



고전압 펄스의 수중인가 조건이 하이드록실 라디칼 생성에 미치는 영향

Effect of operating conditions of high voltage impulse on generation of hydroxyl radical

조승연¹·장인성^{2*}

Seung-Yeon Cho¹·In-Soung Chang^{2*}

¹호서대학교 나노바이오테크놀로지학과, ²호서대학교 환경공학과

¹Department of Nanobionics, Hoseo University

²Department of Environmental Engineering, Hoseo University

ABSTRACT

Recently, applications of high voltage impulse (hereafter HVI) technique to desalting, sludge solubilization and disinfection have gained great attention. However, information on how the operating condition of HVI changes the water qualities, particularly production of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) is not sufficient yet. The aim of this study is to investigate the effect of operating conditions of the HVI on the generation of hydroxyl radical. Indirect quantification of hydroxyl radical using RNO which react with hydroxyl radical was used. The higher HVI voltage applied up to 15 kV, the more RNO decreased. However, 5 kV was not enough to produce hydroxyl radical, indicating there might be an critical voltage triggering hydroxyl radical generation. The concentration of RNO under the condition of high conductivity decreased more than those of the low conductivities. Moreover, the higher the air supplies to the HVI reactor, the greater RNO decreased. The conditions with high conductivity and/or air supply might encourage the corona discharge on the electrode surfaces, which can produce the hydroxyl radical more easily. The pH and conductivity of the sample water changed little during the course of HVI induction.

Key words: Hydroxyl radical, RNO, High Voltage Impulse, Electric field

주제어: 하이드록실 라디칼, RNO, 고전압 펄스, 전계

1. 서론

고전압 펄스 (High Voltage Impulse, 이하 HVI) 공정은 3 - 80 kV의 고전압을 ns - μs 범위의 짧은 펄스 형태의 전기장으로 수중에 방전시키는 기술이다. HVI 기술은 전통적으로 식품산업의 비열살균 공정 (Javier et al., 2006)에 사용되어 왔으며, 슬러지 가용화 (Cho and Chang, 2017) 및 탄산칼슘 스케일 형성을 저감하

는 대체 탈염기술의 일환으로도 연구되고 있다 (Cho et al., 2017; Kim et al., 2017; Yang et al., 2009). HVI와 본질적으로 유사한 메커니즘을 가지고 있는 코로나 또는 플라즈마 방전기술을 활용한 수 처리 연구들도 지속적으로 보고되고 있다 (Fathi et al., 2006; Lee et al., 2012; Tijing et al., 2011; Tochikubo et al., 2006).

고전압 펄스에 의해 수중 또는 수 표면에서 방전이 일어나면 하이드록실 라디칼 ($\cdot\text{OH}$) 뿐 아니라 superoxide (O_2^-), O_3 , H_2O_2 등의 활성산소종 (ROSs, Reactive Oxygen Species)이 발생할 수 있다. 생성된 ROSs는 산화제 역할을

Received 22 October 2017, revised 2 December 2017, accepted 5 December 2017

*Corresponding author: In-Soung Chang (E-mail: cis@hoseo.edu)

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

하며 물의 소독뿐 아니라 유기물 제거에도 활용할 수 있다 (Malik et al., 2001; Sunka et al., 1999). ROSs 중 하이드록실 라디칼은 다른 산화제와 비교했을 때 높은 산화전위 (2.8V)를 가지고 있기 때문에 유기물질과의 반응성이 매우 뛰어나다. 그러나 하이드록실 라디칼은 수명이 매우 짧아 생성량을 직접 측정하기 어려워서 간접적인 측정 방법을 사용하고 있다. 예를 들면, N,N-dimethyl-4-nitrosoaniline 또는 4-CBA (4-chlorobenzoic acid)와 하이드록실 라디칼이 반응 후 잔존 농도를 측정하는 형태의 간접적인 정량법을 이용한다 (Kim and Park, 2013). 또한 하이드록실 라디칼과 4-hydroxybenzoate와 반응하여 생성된 3,4-dihydroxybenzoic acid를 액체크로마토그래프를 통해 측정할 수 있는 것으로 보고되고 있다 (Bian et al., 2009).

본 연구에서는 HVI 기술을 탈염이나 소독과 같은 수 처리 목적의 단위공정으로 활용할 목적으로 HVI의 방전으로 인해 발생하는 수질 변화에 관한 연구를 수행하고자 하였다. 즉, HVI를 수중에 인가하였을 때 발생하는 물리·화학적 수질 변화를 관찰하여 HVI를 활용한 공정의 운용에 필요한 기본적인 정보를 제공하고자 하였다. 특히 산화력이 뛰어난 하이드록실 라디칼의 생성 여부에 연구의 주안점을 두었다. 이런 목표를 달성하기 위하여 HVI에 인가되는 전압의 세기, 시료의 전기전도도 및 공기주입이 하이드록실 라디칼 생성에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 HVI 시스템

본 연구에 사용된 HVI 장치는 전력 4.5 kW, 최대인가전압 30 kV, 펄스길이 4 - 40 μ s, 주파수 100-300 Hz로 조절 가능하도록 제작하였다. 연구에 사용된 HVI의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 입력 교류전원은 변압기 (transformer)에서 승압되어 반도체 스위치로 구동되는 펄스발생기 (pulse generator)를 통해 펄스가 만들어진다. 생성된 펄스를 HVI 반응기 내부에 위치하는 전극에 연결하는 구조로 구성되어 있다. 오실로스코프 (104xi-A, Teledyne LeCroy Inc., USA)에 전압프로브 (PVM-6 1000:1, North star, USA)와 전류프로브 (CP150, LeCroy current probe, Teledyne LeCroy Inc., USA)를 연결하여 발생된 전압과 전류를 관찰할 수 있게 하였다.

HVI 장치에서 발생한 펄스를 시료에 인가하기 위해 HVI 반응기를 제작하였다. 반응기는 내부 관찰이 가능한 아크릴 재질로 제작되었으며, 직경 150 mm, 높이 250 mm, 최대용량 3L를 수용할 수 있게 제작되었다 (Fig. 2). 반응기 내부의 전극은 직경 70 mm인 스테인리스 (SUS 304) 원판을 사용하였다. 전극 간 전류가 흐르는 것을 방지하기 위하여 전극 표면을 테프론의 일종인 ETFE (Ethylene과 tetrafluoroethylene의 공중합체)로 코팅하였다. 전극의 운용 형태는 판 대 판 (plate-to-plate) 형식이며 전극 사이의 간격을 10 - 30 mm로 조절할 수 있도록 설계하였고 본 연구에서는 10 mm로 고정하여 운용하였다.

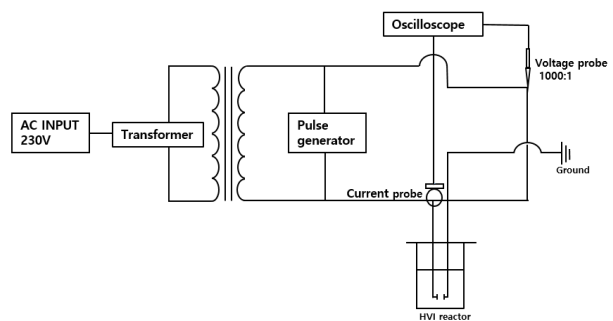


Fig. 1. Schematic diagram of the HVI system.

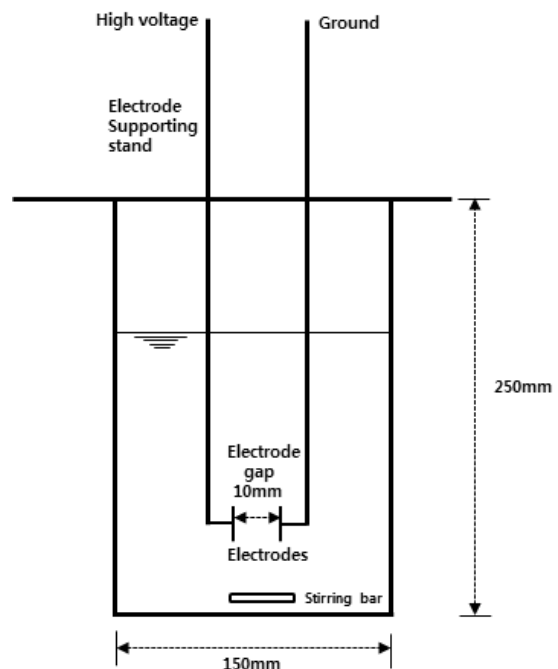


Fig. 2. Schematic of the HVI reactor.



Table 1. Specification of the HVI system and selected operating condition

Parameter	Unit	Specification	Selected operating condition
Voltage	kV	0 ~ 30	5, 10, 15 kV
Pulse width	μs	4 ~ 40	4
Pulse frequency	Hz	100 ~ 300	100
Gap between electrodes	mm	0 ~ 60	10

본 연구에서 사용된 HVI 시스템의 사양 및 운전조건을 Table 1에 요약하였다. 인가된 전압 세기는 5, 10, 15 kV로 변화시켰으며, 펄스의 길이는 4 μs, 주파수는 100 Hz로 고정하였다.

2.2 시료 및 분석

본 연구에서는 하이드록실 라디칼 분석을 위해 N,N-dimethyl-4-nitrosoaniline (이하 RNO)를 이용한 간접 측정법을 채택하였다. Fig. 3에 RNO와 하이드록실 라디칼의 화학반응을 나타내었다. RNO는 하이드록실 라디칼과 반응하여 좀 더 안정한 라디칼인 RNO•OH로 변화한다. RNO가 하이드록실 라디칼과 반응하면 표백효과에 의해 시각적으로 쉽게 확인 (초록색에서 → 흰색으로)이 가능하고 분광광도계로 440 nm에서 흡광도를 측정하면 농도를 분석할 수 있다 (Li, et al. 2009).

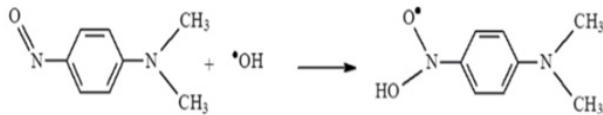


Fig. 3. The oxidation of p-nitrosodimethylaniline (RNO) by the hydroxyl radical producing more stable radical called RNO•OH (Pipi et al., 2017).

초기농도 20 mg/L가 되도록 RNO를 조제한 후, HVI를 인가하면서 농도변화를 관찰하였다. 즉, 일정시간마다 샘플을 채취하여 분광광도계 (1800, UV-VIS spectrophotometer Shimadzu Inc., Japan)를 사용하여 440 nm 에서 RNO의 흡광도를 측정하였다.

2.3 HVI 운전 조건

다양한 운전 조건에서의 하이드록실 라디칼 생성을 알아보기 위해 HVI의 운전 조건을 변화시켰다 (Table 2).

HVI 운전조건 중 가장 중요한 인자인 인가전압을 5, 10, 15 kV로 변화시켰다.

Table 2. Experimental conditions of the HVI induction under different voltage, conductivity and air supplies

Electric field (kV/cm)	Conductivity (μS/cm)	Air supply (L/min)
5	258	0.7
	261	0.3
	264	0
	18	0.7
	7	0.3
	2	0
10	263	0.7
	274	0.3
	224	0
	21	0.7
	4	0.3
	4	0
15	150	0.7
	147	0.3
	148	0
	48	0.7
	21	0.3
	5	0

HVI에서 인가된 전압과 시료의 전기전도도가 높을 경우, 전극 표면에 코로나 (corona)가 발생한다. 코로나는 전극 사이의 전계 균일성을 잃게 되면 전계가 큰 부분에서 일어나는 발광 현상이다. 본 연구에서는 코로나 발생이 하이드록실 라디칼 생성에 미치는 영향을 파악하기 위해 코로나 생성이 유리한 조건을 인위적으로 조성하였다. 즉, 시료에 CaCl₂를 첨가하여 전기전도도를 조절해가며 HVI 인가 실험을 진행하였다. 또한 공기압축기를 이용하여 반응기에 공기를 주입하여 산소에 의한 활성종 생성이 유리한 조건을 조성하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HVI 펄스 파형의 확인

HVI 인가전압을 5, 10, 15, 20 kV로 증가시키며 발생한 펄스의 전압과 전류파형을 캡처하여 Fig. 4에 나타내었다. 전압을 20 kV까지 증가시켜도 전압과 전류파형이

pp. 481-490
pp. 491-499
pp. 501-510
pp. 511-519
pp. 521-527
pp. 529-537
pp. 539-549
pp. 551-566
pp. 567-575
pp. 577-586
pp. 587-597
pp. 599-609
pp. 611-618
pp. 619-628

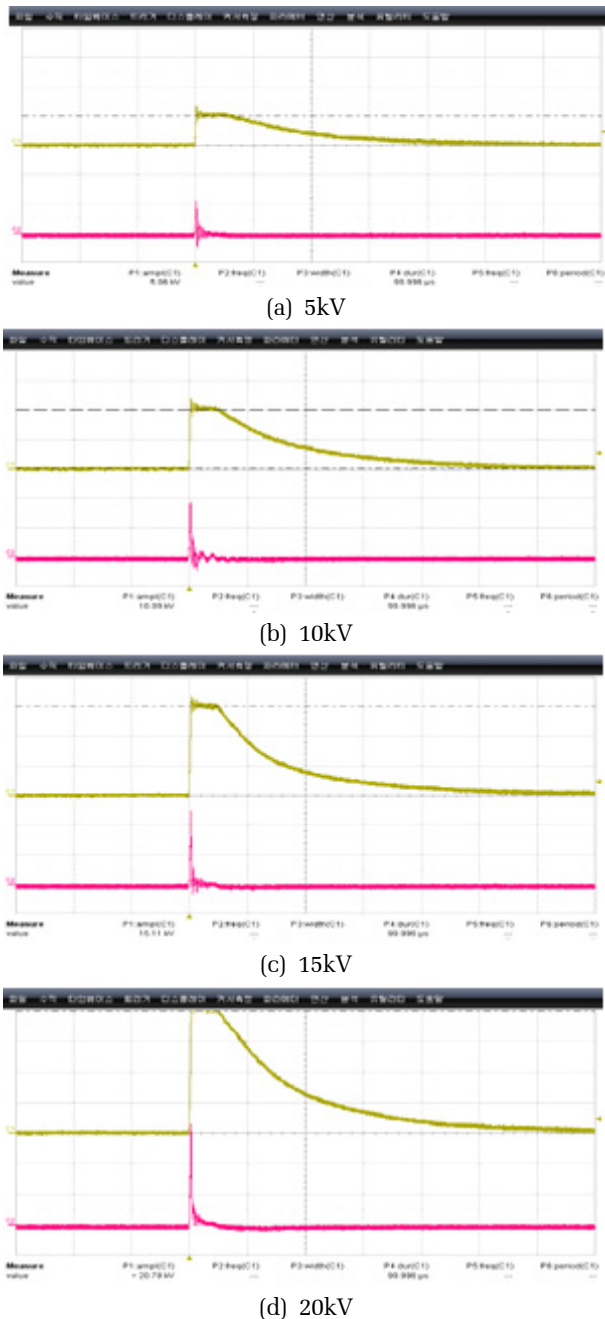


Fig. 4. Captured images of the voltage and current waveforms, (a) 5kV, (b) 10kV, (c) 15kV, (d) 20kV.

안정적으로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. 고전압 펄스는 대표적으로 지수감소형파 (exponential decay wave)와 구형파 (square wave)로 구분되는데, 본 연구에서 사용된 펄스는 구형파이다. 전압은 고전압 펄스로 인해 빠르게 상승하여 피크 값에 도달한다. 일정 시간 동안 구형파의 형태로 유지된 후, 점차 감소하여

0에 가까워진다. 전류는 전압이 인가됨과 동시에 서지 전류 (surge current) 영향으로 순간적으로 상승 후 바로 0이 된다. 전극 코팅의 효과로 전류가 흐르지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉 20 kV 정도의 인가전압에서도 안정적인 펄스 발생이 가능함을 확인하였다.

3.2 HVI 인가시간과 인가전압 크기에 따른 RNO 농도 변화

HVI 반응기 내 인가전압을 5, 10, 15 kV로 변화시켜가며, 각 전압 하에서 5시간 동안 HVI를 인가한 후 RNO 농도 변화를 시간에 따라 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. HVI 인가로 인해 생성된 하이드록실 라디칼과 시료 중의 RNO가 반응하여 RNO 농도는 감소된다. 따라서 RNO의 초기농도에 대비한 임의시간의 농도 즉, C_t/C_0 를 % 단위로 표시하였다.

5 kV의 인가전압이 가해진 경우는 인가시간이 5시간이 경과하여도 거의 감소하지 않았지만, 10 kV와 15 kV일 경우에는 각각 초기농도의 7%와 10%까지 감소하였다. 즉, RNO가 유의할만한 수준으로 감소한 것은 5 kV의 인가전압 하에서는 하이드록실 라디칼이 생성될 만큼의 충분한 에너지가 전달되지 않은 것으로 판단된다. 반면 인가전압이 10 kV와 15 kV일 경우에는 인가시간이 증가할수록 RNO 농도가 더욱 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 인가시간이 4시간이 지난 후에는 더 이상 RNO 농도 감소가 관찰되지 않았다. 이상의 결과를 통해 HVI의 인가시간이

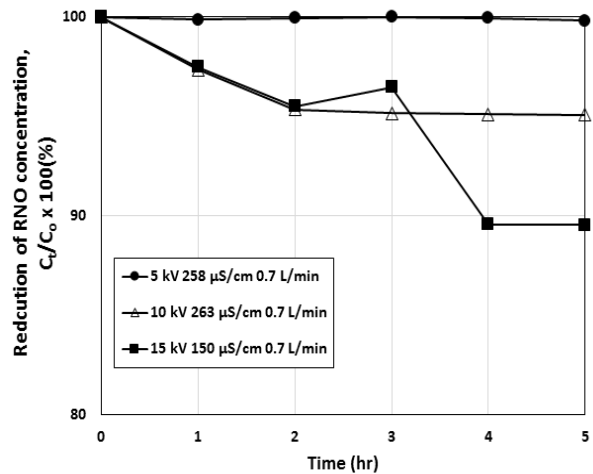


Fig. 5. Plot of the normalized concentration of RNO (C_t/C_0) vs. time as a function of the applied voltage.



하이드록실 라디칼을 생성시키는데 영향을 미치는 중요한 운전변수임에는 틀림없지만, 임계점 이상의 전압이 인가되어야만 충분한 하이드록실 라디칼이 생성됨을 확인할 수 있었다.

3.3 다양한 운전조건 하에서의 RNO 농도변화

Table 2와 같은 다양한 운전조건 하에서 일련의 HVI 인가 실험을 수행하였다. 즉, 반응기 내 인가전압 (5, 10, 15 kV), 시료의 초기 전기전도도 (low and high) 및 공기공급량 (0, 0.3, 0.7 L/min)을 변화시켜가며 RNO의 농도변화를 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림의 y축은 RNO의 초기농도 대비 감소한 비율, $(C_0 - C_t)/C_0$ 을 %로 표시하였다. 즉, 감소율 (reduction)로 표현하였다. HVI의 인가시간은 5시간으로 모두 동일하였다.

시료의 전기전도도와 공기공급량이 다른 모든 조건 하에서 인가전압이 5, 10, 15 kV로 증가할수록 RNO 농도는 각각 0-5 %, 1-7 %, 2-10 % 정도로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 전기전도도나 공기공급량이 다른 경우에도 인가전압의 세기가 증가할수록 RNO 농도 감소율이 증가하고 있다. 인가전압이 증가하면 반응기 내 전계 (electric fields)의 세기가 커지고 코로나 발생에 의한 하이드록실 라디칼 생성가능성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 결국 전기전도도나 공기공급량이 다른 경우에도 인가전압의 세기가 하이드록실 라디칼 생성에 가장 결정적인 인자로 작용하고 있는 것으로 사료된다. Lee et al., (2012)의 연구에 따르면 인가전압이 증가함에 따라 전계강도 및 방전 에너지가 증가하여 강한 방전이 생성되므로 높은 에너지를 가진 전자가 생성되고 하이드록실 라디칼을 포함한 화학적 활성종들의 생성이 증가하여 메틸오렌지 제거율이 증가한다고 보고하였다.

시료에 $CaCl_2$ 를 첨가하여 전기 전도도가 높은 경우 (147-274 $\mu S/cm$)와 낮은 경우 (2-48 $\mu S/cm$)에서의 RNO 농도변화를 Fig. 7에 제시하였다. 인가전압이나 공기공급량은 동일하지만 전도도가 높은 경우에 RNO 농도는 낮은 경우보다 항상 더 많이 감소하였다. 특히 인가전압이 10 kV, 15 kV이고 전도도가 높은 경우에서는 전극 표면에서 코로나가 발생하고 있음을 육안으로 확인할 수 있었다 (Fig. 8). 코로나는 전계의 균일성을 잃어 생성된 것으로 전극 표면에서 방전현상이

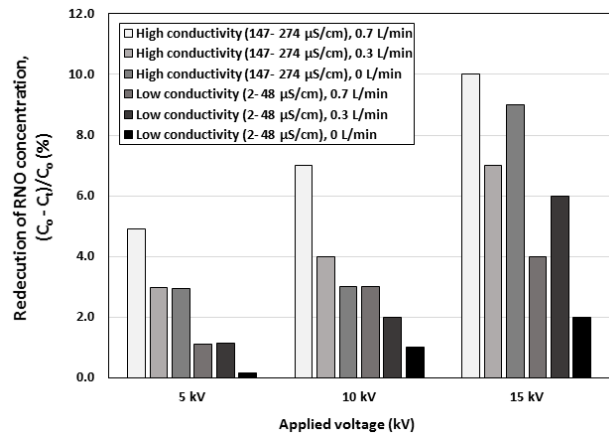


Fig. 6. Reduction of the RNO concentration (%) as a function of the applied voltages under different conditions of sample conductivity and air supplies.

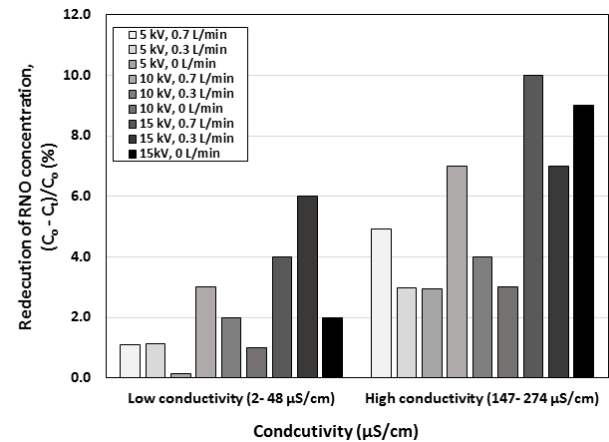


Fig. 7. Comparison of the reduction of RNO concentration (%) between low and high conductivity conditions.

일어나는 것을 일컫는다. 시료의 전도도가 낮은 경우에는 방전이 일어나기 어렵기 때문에 하이드록실 라디칼 생성반응이 원활하지 않을 수 있으나, 전도도가 높은 경우에는 강한 방전이 일어날 수 있는 용이한 조건이기 때문에 하이드록실 라디칼 생성이 증가되는 것으로 판단된다. 따라서 전기전도도가 높은 경우 코로나 발생으로 인하여 하이드록실 라디칼 생성량이 증가하는 것으로 이해할 수 있다.

용액의 전기전도도는 라디칼 생성에 영향을 미치는 것으로 알려졌다. 일반적으로 전기전도도의 증가는 하이드록실 라디칼 발생량을 증가 (Chung et al., 2010) 시키지만 어느 한계점 이상의 전도도 증가는 오히려 라디칼 생성이 감소한다는 보고 (Sun et al., 1997) 도 있다. 본 연구에서는

- pp. 481-490
- pp. 491-499
- pp. 501-510
- pp. 511-519
- pp. 521-527
- pp. 529-537
- pp. 539-549
- pp. 551-566
- pp. 567-575
- pp. 577-586
- pp. 587-597
- pp. 599-609
- pp. 611-618
- pp. 619-628

전기전도도가 높은 경우 코로나 발생이 증가하였고 결국 RNO도 더욱 감소됨을 확인할 수 있었다.

반응기 내 공기주입량을 0, 0.3, 0.7 L/min로 변화시켜가며 관찰한 RNO 농도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 공기주입량이 많아질수록 공급되는 산소의 영향으로 인해 하이드록실 라디칼이 보다 많이 생성될 것으로 예상하였으며 이는 RNO 농도 감소에 영향을 미칠 것으로 판단하였다. 그림에서 보듯이 공기주입량이 증가할수록 공급되는 공기 중 산소의 영향으로 RNO 농도는 보다 많이 감소하였다. 이전에서 언급한 바와 동일하게 전압의 세기가 증가할수록 RNO 농도가 더욱 감소하였고, 각 전압 하에서 공기 주입량을 증가시키면 RNO 농도는 더욱 크게 감소함을 확인하였다.



Fig. 8. Photograph of the corona discharge observed on the electrode surfaces.

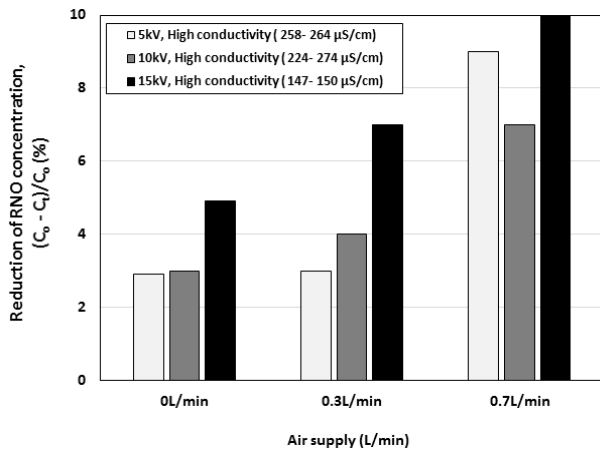


Fig. 9. Effect of air supply into the reactor on the reduction of the RNO concentration.

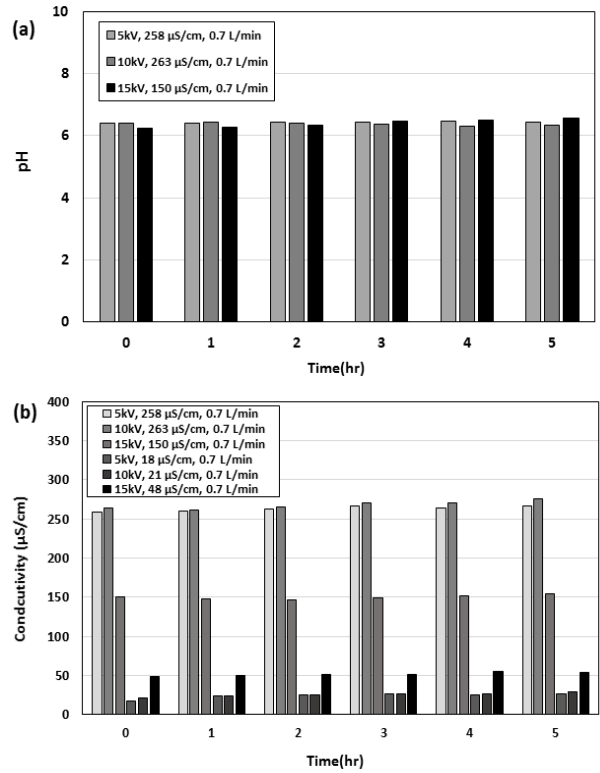


Fig. 10. Variation of (a) pH and (b) electric conductivity along with HVI induction time under different conditions of applied voltage and air supply.

산소가 주입되면 전극 주위의 뾰족한 부분에 버블이 생성되며 버블은 전자의 가속력을 증가시켜 라디칼 형성에 용이한 조건을 만드는 것으로 알려져 있다 (Lei et al., 2008). 이들의 연구에서는 산소 주입량이 증가하면 라디칼 생성을 촉진시켜서 4-Chlorophenol의 제거율을 증가시키는 것으로 나타났다. 산소 주입이 직접적으로 라디칼 생성에 영향을 미치는 메커니즘에 관한 정보는 미흡한 편이지만 본 연구에서는 산소주입이 라디칼 생성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3.4 pH 및 전기전도도 변화

HVI 인가전압을 5, 10, 15 kV로 변화시키며 시간에 따른 pH 및 전기전도도 변화를 관찰하여 Fig. 10에 나타내었다. 인가전압의 세기가 증가하거나 인가시간이 증가하여도 시료의 pH는 거의 변화가 없었다. Fig. 10은 공기 공급량을 0.7 L/min으로 고정한 결과이지만 다른 공기공급량에서도 pH는 거의 변화가 없었다.



높은 전기전도도 (147-274 $\mu\text{S}/\text{cm}$)와 낮은 전기전도도 (18-48 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 조건 하에서도 시간에 따른 전기전도도 변화는 거의 없었다. 전압의 세기나 공기공급량의 변화에도 전기전도도는 유의할만한 수준의 변화를 보이지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVI를 수중 인가하였을 때 발생하는 수질변화에 관한 연구를 수행하였다. 특히 HVI 수중인가로 인해 발생할 것으로 예상되는 하이드록실 라디칼 생성 연구에 주안점을 두었다. HVI에 인가되는 전압의 세기, 전기전도도와 공기주입량을 운전변수로 하여 하이드록실 라디칼과 반응하는 RNO 농도를 관찰하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) HVI 인가전압이 5 kV인 경우에는 5시간이 경과하여도 RNO의 농도가 거의 감소하지 않았으나 인가전압을 10, 15 kV로 증가시키면 RNO의 농도가 각각 7%, 10%까지 감소하였다. 즉 충분한 하이드록실 라디칼을 생성시키기 위해서는 임계점 이상의 인가전압이 필요함을 시사하고 있다. 인가전압이 10 kV 이상인 경우에는 인가시간이 증가할수록 RNO의 농도 감소폭이 증가하였지만 4시간이 지난 후에는 RNO 농도가 더 이상 감소하지 않았다. 즉 인가전압과 인가시간이 하이드록실 라디칼의 생성에 중요한 운전변수임에는 틀림없지만 각각 임계점이 있는 것으로 추정된다.

2) 시료의 전기전도도와 공기공급량이 증가할수록 RNO 농도가 더욱 크게 감소하였다. 전기전도도가 증가하면 전극 표면에서 코로나가 발생하여 하이드록실 라디칼 생성이 용이해지는 것으로 판단된다. 공기 주입량이 증가하면 공급되는 산소의 영향으로 하이드록실 라디칼이 생성될 수 있는 조건이 용이해지기 때문인 것으로 추정된다. 결국 시료의 전기전도도와 공기 주입량이 하이드록실 라디칼 생성에 중요한 운전 변수임을 확인하였다.

3) HVI 인가전압과 공기공급량 등 중요한 운전변수의 변화에도 시료의 pH와 전기전도도는 변화하지 않았다. 특히 가장 중요한 운전변수인 인가전압이 증가하여도 pH와 전기전도도 변화는 거의 없었다.

사 사

본 연구는 한국연구재단 이공분야 기초연구사업 (NRF-2016R1D1A1B03930377)의 지원에 의해 수행된 연구로써 관계부처에 감사드립니다.

References

- Bian, W., Ying, X., Shi, J (2009). Enhanced degradation of p-chlorophenol in a novel pulsed high voltage discharge reactor, *J. Hazard. Mater.*, 162, 906-912.
- Cho, S. Y., Chang, I, S (2017). Solubilization of wasted sludge using high voltage impulse technique, *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, 31(3), 257-262.
- Chung, J., Moon, J., Park, E (2010). Effects of operating parameters on phenol degradation by pulsed corona discharge in aqueous solutions, *J. Kor. Soc. of Environmental Engineers*, 32(1), 1247-1254.
- Fathi, A., Mohamed, T., Claude, G., Maurim, G., Mohamed, B, A (2006). Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate, *Water Res.*, 40, 1941-1950.
- Kim, D. S., Park, Y. S (2013). Development of multi dielectric barrier discharge plasma reactor for water treatment, *J. of Kor. Environ. Sci.*, 22(3), 863-871.
- Lee, H. D., Kim, J. O., Kim, H. K., Chung, J. W (2012). Degradation of methyl orange by pulsed corona discharges in aqueous solution, *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, 26(1), 69-76.
- Lei, L., Zhang, Y., Zhang, X., Shen, Y (2008). Using a novel pulsed high-voltage gas-liquid hybrid discharge continuous reactor for removal of organic pollutant in oxygen atomsphere, *J. Electrostatics.*, 66, 16-24.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂ - Pt and Ti/IrO₂ - Pt, *J. Hazard. Mater.*, 162, 455-462.
- Muhammad, A. M., Abdul, G., and Salman, A. M (2001). Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 10, 82-91.
- Pipi, A., Byzinski, G., Ruotolo, L (2017). Photocatalytic activity and RNO dye degradation of nitrogen-doped TiO₂ prepared by ionothermal synthesis, *Materials Res.*, 20(3), 628-638
- Raso, P. J., Heinz, V (2006). *Pulsed electric fields technology for the food industry : Fundamentals and Applications*, Springer, USA, pp.9.

pp. 481-490

pp. 491-499

pp. 501-510

pp. 511-519

pp. 521-527

pp. 529-537

pp. 539-549

pp. 551-566

pp. 567-575

pp. 577-586

pp. 587-597

pp. 599-609

pp. 611-618

pp. 619-628

- Sun, B., Sato, M., Clemens, J.S. (1997) Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, *J. Electrostatics*, 39, 189-202.
- Sunka, P., Babicky, V., Clupek, M., Luckes, P (1999). Generation of chemically active species by electrical discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8, 258 - 265.
- Tijing, L. D., Lee, D. H., Kim, D. W., Cho, Y. I., Kim, C. S (2011). Effect of high-frequency electric fields on calcium carbonate scaling, *Desalination.*, 279, 47-53.
- Tochikubo, F., Furuta Y., Uchida, S., Watanabe T (2006). Study of wastewater treatment by OH radicals using DC pulsed corona discharge over water, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(4A), 2743-2748.
- Yang Y., Gutsol A., Friedman A., Cho Y (2009) Removal of CaCO₃ scales on a filter membrane using plasma discharge in water, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 52, 4901-4906.