

ORIGINAL ARTICLE

3구 노즐을 이용한 플라즈마 가스 용존율 향상을 위한 플라즈마 공정의 최적화

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 자유전공학부

Optimization of Plasma Process to Improve Plasma Gas Dissolution Rate using Three-neck Nozzle

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park^{1)*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 37430, Korea

¹⁾Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

Abstract

The dissolution of ionized gas in dielectric barrier plasma, similar to the principle of ozone generation, is a major performance-affecting factor. In this study, the plasma gas dissolving performance of a gas mixing-circulation plasma process was evaluated using an experimental design methodology. The plasma reaction is a function of four parameters [electric current (X_1), gas flow rate (X_2), liquid flow rate (X_3) and reaction time (X_4)] modeled by the Box-Behnken design. RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline), an indicator of OH radical formation, was evaluated using a quadratic response surface model. The model prediction equation derived for RNO degradation was shown as a second-order polynomial. By pooling the terms with poor explanatory power as error terms and performing ANOVA, results showed high significance, with an adjusted R^2 value of 0.9386; this indicates that the model adequately satisfies the polynomial fit. For the RNO degradation, the measured value and the predicted values by the model equation agreed relatively well. The optimum current, gas flow rate, liquid flow rate and reaction time were obtained for the highest desirability for RNO degradation at 0.21 A, 2.65 L/min, 0.75 L/min and 6.5 min, respectively.

Key words : Dielectric barrier discharge plasma, Box-Behnken design, Response surface methodology, Three-neck nozzle

1. 서론

산업이 다양화되고 고도화되고 있어 폐수 내에 함유되고 있는 물질이 다양해지고 있다. 새로운 화학물질이 합성되어 산업현장에서 사용되고 있는데 이들 물질 중

일부는 분해가 어려운 난분해성 물질에 해당된다. 이들 물질은 수질, 대기 및 토양 등 모든 환경에 축적되고 있어 육상 및 수역의 환경매체에서 서식하고 있는 동, 식물은 물론 인간도 영향을 받고 있다(Lee and Kim, 2010; Kim et al., 2020).

Received 4 March, 2021; Revised 7 April, 2021;

Accepted 16 April, 2021

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea
Phone : +82-53-850-4571
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. 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.

우리나라에서도 환경 규제기준에 오염물질 확대 적용 및 기준의 강화가 추진되고 있고 총량규제도 검토하고 있는데, 새로운 규제기준을 만족하기 위해서는 새로운 환경기술의 개발이 요구되고 있다(Seon et al., 2000). 수질 규제에 대비하기 위한 처리 성능이 우수한 기술 중에서 고급산화 공정이 있다. 고급산화 공정은 오존, 과산화수소, UV를 조합하여 OH 라디칼을 생성시키는 기술, TiO_2 와 UV를 이용하는 광촉매 산화기술, 오존 철염과 과산화수소를 이용하는 Fenton 산화법 등이 있다(Kan et al., 1999; Kim and Park, 2005; Park, 2007; Lee et al., 2018). 최근에는 전자빔을 폐수에 조사하거나, 전기 분해 및 플라즈마 공정 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Park, 2008; Gu et al., 2009; Kim and Park, 2011).

플라즈마는 물질의 제 4 상태로써 이온과 전자와 같은 서로 반대의 전하를 띤 입자들이 섞여 존재한다(Kor. Ins of Sur. Eng., 2007). 플라즈마는 온도와 밀도에 따라 고온, 고밀도 영역의 핵융합 플라즈마, 저온 영역의 응용 플라즈마, 저밀도 영역의 우주 플라즈마 등으로 분류되는데, 환경 분야에서는 주로 저온고밀도 플라즈마가 많이 이용되고 있다(Dendy, 1990; Park et al., 2018).

다양한 종류의 플라즈마 중 유전체장벽 방전 플라즈마(DBD, Dielectric Barrier Discharge)는 대기압 조건에서도 안정적으로 플라즈마가 발생하는데 높은 출력을 얻을 수 있어 황산화물, 질소산화물, 휘발성 유기화합물과 같은 대기오염물질의 처리에도 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Snyder and Anderson, 1998; Cho, 2008). 유전체장벽 방전 플라즈마를 이용하여 여러 종류의 수처리에도 응용한 사례들이 보고되고 있는데, 수표면 또는 수중에서 방전시켜 플라즈마를 발생시키면 다양한 $\bullet O_2$, $\bullet OH$, $\bullet HO_2$, $\bullet H$, $\bullet O$ 와 같은 라디칼과 H_2O_2 와 O_3 등의 산화제들이 발생하여 오염물질과 반응한다(Lukes et al., 2004; Jee et al., 2016) 유전체장벽 방전 플라즈마는 발생 원리가 오존 발생장치와 거의 같아 생성되는 플라즈마 가스의 용존이 오존 가스와 같이 플라즈마 공정의 성능에 영향을 미치는 인자가 된다. 또한 플라즈마 반응에서 발생하는 이온화된 가스는 주로 산기장치를 이용하여 수중에 용해시키는 방법을 사용하는데 플라즈마 반응에 의해 이온화된 가스를 폐수에 주입하는 과정에서 수명이 짧은 일부 라디칼과 산화제들이 소멸되어 오염물질을 분

해에 이용되지 못한다. 따라서 이들 수명이 짧은 산화제들을 수중에 용존되는 양을 증가시키면 플라즈마 반응의 성능을 개선할 수 있다(Reddy et al., 2013; Tichonovas et al., 2013; Ko et al., 2018).

본 연구진은 이전 연구에서 플라즈마 반응기에서 발생하는 플라즈마 가스를 고압펌프를 사용하여 안개 발생용으로 사용하는 3구 노즐로 수중에 미세하게 분사시킬 때 반응기 내의 물을 고압펌프로 순환시키면서 3구 노즐에 플라즈마 가스와 같이 유입시켜 가스와 물을 동시에 3구 노즐에서 분사시킨 결과 기존 산기관을 이용하는 플라즈마 장치보다 플라즈마 가스의 용존율이 향상된 것을 알았다(Park et al., 2014).

본 연구는 플라즈마 가스의 용존을 높이기 위하여 3구 노즐을 이용한 플라즈마 반응기에서 전류, 가스 공급량, 액체 순환 유량 및 운전시간에 대해 플라즈마 반응의 성능을 확인할 수 있는 OH 라디칼 생성능을 확인하였다. OH 라디칼은 생성된 후 소멸속도가 빨라 직접 측정하기 어려우므로 OH 라디칼의 존재를 간접적으로 증명하는 RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline)의 분해로 간접적으로 확인하였다.

플라즈마 가스 중 산화력이 높은 OH 라디칼의 용존율을 높이기 위한 플라즈마 공정의 최적화를 위하여 국소 최적(local optimum)해를 얻을 수도 있는 한 개의 인자의 수준을 변화시키고 나머지 인자의 수준값을 고정시켜 실험을 실시하는 1회 1인자법(one-factor at a time)이 아닌 실험계획법의 실험설계에 따라 설계하고 블록화, 랜덤화 및 반복성의 원리로 등간격 배열에 의한 1회 다인자 (multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 실시하였다(Lim et al., 2008).

본 연구는 실험계획법 중 박스-벤켄법(Box-Behnken)을 적용하여 RNO 분해에 대해 실험을 수행하였다. RNO 분해에 영향을 미치는 인자에 대하여 모형식 구축 및 반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology)을 이용한 분석기법으로 OH 라디칼 생성량을 높일 수 있는 공정의 최적화에 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

플라즈마 반응기 시스템은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이

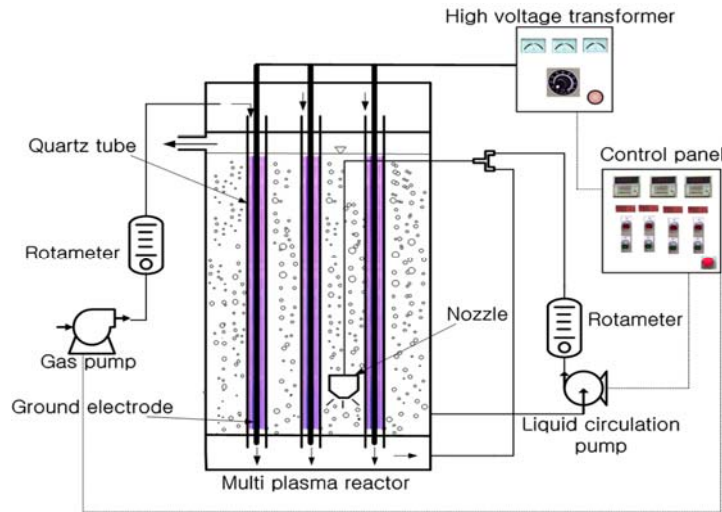


Fig. 1. Schematic diagram of multi-plasma system.

플라즈마 모듈, 3구 노즐과 액체 순환펌프 등으로 이루어진 액체 순환 시스템, 산소 발생장치, 고전압 발생장치 및 계전장치 등으로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 5 L이다. 플라즈마 모듈은 방전 전극, 유전체(석영관)로 이루어져 있다. 방전 전극은 직경이 4 mm 인 티타늄 봉이다. 플라즈마 모듈은 플라즈마 반응기 중앙에 일정한 간격으로 설치되어 있고, 3조를 장착하였다. 플라즈마 모듈과 모듈 사이의 거리는 5 cm이었다. 플라즈마 발생에 사용되는 가스는 산소 발생장치를 이용하여 생성한 산소를 이용하였으며, 산소(순도 90%)는 플라즈마 반응기 상부에서 플라즈마 모듈로 유입된 후 플라즈마 반응을 거쳐 반응기 하부에 있는 방으로 유출된다. 반응기 속의 물은 액체 순환펌프와 로타미터를 거쳐 반응기 하부에서 배출된 플라즈마 가스와 3구 노즐을 통해 혼합되어 플라즈마 반응기로 분사된다.

3구 노즐은 물을 미세하게 분무시켜 안개를 만드는데 이용되는 노즐이다. 고전압 발생장치를 이용하여 0.15 ~ 0.35 A의 전류를 흘려 6 ~ 13 kV의 고전압을 발생시켜 방전 전극에 공급하였다.

RNO 농도는 UV-VIS Spectrophotometer (Spectronic, Genesis 5, USA)를 이용하여 440 nm에서 흡광도를 측정하고 이미 제작한 검량선을 이용하여 농도로 환산한

후 분해율을 계산하였다.

2.2. Box-Behnken법과 반응표면분석

실험계획법에서 반응표면의 추정이 2차 회귀모형(2nd order regression model)으로 적절하다고 판단하는 경우 사용되는 실험계획법 중 환경 분야에는 중심합성계획법과 Box-Behnken법이 많이 이용된다(Park and Kim, 2011).

중심합성계획법은 2차 다항모형의 회귀계수를 추정할 수 있는 효율적인 실험설계법으로 운전 범위를 벗어나는 점에서의 실험도 포함되기 때문에 실험 범위의 변경이 용이한 운전인자 변화에 대한 최적화에 적합한 실험계획법으로 2차 모형의 계수 항들을 효율적인 추정이 가능한 것으로 알려져 있다(Park and Kim, 2011). 반면 Box-Behnken법은 2차 모형 적합을 위한 3수준 요인배치법의 일부 실험조건에서만 실험을 실시하는 실험계획법이다. Box-Behnken법은 설계인자와 같이 물리적인 제약으로 인해 실험인자의 설정 범위 내에서 실험을 행하기 때문에 설계인자 변경 등이 어려운 경우에 많이 사용한다. 또한 인자의 수가 k개인 경우에 3k형 요인배치법보다 실험점의 수가 많지 않으면서도 직교 블록(orthogonal blocking)을 만들기 용이하고, 2차 회귀방정식을 구할 수 있기 때문에 독립변수가 많아 실험점이 많은 실험계획에서 실험점을 줄이는 반응표면분석에서

Table 1. Actual values of the variables for the coded values

Process variable	Actual values for the coded values		
	-1	0	+1
X ₁ , Current (A)	0.15	0.25	0.35
X ₂ , Gas flow rate (L/min)	0.6	0.8	1.0
X ₃ , Liquid flow rate (L/min)	1.0	2.5	4.0
X ₄ , Reaction time (min)	1	4	7

흔히 사용된다(Park, 2008).

본 실험에서는 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 플라즈마 설계 및 운전인자 실험에 대해 행해진 기초연구의 결과를 바탕으로 선정하였다(Park et al., 2014). 독립변수(process variable)로 전류, 가스 유량, 및 액체 순환유량 및 반응시간을, RNO 분해율을 종속변수(response)로 설정하였다(Table 1). 여기서 -1, 0, 1은 실제 변수값을 코드화할 때 사용하는 값이다.

실험한 자료는 Design Expert 7.1.6 소프트웨어로 분석하였다. 모형의 적합도의 질(quality of fit)은 상관관계 계수(correlation coefficient, R²)로 나타내었다. 주어진 실험설계 자료에 의하여 분석이 가능한 다항회귀모형의 적합도를 평가하였다. 모형의 중요도와 적정성을 보여주는 지표로 모형 F-값(Fisher variation ratio), 확률값(probability value, Prob > F)과 적절한 정확도(adequate precision)를 사용하였다. 통계적 중요도는 F-테스트에 의해 검사하였다. Box-Behnken법의 4인자 실험설계에 따라 선정된 27회의 실험계획에 따라 실험을 실시하여 얻은 자료에서 다항회귀 모형의 적합도를 평가하고 ANOVA (analysis of variance)를 실시한 뒤 후보 모형의 오차의 등분산성, 정규성 및 독립성을 표준화 잔차 그림분석을 통하여 검토하였다. 관심영역에서 반응표면의 모양을 확인하기 위하여 모형진단 절차를 통과한 모형에 대해 2차원 등고선 그림과 3차원 반응표면도를 그려 확인하였다(Lim et al, 2008; Kim and Park, 2010).

공정 최적화는 반응표면분석 단계에서 모형에 대해 반응표면(반응변수의 예측치)를 최적화시키는 조건을 관심 영역에서 찾았다. '수치 최적화'를 실시하여 반응변수의 바람직함(desirability) $d(0 \leq d \leq 1)$ 를 최대로 하는 최적조건을 관심영역에서 찾았다. 이후 점 예측(point prediction)을 통하여 최적조건에서의 재현성을 확인하

였다(Design Expert®, 2007).

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응표면분석에 의한 반응모형 추정 및 유의성 검증

전류, 가스 유량, 액체 순환유량 및 반응시간의 4인자에 대해 박스-벤켄법에 의해 실험계획을 실시한 결과 반복실험을 포함하여 총 27회의 실험이 계획되었고 이에 따라 실험을 수행하였다. 실험 후 Design Expert의 'Fit summary' 기능으로 1차, 2차, 다항 모형 중에서 실험결과에 가장 적절한 모형을 구하였다. 5가지 모형 중 Quadratic 모형의 p 값이 0.0014이었으며, 이는 모형의 적절성 판정기준인 0.05에 비해 충분히 작은 것으로 나타나 Design Expert 상에서 Quadratic 모형이 추천되었다.

모형을 좀 더 정밀하게 만들기 위하여 후방소거법에 의하여 설명력이 떨어지는 항(0.25보다 큰 'Prob > F' 값)을 오차항으로 제외한 후 분산분석하여 Table 2에 나타내었다. 변수(X₁; 전류, X₂; 가스 유량, X₃; 액체 순환유량, X₄; 반응시간)에서 X₁·X₂, X₁·X₃, X₁·X₄, X₂·X₃, X₂·X₄ 항이 오차항으로 풀링되었다.

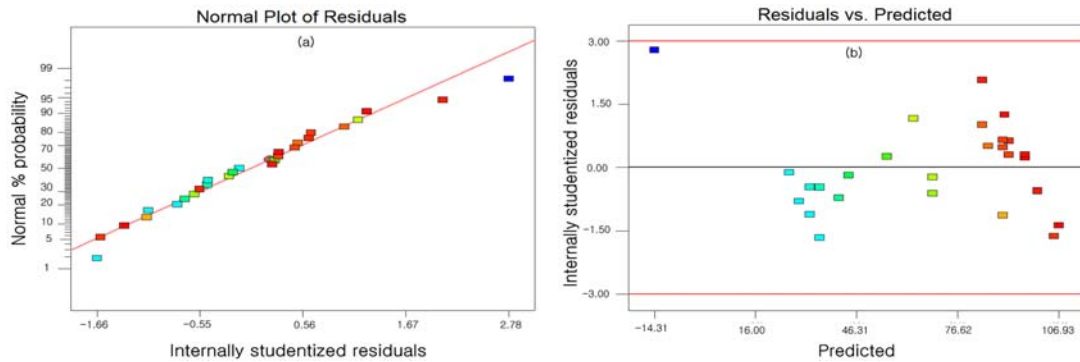
플라즈마 가스 혼합-물 순환식 플라즈마 공정에서 OH 라디칼의 생성을 간접적으로 나타내는 RNO 분해에 대한 인자의 Prob > F 값은 < 0.0001로 유의성이 높은 것으로 나타났다. 오차항을 제외한 후 R² 값은 0.9386으로 모형의 적합도의 질(quality of fit)이 높은 것으로 판단되었다. 또한 '적합성결여'의 p값이 유의성 판정 기준인 0.05보다 높은 0.4424로 오차항을 제외한 회귀 모형이 적합하다고 판단되었다.

3.2. RNO 분해에 대한 잔차분석

선택한 모형이 적절한지 판단하기 위하여 모형에 대해 잔차분석을 수행하여 Fig. 3(a)에 표준화 잔차의 정규

Table 2. ANOVA results of the mathematical model for plasma process

	Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F	
	Model	25831.19	9	2870.13	45.15	< 0.0001	Significant
	Residual	1080.6	17	63.56			
	Lack of fit	999.64	15	66.64	1.65	0.4424	Not significant
Plasma process	Pure error	80.96	2	40.48			
	R ² =0.9598, Adjust R ² =0.9386 Predicted R ² =0.8716 Adequate precision =24.987						

**Fig. 2.** Residual plot of model for error values: (a) normal probability plot of the residuals, (b) scatter plot of the residuals and predicted.

확률 그림을, Fig. 3(b)에 예측값의 산점도를 나타내었다. Fig. 3(a)에서 표준화 잔차의 정규확률 그림에서 오차의 등분산성을 고찰한 결과 정규확률 그림은 오차의 정규성을 가정할 수 있는 직선관계를 따르고 있다. Fig. 3(b)의 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 보면 유사한 환경의 실험점에서 동떨어진 행동을 하는 것으로 알려진 절대값 3.0 이상의 자료점이 존재하지 않는 ± 3.0 이내의 밴드 내에서 무질서하게 위·아래에 퍼진 것으로 나타났다. 밴드 내에서 넓게 퍼진 산점도로 보아 선택한 Quadratic 모형이 적절함을 알 수 있었다.

4가지 인자를 대상으로 RNO 분해율에 대해 후방승거법으로 설명력이 떨어지는 인자를 제거하고 RNO 분해에 대해 산출된 수정 반응 모형에서 실제 변수에 대한 모형식을 식(2)에 나타내었다.

RNO removal efficiency (%) =

$$\begin{aligned}
 & -275.9 + 382.6 \times \text{Current} + 296.7 \times \text{Liquid flow rate} \\
 & + 67.2 \times \text{Gas flow rate} + 30.5 \times \text{Time} - 1.4 \times \text{Gas flow rate} \times \text{Time} \\
 & - 616.8 \times \text{Current}^2 - 185.5 \times \text{Liquid flow rate}^2 - 8.5 \times \text{Gas flow rate}^2 - 2.0 \times \text{Time}^2 \quad (2)
 \end{aligned}$$

식 (2)에 나타난 1차항을 비교해보면 RNO 분해율에 영향을 주는 인자 중 계수가 가장 큰 항은 전류로 나타났고 계수 순으로 배열하면 전류 > 액체 순환유량 > 가스 유량 > 반응시간으로 나타났다. 이는 RNO 분해로 볼 때 플라즈마 반응의 직접적인 운전인자인 전류 다음으로 액체 순환유량이 중요한 것으로 나타나 플라즈마 가스의 용존에 액체의 용존이 중요한 인자라는 것을 알 수 있었다.

27회의 실험에 의해 구한 RNO 제거율 실측값과 모형식에 의해 구한 예측값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 실험값과 예측값이 비교적 일치하는 것으로 판단되었다.

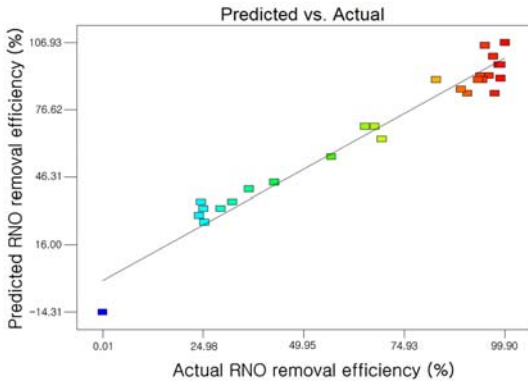
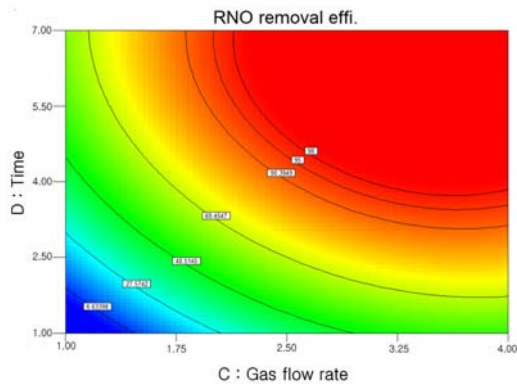


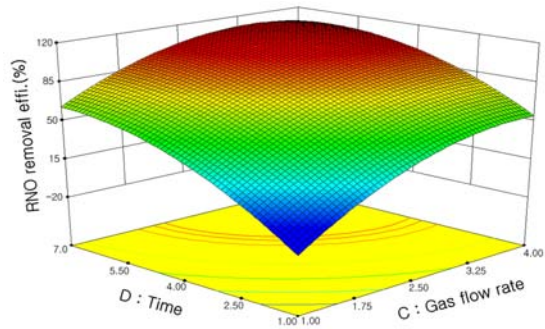
Fig. 3. The actual and predicted plot for RNO removal efficiency.

3.3. RNO 분해에 대한 2차원 등고선도 및 3차원 반응 표면도 및 공정최적화

식(2)에 있는 교호인자인 gas flow rate·time 두 인자의 교호작용 효과를 분석하기 위하여 2차원 (2D) 등고선도(contour)와 3차원 (3D) 반응표면도를 구하여 공정 변수와 RNO 분해율 사이의 상호관계를 평가하였다. Fig. 5 (a)와 (b)에 나타내었듯이 가스 유량과 반응시간이 증가함에 따라 RNO 분해율이 증가하는 것으로 나타났다.



(a) Contour plot



(b) 3D plot

Fig. 4. Contour and response surface plots for RNO degradation: Contour and 3D plot of gas flow rate-time (Fixed condition : liquid circulation rate, 0.8 L/min; Current, 0.25 A).

2차원 등고선도와 3차원 반응표면도는 형태에 따라 ‘최대점’, ‘최소점’, ‘안부점(saddle point)’, 및 ‘능선’ 형태로 나누어진다(Park and Kim, 2011b). Fig. 5 (a)와 (b)에서 알 수 있듯이 보듯이 액체 순환유량, 0.8 L/min; 전류, 0.25 A이 일정할 때 가스 유량과 시간을 변할 때 RNO 분해율을 최대로 얻을 수 있는 정상점인 ‘최대점’이 나타나지 않고, 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도의 모습은 ‘능선’으로 나타났다. ‘능선’의 경우 정상점이 최대점으로 보이지만 실험영역 내에서 시간에 대해 RNO 분해율이 상승하는 ‘상승능선’일 수 있어 최적 조건에 대한 정보를 제공하지 못하고 실험영역 밖에서 확인 실험을 해볼 필요성이 있는 것으로 나타났다.

정확한 값의 예측을 위해서 최적화 단계의 ‘numerical optimization’을 이용하여 전류, 가스 유량, 액체 순환유량 및 반응시간을 실험인자의 범위인 ‘in range’로, 반응 변수인 RNO 분해율은 ‘maximize’로 선택한 뒤 RNO 분해율을 최대로 얻을 수 있는 운전조건인 ‘desirability’ d를 가장 크게 하는 조건(분해율 100%)을 찾은 결과 d가 1인 값은 52개 얻었다. 그 값 중 Design-Expert 소프트웨어가 제 1의 값으로 선택한 조건은 전류 0.21 A, 가스 유량 2.65 L/min, 액체 순환유량 0.75 L/min 및 반응시간 6.5분에서 RNO 분해율은 100%를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.

“numerical optimization”에서 구한 최적 조건에서 추가 실험을 실시하여 반응변수값의 신뢰구간을 구하기

위하여 재현성 확인 단계인 'point prediction'을 실시하였다. 이 'point prediction' 상에서 95% PI인 83.12 (95% PI low) ~ 120.26 (95% PI high) 범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 실시한 결과 RNO 분해율은 각각 98.5%, 93.9%, 95.3%로 나타나 모형의 재현성이 확인되었다.

4. 결론

플라즈마 가스의 용존율을 높여 반응기의 성능을 높이기 위하여 3구 노즐을 이용한 플라즈마 반응기 시스템에서 플라즈마 가스의 용존에 영향을 주는 운전인자인 전류, 가스 유량, 액체 순환유량 및 운전시간에 대해 최적의 반응치(결과)를 도출하고자 박스-벤켄법(Box-Behnken)과 반응표면분석법을 이용한 결과 다음 아래의 결과를 얻었다.

1) RNO 분해에 대해 통계학적 분석에 의해 도출된 모형 예측식은 2차 다항식으로 나타났다. '적합성결여'의 p값이 0.4424로 매우 유의하였고 수정 R^2 값은 0.9386으로 모형이 다항식 적합도(fit)를 잘 만족하는 것으로 나타났다. RNO 제거에 대해 실측치와 모형식에 의한 예측치가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

2) 반응 모델의 잔차분석 결과 정규성(normality), 등분산성(equal variation)을 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

3) 수치적인 최적화를 이용하여 'desirability' d(분해율 100%)를 가장 크게 하는 최적 조건을 찾은 결과 d가 1인 값을 52개 얻었다. 그 값 중 제 1의 값으로 선택된 조건은 전류 0.21 A, 가스 유량 2.65 L/min, 액체 순환유량 0.75 L/min 및 반응시간 6.5분에서 RNO 분해율은 100%를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.

4) 모형의 재현성을 검증하기 위하여 최적 조건에서 실험을 3회 실시한 결과 RNO 분해율은 각각 98.5%, 93.9%, 95.3%로 나타나 95% PI인 83.12% (95% PI low) ~ 120.26% (95% PI high) 범위에 속하여 모형의 재현성이 확인되었다.

감사의 글

이 결과물은 2020년도 대구가톨릭대학교 교내연구비 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- Cho, J. O., 2008, Study on degradation of organic contaminant in wastewater using non-thermal plasma process, Master Dissertation, Cheju National University, Cheju, Korea.
- Dendy, R. O., 1990, Plasma dynamics, 1st ed., Oxford University Press, London, 1-20.
- Design-Expert® Software, 2007, Version 7.1 User's guide, 1-30.
- Gu, J. E., Lee, H. S., Son, G. T., Lee, H. T., Jung, Y. J., Lee, S. W., 2009, Characteristics of phenolic wastewater treatment using electron beam irradiation (EBI), Korean Society on Water Environ.ment-Korean Society of Water and Wastewater 2010 Joint Fall Conference Proceeding, 339-340.
- Jee, S. I., Won, C. H., Lee, H. J., Lee, K. H., Lee, I. H., Kim, H. W., 2016, Effect of pH change on properties of treated water in sewage treatment by nonthermal plasma method, J. Kor. Soc. Environ. Tech., 17, 501-510.
- Kan, E. S., Park, S. B., Koh, C. I., Kang, J. W., Lee, S. J., 1999, The characteristics of different UV Lamps to treat nonbiodegradable materials by H₂O₂/UV process, J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc., 16, 197-203.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2005, Photocatalytic decolorization of dye using immobilized photocatalyst onto sponge, J. Environ. Heth. Sci., 31, 415-422.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2010, Application of the central composite design and response surface methodology to the treatment of dye using electrocoagulation/flotation process, J. Kor. Soc. Water Environ., 26, 35-43.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, A basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment, J. Environ. Sci., 20, 623-630.
- Kim, M. S., Lee, K. M., Lee, C. H., 2020, Advanced oxidation technologies for the treatment of nonbiodegradable industrial wastewater, J. Kor. Soc. Wat. Wastewat., 34, 445-462.
- Ko, E. H., Yoo, H. S., Jung, Y. A., Park, D. W., Kim, D. W., Choi, J. S., 2018, Treatment of waste solution of waste refrigerant decomposition process using atmospheric pressure plasma, Appl. Chem. Eng., 29, 479-483.
- Lee, B. C., Kim, O. S., 2010, Analysis research of paper and patent on efficient and optimum treatment of recalcitrant materials, Korean Society of Water and Wastewater ·

- Korean Society on Water Environment, 2010 Joint Fall Conference Proceeding, 333-334.
- Lee, S. H., Choi, J. W., Lee, H. S., 2018, A study on the formation of OH radical by metal-supported catalyst in ozone-catalytic oxidation process, *Appl. Chem. Eng.*, 29, 432-439.
- Lim, Y. B., Park, S. H., Ahn, B. J., Kim, Y. I., 2008, 1st ed., Practical experimental design-desigh expert 7 & Minitap application, Free Academy, Kyunggido, 385-395.
- Lukes, P., Appleton, A. T., Locke, B. R., 2004, Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 40, 60-67.
- Park, R. M., Lee, J. C., Lee, D. G., Lee, I. H., Kim, H. W., 2018, SCO/SCR-based nitrogen removal by iron in non-thermal plasma treatment of slaughterhouse wastewater, 2018 Korea Society of Waste Management Fall Conference Proceeding, 107.
- Park, Y. S., 2007, Decolorization of Rhodamine B by photo-Fenton oxidation, *J. Kor. Soc. Water Qual.*, 23, 274-280.
- Park, Y. S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode, *J. Environ. Sci. Intl.*, 17, 547-553.
- Park, Y. S., Jung, C., Kim, D. S., 2014, Improved solubility of plasma gas in plasma reactors using three-neck nozzle, *Kor. Environ. Sci. Soc.*, 2014 Regular Conference Proceeding, 23, 328.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2011, Optimization of electro-UV-ultrasonic complex process for *E. coli* disinfection using Box-Behnken experiment, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 33, 149-156.
- Reddy, P. M. K., Raju, B. R., Karuppiah, J., Reddy, E. L., Subrahmanyam, C., 2013, Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor, *Chem. Eng. J.*, 217, 41.
- Seon, Y. H., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y., 2000, A continuous wet oxidation process for treating refractive wastes with hydrogen peroxide, *J. Kor. Soc. Water Qual.*, 16, 661-670.
- Snyder, H. R., Anderson, G. K., 1998, Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier decomposition of chlorobenzene, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26, 1695-1699.
- The Korean Institutes of Surface Engineering, 2007, An putline of plasma technology and its industrial application, *Trends in Met. & Mat. Eng.*, 20, 4-19.
- Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Martuzevicius, D., 2013, Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, 229, 9.

• Professor. Dong-Seog Kim
Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu
kimds@cu.ac.kr

• Professor. Young-Seek Park
Division of Liberal Studies, Daegu University
ysparkk@daegu.ac.kr