microbubble technology," *Bullet. Food Technol.*, **22**(3), 544~552(2009).
22. Lee, W., Lee, C., Yoo, J. Y., Kim, K. and Jang, K., "Sterilization efficacy of washing method using based on microbubbles and electrolyzed water on various vegetables," *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **40**(6), 912~917(2011).
23. 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.
24. 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), 4537~4576(2002).