

용수 및 폐수 처리를 위한 오존 마이크로버블 적용

Application of Ozone Microbubbles in the Field of Water and Wastewater Treatment

남귀웅 · 정진호*

고려대학교 환경생태공학과

Gwiwoong Nam and Jinho Jung*

Department of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02854, Korea

Received 10 December 2016, revised 14 December 2016, accepted 20 December 2016, published online 31 December 2016

ABSTRACT: Rapid industrialization and a significant population growth has led to an increased use of chemicals, which has limited the biological processes that account for most of the existing water and wastewater treatment methods. Ozone microbubble technology, which is one of advanced oxidation processes, has recently attracted attention as a method to solve these issues. In this paper, we reviewed both the physical and the chemical characteristics of microbubbles, and evaluated microbubble-based ozone oxidation processes focusing on the removal of various toxic contaminants. In addition, we discussed the potential of an ozone microbubble process as water and wastewater treatment processes by combining it with other treatment technologies.

KEYWORDS: AOP, Microbubble, Ozone, Wastewater, Water

요약: 급격한 산업화와 인구증가로 인한 화학물질 사용량의 증가는 기존의 수 처리 방식의 대부분을 차지하는 생물학적 공정의 한계를 불러온다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 고급산화공정의 하나인 오존 마이크로버블 기술이 최근 주목을 받고 있다. 본 논문에서는 마이크로버블의 물리학적 및 화학적 특성에 대해 논하고, 다양한 독성 오염물질의 제거를 중심으로 마이크로버블 오존산화공정을 분석하였다. 또한 다른 처리 기술과 결합한 오존 마이크로버블 기술의 용수 및 폐수처리 전망을 논하였다.

핵심어: 고급산화공정, 마이크로버블, 오존, 폐수, 용수

1. 서론

최근 급격한 산업 고도화, 거대도시화, 인구증가 등으로 인해 화학물질의 사용량이 급증함에 따라 기존의 생물학적 처리 방식으로는 독성 유기물질의 처리가 어려워지고 있다. 특히 생분해도가 낮은 유기물질은 생물학적 처리 공정 이후에도 잔류하기 때문에, 이 문제를 해결하기 위한 다양한 물리화학적 수 처리 기술이 개발되고 있다. 최근에는

기존의 생물학적 공정과 고급산화공정을 결합하는 처리공정이 가장 촉망되는 방법으로 주목 받고 있다 (Suty et al. 2004).

고급산화공정 중 강한 산화제를 이용하는 화학적 산화는 난분해성인 유기화합물들을 제거하는데 효율적이며 (Arslan et al. 2001, Tambosi et al. 2009) 기존의 생물학적 공정 기반시설을 최대한 활용할 수 있기 때문에 적절한 비용으로 처리효율을 높일 수 있는 공정이다. 특히 화학적

*Corresponding author: jjung@korea.ac.kr, ORCID 0000-0002-7772-4141

© Korean Society of Ecology and Infrastructure Engineering. All rights reserved.

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.

산화공정에 널리 쓰이는 오존은 자체로도 높은 산화력을 지니고 있으며 (2.07 V) 더 높은 산화력을 지니고 있는 수산화라디칼 (2.8 V)을 생성하여, 다수의 유기 또는 무기 화합물과 산화 반응을 일으킬 수 있다 (Camel et al. 1998, Khadhraoui et al. 2009). 그러나 현재의 오존산화공정은 낮은 오존 용존율과 느린 물질 전달로 인해 오존의 사용률이 낮아 높은 비용이 발생한다는 단점이 있다 (Chu et al. 2008). 또한 체류시간이 짧아 반응시간이 감소하게 되고, 이로 인해 부분적인 산화반응이 이루어져 중간생성물이 잔류하게 된다 (Mestankova et al. 2016). 이러한 단점들을 해결하기 위해 오존 사용율을 높일 수 있는 기술 개발의 필요성이 증가하고 있으며, 최근에는 오존 이용 극대화를 위한 마이크로버블 기술이 활발하게 연구되고 있다. 마이크로버블은 작은 버블 크기 (50 μm 미만), 넓은 표면적, 긴 체류시간, 낮은 상승속도, 그리고 높은 내압으로 인해 많은 주목을 받고 있다 (Agarwal et al. 2011). 특히 이 기술을 오존산화공정에 적용하여 유기오염물질 분해제거 및 수처리 효율을 높일 수 있다는 다양한 연구 결과가 발표되었다 (Chu et al. 2007).

따라서 본 논문에서는 마이크로버블의 물리화학적 특성과 오염물질 분해제거 기작을 분석하고, 오존 마이크로버블을 이용한 용수 및 폐수 처리 기술의 전망과 발전 가능성을 제시하고자 한다.

2. 마이크로버블의 특성

마이크로버블은 기존의 매크로버블 (밀리버블)과 비교하여 크기뿐만 아니라 물리화학적 성질도 다르기 때문에 다양한 수 처리에 유용하게 사용되고 있다 (Chu et al. 2007, Agarwal et al. 2011, Zheng et al. 2015a). 마이크로버블은 직경이 50 μm 미만으로 전형적인 크기 분포는 Fig. 1과 같다. 매크로버블은 분당 5-6 m의 속도로 상승하여 수면에서 파열되지만, 마이크로버블은 분당 1-3 mm의 느린 속도로 상승하면서 수축하여 수중에서 용해된다 (Fig. 2).

마이크로버블은 크기가 점점 작아짐에 따라 내압이 증가하게 되는데, 이러한 관계는 다음의 Young-Laplace 식으로 표현된다.

$$P = P_i + \frac{4\sigma}{d} \quad (\text{Eq. 1})$$

P 는 기체의 압력, P_i 은 액체의 압력, σ 는 액체의 표면장력, d_b 는 마이크로버블의 직경을 나타낸다. Eq. 1에 의해 마이크로버블의 직경이 작아짐에 따라 내압은 점점 증가하게 되고, 이 내압의 증가로 인해 마이크로버블의 용해도는 증가하게 된다. 마이크로버블의 상승 속도는 버블에 작용하는 부력과 유체저항에 의해 결정되는데, 수중에서는 Stokes' law에 의해 다음과 같은 식으로 표현한다 (Ghosh et al. 2009).

$$U = \frac{pgd^2}{18u} \quad (\text{Eq. 2})$$

U 는 상승 속도, p 는 액체의 밀도, g 는 중력가속도, d 는 버블의 직경, u 는 액체의 점성을 나타낸다.

수중에서 마이크로버블의 표면은 음전하를 띠고 있다. 마이크로버블의 표면전하는 버블간의 상호작용과 다른 물질과의 상호작용에 영향을 주기 때문에 매우 중요하다. Takahashi et al. (2005)은 증류수에서 마이크로버블의

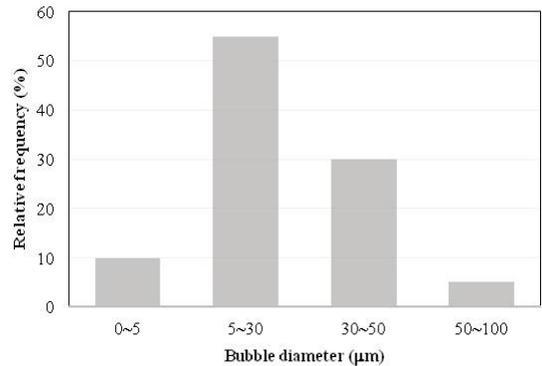


Fig. 1. Size distribution of microbubbles (courtesy: Riverforest Corp., USA).

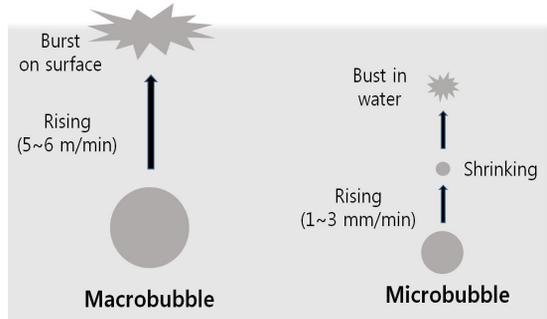


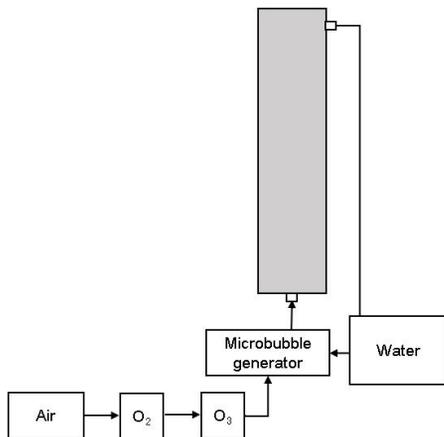
Fig. 2. Comparison between macrobubble and microbubble (modified from Takahashi et al. (2007)).

Table 1. Case study of ozone microbubble processes considered in this study.

Target	Ozone concentration	Time (ks)	Removal (%)	Target material	Reference
Disinfection	2 mg/L	0.18	100	<i>Fusarium oxysporum</i> <i>Phytophthora capsici</i>	Kim et al. (2014)
	140 mg/L	0.18	100	<i>Bacillus subtilis</i>	Zhang et al. (2013)
Pollutants	2 mg/L	0.3	97	Fenitrothion (3.02 mg/L)	Ikeura et al. (2011)
	0.56 mg/s	7	80	Ammonia (100 mg/L)	Khuntia et al. (2012)
	40 mg/L	0.6	87.9	BTEX ¹ (10 mg/L)	Walker et al. (2001)
	1.94 mg/s	1.8	100	Dimethyl phthalate (1.209 mol/m ³)	Jabesa et al. (2016a)
	1.94 mg/s	0.9	99.8	Diethyl phthalate (0.045 mol/m ³)	Jabesa et al. (2016b)
Wastewater	132 mg/L	1.8	99	Cl Reactive Black 5 (230 mg/L)	Chu et al. (2007)
	1.7 mg/s	1.8	99	Brilliant Green (0.0274 mM)	Khuntia et al. (2015)
	132 mg/L	8.4	80	Textile wastewater	Chu et al. (2008)
	12 mg/L	7.2	42	Acrylic fiber (326 mg/L)	Zheng et al. (2015a)
Groundwater	Not available	6,048	71	MTBE ² (5.8 mg/L)	Kerfoot and McGrath (2001)
	Not available	6,048	71-93	MTBE (5.8 mg/L), TBA ³ (0.87 mg/L)	Kerfoot et al. (2003)
	100 mg/L	1,296	86	VOCs ⁴ (0.36 mg/L)	Kerfoot et al. (2008)
	4 mg/L	0.54	91	Methyl orange (10 mg/L)	Xia et al. (2016)

¹BTEX, the chemicals benzene, toluene, ethylbenzene and xylene; ²MTBE, methyl tert-butyl ether;

³TBA, tert-butyl alcohol; ⁴VOCs: Volatile organic compounds.

**Fig. 3.** Schematic diagram of an ozone microbubble process.

제타전위가 넓은 pH 범위에서 음전하를 나타냈으며 평균적으로 -35 mV라고 보고하였다. 그러나 강한 산성 조건에서는 마이크로버블의 제타 전위가 양의 전하를 나타내었다. 증류수는 수소이온과 수산화이온을 제외한 다른 이온성 물질을 포함하고 있지 않기 때문에 기체-액체간 계면에 수소이온에 비해 수산화이온이 과도하게 밀집되어 음의 전하를 띄게 된다.

마이크로버블은 Eq. 1에 따라 붕괴가 일어나는 마지막 단계에서 높은 압력점이 형성된다. 그리고 마이크로버블이 붕괴하면서 생성되는 고압과 고온에 의한 열분해로 수산화라디칼이 기체-액체간 계면에서 생성된다. Takahashi et al. (2007)은 5,5-dimethyl-1-pyrrolone-N-oxide을 포화물질로 사용하여 마이크로버블 붕괴로 인한 수산화라디칼의 생성을 전자스핀공명기기로 측정하여 입증하였다.

특히 자가분해로 수산화라디칼을 생성하는 오존을 고압으로 충분히 용해시킨 후 감압하여 마이크로버블을 생성하는 경우 (Fig. 3), 오존의 용존율과 지속성을 증가시켜 수산화라디칼의 생성을 촉진시킨다는 결과는 널리 알려져 있다 (Takahashi et al. 2007). Chu et al. (2007)은 오존마이크로버블에서 기존 매크로버블보다 훨씬 많은 양의 수산화라디칼이 생성되었다고 보고하였다. 또한, 마이크로버블은 매크로버블에 비해 높은 물질 전달율을 지닌다 (Zhang et al. 2013). 오존 산화공정에서 물질 전달율은 기체와 액체 사이의 계면에서 오존이 용해되는 정도를 의미하며 이 값이 높을수록 산화공정의 효율은 높아진다. 따라서 본 논문에서는 오존 마이크로버블을 이용한 오염물질 분해제거와 용수 및 폐수 처리를 중심으로 논하고자 한다 (Table 1).

3. 마이크로버블을 이용한 오존산화공정

3.1 살균 처리

물 수요가 증가하고 기용 수자원이 부족해짐에 따라 물을 재사용하는 재생수의 수요도 증가하고 있다. 하지만 이러한 재생수는 여러 가지 병원균, 특히 살균제에 높은 저항성을 지닌 미생물을 포함하고 있기 때문에 적절히 처리되지 않을 경우 건강에 위협이 될 수 있다 (Corona-Vasquez et al. 2002). 오존은 자체의 높은 산화력 때문에 박테리아와 바이러스, 조류 등을 비활성화 하는데 효과적이다 (Facile et al. 2000, Xu et al. 2002).

Kim et al. (2014)은 오존 마이크로버블을 이용하여 식물 병원균인 시들음병균 (*Fusarium oxysporum*)과 역병균 (*Phytophthora capsici*)을 살균하였는데, 시들음병균은 60초 이내에 그리고 역병균은 30초 이내에 멸균되었다. Zhang et al. (2013)은 *Bacillus subtilis* 포자를 오존 마이크로버블을 이용하여 살균하였는데, 주입한 오존농도가 증가함에 따라 물질전달율도 증가하여 오존농도를 3.5배 높인 경우 살균효과가 10배 이상 증가하였다.

3.2 살충제 처리

살충제는 식량작물의 생산량을 증진시킴으로써 상당한 경제적인 이득들을 가져왔으며, 해충들에 의한 질병을 방지 하는데 큰 기여를 하였다. 그러나 살충제가 널리 사용됨에 따라 그 잔류물들이 토양과 물에서 발견되는 빈도가 증가하고 있다 (Ali et al. 2014). 이러한 잔류물들은 자정작용에 의해 완전히 분해되기까지 오랜 시간이 소요되며, 생태계에 악영향을 미치기 때문에 이를 제거하기 위한 방안이 필요하다.

Ikeura et al. (2011)은 사과 등의 과수용 살충제로 쓰이는 페니트로티온의 제거에 관해 연구를 진행하였다. 페니트로티온을 살포한 상추, 방울토마토, 딸기들을 오존 마이크로버블 용액으로 세척한 결과, 상추의 살충제 잔류물은 효과적으로 제거되었으나 방울토마토는 오존과 수산화라디칼이 두꺼운 과육을 통과하지 못하기 때문에 살충제의 제거율이 감소하였다. 딸기는 거친 표면으로 인하여 오존과의 접촉면적이 높아 방울토마토와 비교하여 높은 제거율을 보였다.

3.3 암모니아 처리

암모니아는 물속에서 박테리아에 의해 빠르게 산화되

어 아질산염과 질산염의 형태로 변하며, 이러한 형태는 조류 등의 양분으로 작용하여 부영양화에 기여한다. 또한 암모니아는 물고기의 아가미에서 산소 전달을 방해하고, 가장 흔히 사용되는 염소처리공정의 효율을 감소시킨다 (Khuntia et al. 2012). Khuntia et al. (2012)은 오존 마이크로버블을 이용하여 pH에 따른 용존성 암모니아 제거 연구를 진행한 결과, 암모니아의 산화가 높은 pH에서 더 효과적이라고 보고하였다. 이것은 pH가 높아짐에 따라 오존의 물질전달율과 자가분해가 증가했기 때문이다.

3.4 기타 유기물질 처리

상기의 물질 이외에도 다양한 유기 오염물질들을 처리하기 위해 오존 마이크로버블을 사용한 연구가 증가하고 있다. Walker et al. (2001)은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 그리고 자일렌 (BTEX)을 오존 마이크로버블을 이용하여 분해하는 연구를 진행한 결과, 최대 87.9%까지 BTEX를 제거하였다고 보고하였다. Jabesa et al. (2016a)은 오존 마이크로버블을 이용하여 디메틸프탈레이트 (dimethyl phthalate)를 제거한 실험 결과, 30분 이내에 디메틸프탈레이트를 완전히 무기화하였다고 발표하였다. 그리고 Jabesa et al. (2016b)은 오존 마이크로버블을 이용하여 디에틸프탈레이트 (diethyl phthalate)를 15분 이내에 최대 99.8%까지 제거하였다고 보고하였다.

4. 마이크로버블을 이용한 용수 및 폐수 처리

4.1 지하수 처리

오존 마이크로버블은 지하수의 오염물질을 제거하는데 효과적이다. Kerfoot and McGrath. (2001)은 오존 마이크로버블을 이용하여 지하수의 유류물질, 특히 가솔린 첨가제인 MTBE를 제거하는 연구를 진행한 결과, 2001년 7월 24일에는 5,800 µg/L 였던 MTBE 농도가 2001년 10월 2일에는 1,700 µg/L까지 감소하여 71%의 MTBE가 제거되었다. Kerfoot et al. (2003)은 오존 마이크로버블을 이용하여 캘리포니아 지하수의 MTBE 제거도 연구하였는데, 3개월 후 MTBE를 71%~99%까지 제거하였다. 또한 Kerfoot et al. (2008)은 휘발성유기화합물 (VOCs)을 오존 마이크로버블을 이용하여 제거한 결과, 2000년 2월경 360 ppb에 달하던 VOCs의 농도가 2001년 1월경에는 50 ppb 미만으로 감소한 것을 확인하였다. Xia et al. (2016)은 오

존 마이크로버블을 이용하여 지하수의 Methyl orange을 정화하는 연구를 진행하였는데, 처음 5분 동안 methyl orange의 농도가 급감하여 71% 이상이 분해되었으며 9분 후에는 91% 이상의 제거효율을 보였다.

4.2 폐수 처리

섬유 또는 염색단지에서 배출되는 폐수는 색도가 높으며, 대부분 자연에서 분해되지 않는 특징이 있다. 또한 기존의 생물학적 공정으로는 제거율이 낮아 심각한 수질 오염 문제를 야기한다 (Vandevivere et al. 1998). 또한 섬유 폐수는 많은 양의 난분해성 유기물질들을 포함하고 있어 생분해도가 낮기 때문에 기존의 생물학적 처리 공정 적용의 한계가 있다 (Zheng et al. 2015a). 오존산화공정은 색도와 관련된 짝 이중결합을 공격하기 때문에 염색폐수의 색도를 제거하는데 매우 효과적이라고 보고되고 있다 (Wang et al. 2003, Lopez-Lopez et al. 2007).

Chu et al. (2007)은 오존 마이크로버블을 사용하여 CI Reactive Black 5 염료를 분해 제거한 결과, 기존의 버블과 비교하여 오존 전달율은 1.8배 이상, 유사 일차 속도 상수는 3.2~3.6배 증가하였다고 보고하였다. 결과적으로 오존 마이크로버블을 이용하였을 때 99% 이상의 색도가 30분 이내에 제거되었으며, 이것은 기존의 공정이 70분 소요된 것과 비교하면 매우 높은 효율임을 알 수 있다. Khuntia et al. (2015)은 오존 마이크로버블을 이용하여 Brilliant Green 염료를 제거하였는데, 90% 이상의 색도가 20분 이내에 제거되었으며 30분 이내에 99% 이상이 제거되었고, 40분이 지난 후에는 검출 한계 이하로 염료의 농도가 감소하였다.

Chu et al. (2008)은 섬유폐수를 오존 마이크로버블로 처리하는 연구를 진행하였으며, 매크로버블에 비해 화학적 산소 요구량 제거율이 20% 이상 증가한 것을 확인하였다. Zheng et al. (2015a)는 아크릴 섬유폐수를 오존 마이크로버블로 처리하였는데, 기체 체류량과 오존물질 전달 효율, 오존 사용율이 각각 6.6배, 2.2배, 1.5배 이상 증가하였다. 결과적으로 기존의 오존산화공정보다 화학적 산소 요구량과 암모니아성 질소, UV₂₅₄의 제거율이 각각 25%, 9%, 35% 증가하였다. 그리고 Lee et al. (2011)은 오존 마이크로버블을 이용하여 혐기소화 배출수를 처리하였는데, 마이크로버블 이용한 오존산화의 경우 35분 후 90% 이상의 색도 제거율을 보여 동 시간 동안 60%의 제거율을 보인 기존의 오존산화보다 높은 제거효율을 보였다.

5. 오존 마이크로버블 효율 향상 기술

5.1 금속 촉매

망간(II), 2가철(II), 3가철(III), 아연(II), 코발트(II), 니켈(II), 그리고 구리(II)와 같은 금속 촉매들은 오존산화 공정에서 수산화라디칼의 생성을 증가시킨다고 알려져 있다 (Zhu et al. 2004, Wu et al. 2008). 따라서 이러한 금속 촉매는 오존 마이크로버블에 의한 오염물질의 산화시킬 뿐만 아니라 총 유기탄소 (TOC) 제거율까지 향상시키는 효과가 있다 (Gracia et al. 1996).

Khuntia et al. (2016)은 2가철, 3가철, 망간, 구리를 촉매로 사용하여 오존 마이크로버블의 효율 증진에 대해 연구하였다. 금속 이온들은 아조염류의 일종인 Congo Red (CR)의 색도 제거를 촉진시켰는데, 구리가 가장 효율이 높았고 망간, 2가철, 3가철이 그 뒤를 이었다. 그리고 수산화라디칼의 생성과 TOC 제거율도 구리, 망간, 2가철, 3가철의 순서로 색도 제거율과 같은 양상을 보였다.

5.2 자외선

자외선 조사는 오존을 광분해시켜 수산화라디칼의 생성을 향상시키는 역할을 한다 (Lucas et al. 2010, Osbeck et al. 2011). 따라서 마이크로버블과 자외선 조사의 결합은 오염물질의 농도가 높은 폐수에 적합할 것으로 예상된다. Zheng et al. (2015b)은 아크릴 섬유 단지의 폐수를 오존 마이크로버블과 자외선 조사를 결합하여 처리하는 연구를 진행하였다. 120분 동안 처리한 결과 생물분해성은 0.18에서 0.47로 142% 증가하였고, COD, UV₂₅₄ 제거율은 각각 228%, 29%씩 증가하였다. 또한, 하이드록실 라디칼의 생성은 오존 마이크로버블 공정 단독으로 시행할 때 보다 1.8배 이상 높아졌으며, 오존의 자가분해도 4.1배 증가하였다.

5.3 초음파

Xu et al. (2012)은 오존 마이크로버블과 초음파를 결합하여 1,4-dioxane을 처리하는 연구를 진행하였다. 그 결과 초음파와 오존 마이크로버블을 결합하였을 때 반응 상수는 $6.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 으로 오존 마이크로버블과 초음파 각각의 반응상수의 합인 $4.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 오존 마이크로버블과 초음파 사이에 시너지 효과가 있음을 나타낸다. 또한 이들은 수산화라디

칼 포획제로 *tert*-butanol를 이용하여 초음파가 수산화라디칼 생성을 더 촉진시켜 이러한 시너지 효과를 보였다고 확인하였다.

6. 결론

오존산화공정은 광범위하고 높은 효율의 산화작용을 보여주기 때문에 용수 및 폐수 처리의 여러 분야에서 연구가 진행되었다. 마이크로버블은 기존의 오존산화 공정의 한계로 여겨지던 오존의 용존율과 물질전달율을 향상시킬 수 있으며, 금속 촉매, 자외선, 초음파 등의 기술과 융합할 수 있는 고효율의 고급산화공정이다. 그러나 오존 마이크로버블을 포함한 대부분의 고급산화공정은 오염물질을 부분적으로 산화하여 분해시키는 공정이므로 이들 분해산물의 독성을 포함한 처리수의 생태학적 영향에 대한 평가가 요구된다. 그리고 마이크로버블 생성은 가압용해와 가압선회 등의 방식이 널리 사용되는데, 상용화를 위해 이들 방식의 에너지 효율을 포함한 정량적인 경제성 분석도 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. NRF-2016R1A2B4016299).

References

- Agarwal, A., Ng, W.J. and Liu, Y. 2011. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere* 84(9): 1175-1180.
- Ali, U., Syed, J.H., Malik, R.N., Katsoyiannis, A., Li, J., Zhang, G. and Jones, K.C. 2014. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review. *Science of the Total Environment* 476: 705-717.
- Arslan, I. and Balcioglu, I.A. 2001. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(1): 53-60.
- Camel, V. and Bermond, A. 1998. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research* 32(11): 3208-3222.
- Chu, L.B., Xing, X.H., Yu, A.F., Zhou, Y.N., Sun, X.L. and Jurcik, B. 2007. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere* 68(10): 1854-1860.
- Chu, L.B., Xing, X.H., Yu, A.F., Sun, X.L. and Jurcik, B. 2008. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation. *Process Safety and Environmental Protection* 86(5): 389-393.
- Corona-Vasquez, B., Samuelson, A., Rennecker, J.L. and Mariñas, B.J. 2002. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. *Water Research* 36(16): 4053-4063.
- Facile, N., Barbeau, B., Prevost, M. and Koudjonou, B. 2000. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* inactivation by ozone. *Water Research* 34(12): 3238-3246.
- Ghosh, P. 2009. *Colloid and Interface Science*. PHI Learning Private. Ltd, New Delhi, India.
- Gracia, R., Aragües, J. L. and Ovelheiro, J.L. 1996. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts. *Ozone: Science & Engineering* 18(3): 195-208.
- Ikeura, H., Kobayashi, F. and Tamaki, M. 2011. Removal of residual pesticide, fenitrothion, in vegetables by using ozone microbubbles generated by different methods. *Journal of Food Engineering* 103(3): 345-349.
- Jabesa, A. and Ghosh, P. 2016a. Removal of dimethyl phthalate from water by ozone microbubbles. *Environmental Technology* 27: 1-11.
- Jabesa, A. and Ghosh, P. 2016b. Removal of diethyl phthalate from water by ozone microbubbles in a pilot plant. *Journal of Environmental Management* 180: 476-484.
- Kerfoot, W.B. and McGrath, A. 2001. Microbubble oxidation smokes MTBE and BTEX. *Contaminated Soil Sediment and Water Spring (Special Issue)*: 77-78.
- Kerfoot, W.B. and LeCheminant, P. 2003. Ozone microbubble sparging at a California site. In: Moyer, E.E. and Kostecki, P.T. (eds.), *MTBE Remediation Handbook*. Springer, Amherst, Massachusetts, USA. pp. 455-472.
- Kerfoot, W.B., Ehleringer, B. and Muncy, J. 2008. Ozone sparging closure of an industrial VOC spill site adjacent to a water supply well site. *Ozone: Science & Engineering* 30(1): 88-92.
- Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S. and Elleuch, B. 2009. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials* 161(2): 974-981.
- Khuntia, S., Majumder, S.K. and Ghosh, P. 2012. Removal of ammonia from water by ozone microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(1): 318-326.
- Khuntia, S., Majumder, S.K. and Ghosh, P. 2015. A pilot plant study of the degradation of Brilliant Green dye using ozone microbubbles: mechanism and kinetics of reaction. *Environmental Technology* 36(3): 336-347.
- Khuntia, S., Majumder, S.K. and Ghosh, P. 2016. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: hydroxyl radical

- contribution and effect of salt. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(2): 2250-2258.
- Kim, C.S., Yu, S.Y., Lee, G.I., Kim, S.H., Lee, J.W. and Song, J.K. 2014. Sterilizing effect of plant pathogenic fungi using ozone microbubble. *Protected Horticulture and Plant Factory* 23(3): 250-255. (in Korean)
- Lee, I., Lee, E., Lee, H. and Lee, K. 2011. Removal of COD and color from anaerobic digestion effluent of livestock wastewater by advanced oxidation using microbubbled ozone. *Applied Chemistry for Engineering* 22(6): 617-622.
- López-López, A., Pic, J.S. and Debellefontaine, H. 2007. Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: a determination of the molecular and radical contributions. *Chemosphere* 66(11): 2120-2126.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. and Puma, G.L. 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* 72(3): 235-241.
- Mestankova, H., Parker, A.M., Bramaz, N., Canonica, S., Schirmer, K., von Gunten, U. and Linden, K.G. 2016. Transformation of contaminant candidate list (CCL3) compounds during ozonation and advanced oxidation processes in drinking water: assessment of biological effects. *Water Research* 93: 110-120.
- Osbeck, S., Bradley, R.H., Liu, C., Idriss, H. and Ward, S. 2011. Effect of an ultraviolet/ozone treatment on the surface texture and functional groups on polyacrylonitrile carbon fibres. *Carbon* 49(13): 4322-4330.
- Suty, H., De Traversay, C. and Cost, M. 2004. Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science and Technology* 49(4): 227-233.
- Takahashi, M. 2005. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. *The Journal of Physical Chemistry B* 109(46): 21858-21864.
- Takahashi, M., Chiba, K. and Li, P. 2007. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *The Journal of Physical Chemistry B* 111(6): 1343-1347.
- Tambosi, J.L., De Sena, R.F., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Jose, H.J. and Schröder, H.F. 2009. Physicochemical and advanced oxidation processes—a comparison of elimination results of antibiotic compounds following an MBR treatment. *Ozone: Science & Engineering* 31(6): 428-435.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstraete, W. 1998. Review: treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72(4): 289-302.
- Walker, A.B., Tsouris, C., DePaoli, D.W. and Thomas Klasson, K. 2001. Ozonation of soluble organics in aqueous solutions using microbubbles. *Ozone: Science & Engineering* 23(1): 77-87.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z. and Kettrup, A. 2003. Ozonation of an azo dye CI Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere* 52(7): 1225-1232.
- Wu, C.H., Kuo, C.Y. and Chang, C.L. 2008. Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of Hazardous Materials* 154(1): 748-755.
- Xia, Z. and Hu, L. 2016. Remediation of organics contaminated groundwater by ozone micro-nano bubble. *Japanese Geotechnical Society Special Publication* 2(57): 1978-1981.
- Xu, P., Janex, M.L., Savoye, P., Cockx, A. and Lazarova, V. 2002. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research* 36(4): 1043-1055.
- Xu, Z., Mochida, K., Naito, T. and Yasuda, K. 2012. Effects of operational conditions on 1, 4-dioxane degradation by combined use of ultrasound and ozone microbubbles. *Japanese Journal of Applied Physics* 51(7S): 07GD08.
- Zhang, F., Xi, J., Huang, J.J. and Hu, H.Y. 2013. Effect of inlet ozone concentration on the performance of a micro-bubble ozonation system for inactivation of *Bacillus subtilis* spores. *Separation and Purification Technology* 114: 126-133.
- Zheng, T., Wang, Q., Zhang, T., Shi, Z., Tian, Y., Shi, S., Smale, N. and Wang, J. 2015a. Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry. *Journal of Hazardous Materials* 287: 412-420.
- Zheng, T., Zhang, T., Wang, Q., Tian, Y., Shi, Z., Smale, N. and Xu, B. 2015b. Advanced treatment of acrylic fiber manufacturing wastewater with a combined microbubble-ozonation/ultraviolet irradiation process. *RSC Advances* 5(95): 77601-77609.
- Zhu, X.F. and Xu, X.H. 2004. The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol. *Journal of Zhejiang University Science* 5(12): 1543-1547.