

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

SAMOVOLNÝ ROZPAD OZÓNU ROZPUŠTĚNÉHO VE VODĚ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

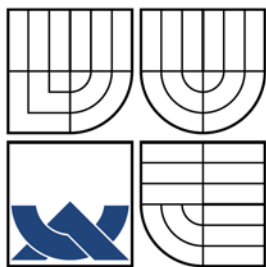
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

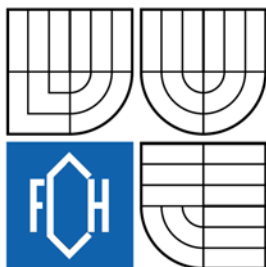
AUTHOR

ADAM FENDRYCH

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

SAMOVLNÝ ROZPAD OZÓNU ROZPUŠTĚNÉHO VE VODĚ

SPONTANEOUS DECAY OF OZONE DISSOLVED IN WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

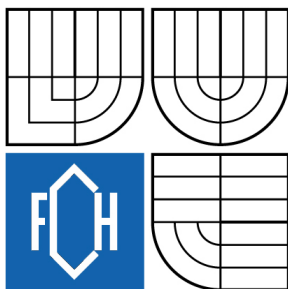
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ADAM FENDRYCH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0224/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Fendrych Adam

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)

Vedoucí bakalářské práce

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Samovolný rozpad ozónu rozpuštěného ve vodě

Zadání bakalářské práce:

V souvislosti s technologií vody zpracovat literární rešerši k problematice rozpouštění ozónu ve vodě, jeho samovolného rozpadu ve vodném roztoku a problematice analytického sledování těchto procesů.

Zvláštní pozornost věnovat ovlivnění výše uvedených procesů chemismem vody (zejména hodnotou pH a obsahem hydrogenuhličitanů), volbou plynu pro přípravu ozónu a provozními parametry generátoru ozónu a zařízení pro směšování ozónu s vodou.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Adam Fendrych
student(ka)

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této práci jsou shromážděny odborné informace týkající se problematiky rozpouštění ozonu ve vodě, jeho samovolnému rozpadu ve vodném roztoku a problematice analytického sledování těchto procesů. Zvláštní pozornost je věnována ovlivnění výše uvedených procesů vlastnostmi vody (zejména hodnotou pH a obsahem hydrogenuhličitanů), volbou plynu pro přípravu ozonu, parametry generátoru ozonu a zařízení pro směšování ozonu s vodou.

ABSTRACT

In this paper there are scientific information collected on ozone dissolution in water, its spontaneous decay in water solution and problems with analytical monitoring of these processes. Particular attention is given to impact of water properties (particularly pH value and bicarbonate concentration) on upper mentioned processes, feed gas selection, ozone generator parameters and ozone/water contacting systems.

KLÍČOVÁ SLOVA

samovolný rozpad ozónu rozpuštěného ve vodě, analýza ozónu a produktů jeho rozpadu

KEY WORDS

spontaneous decomposition of ozone dissolved in water, analysis of ozone and products of its decomposition

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

FENDRYCH, A. *Samovolný rozpad ozónu rozpuštěného ve vodě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 62 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	PROBLEMATIKA SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZONU VE VODĚ	7
2.1	HISTORIE	7
2.2	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI OZONU	7
2.3	APLIKACE OZONU V ÚPRAVĚ VODY	11
2.3.1	CT faktor	13
2.3.2	Oxidace a dezinfekce ozonem	14
2.3.3	Oxidace manganu a železa	16
2.3.4	Vedlejší produkty ozonizace	16
2.3.5	Ozonizační stanice v ČR a na Slovensku	19
3	PŘÍPRAVA OZONU	20
3.1	KORÓNOVÝ PROCES	20
3.2	FOTOCHEMICKÝ PROCES	25
3.3	ELEKTROCHEMICKÝ PROCES	25
3.4	ELEKTROLYTICKÉ OZONIZÁTORY	25
3.5	VOLBA PLYNU PRO PŘÍPRAVU OZONU	26
3.5.1	Vzduchem plněné systémy	26
3.5.2	Kyslíkem plněné systémy	28
3.6	SMĚŠOVÁNÍ OZONU S VODOU	29
3.6.1	Přestup ozonu do vody bez chemické reakce	29
3.6.2	Absorpce s chemickou reakcí	30
3.6.3	Zařízení pro směšování ozonu s vodou	31
3.6.4	Destrukce uvolněného ozonu	34
4	ROZPAD OZÓNU VE VODĚ	35
4.1	NEPŘÍMÁ REAKCE	37
4.2	PŘÍMÁ REAKCE	38
4.3	FÁZE OZONIZACE	39
4.3.1	První fáze	39
4.3.2	Druhá fáze	41
4.4	EXPERIMENTÁLNÍ ASPEKTY	42
4.5	KINETICKÝ MODEL	45
4.6	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ROZPAD OZONU VE VODĚ	47
4.6.1	Vliv teploty	47
4.6.2	Vliv pH	48
4.6.3	Vliv koncentrace rozpuštěných pevných látek	50
4.6.4	Iniciátory, propagátory a inhibitory reakcí volných radikálů	51
4.6.5	Vliv $HO^\bullet$ scavengerů	52
4.6.6	Vliv dávky ozonu na rychlost spotřeby ozonu	54
5	POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY	57
5.1	PEROXONE PROCES	57
5.2	OZON/UV-ZÁŘENÍ	58
5.3	PEROXID VODÍKU/UV-ZÁŘENÍ	58
6	ZÁVĚR	59
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	60
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	62

1 ÚVOD

Problematikou rozpadu ozonu ve vodě se zabývají odborníci z oblasti vodního hospodářství již řadu let, díky jeho jedinečným vlastnostem a výhodám, které přináší aplikace ozonu oproti jiným činidlům. Ozon vykazuje silné oxidační schopnosti, jež z něho činí velmi účinný dezinfektant, při jehož použití lze očekávat zlepšení organoleptických vlastností upravované vody a při úpravě vody čiřením i snížení potřebné dávky koagulantu. Na druhou stranu vykazuje nestabilitu, která se projevuje se velmi krátkým poločasem rozpadu. Díky tomu byl rozpad ozonu podroben celé řadě výzkumů s cílem objasnit a popsat tyto procesy v technologii úpravy vody a tím umožnit lepší využití těchto procesů v praxi. Avšak výsledky jednotlivých autorů jsou nejednotné a často se podstatně liší, což otevírá prostor pro další výzkumnou činnost.

2 PROBLEMATIKA SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZONU VE VODĚ

2.1 Historie

Ozon byl poprvé objeven v roce 1840 německým chemikem C.F. Schonbeinem (1799-1868), který zjistil, že zápach vyprodukovaný během jiskření byl způsoben neznámou sloučeninou, kterou nazval ozón, z řeckého *ozein* (čichat). Ale ani ne o dvacet let později bylo odhaleno, že se jedná o tříatomový alotrop kyslíku, když v roce 1856 Thomas Andrews dokázal, že je ozón tvořen pouze kyslíkem. Roku 1856 Soret prokázal vztah mezi kyslíkem a ozonem zjištěním, že tři molekuly kyslíku tvoří dvě molekuly ozonu [1].

První experiment dezinfekce vody ozonizací provedl De Meritens v roce 1886. Tím dal základ pro pozdější využití ozonu jako realizovatelné alternativy k chloru v desinfekci vody, aby se eliminoval vznik nebezpečných vedlejších produktů [2].

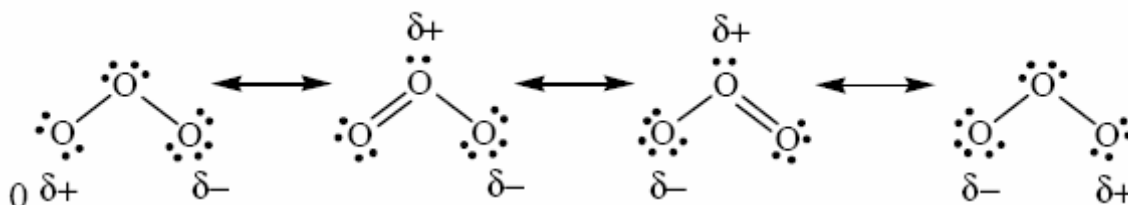
Koncem 70. let 20. století dalo objevení trihalomethanů (THM) v pitné vodě, jako vedlejších produktů dezinfekce vody chlorem a jeho sloučeninami podnět ke vzniku dvou odlišných směrů ve studiu dané problematiky: zkoumání struktury organických látek působících jako prekuzory jejich tvorby (např. huminové látky) a studium samotné tvorby organochlorovaných sloučenin. Tím začalo pátrání po alternativním oxidantu/dezinfektantu, který by mohl hrát roli chloru bez potíží s tvorbou trihalomethanů. Tato druhá vývojová linie vedla k početným studiím použití ozonu v úpravě pitné vody a studiu kinetiky ozonizačních reakcí ve vodě [3].

Ozon je používán v úpravě pitné vody nepřetržitě více než 100 let, od roku 1906 v Nice, Francie a poté v čistírnách vod po celém světě. Od roku 1960 používají tisíce evropských čistíren vod ozon k dosažení potřebných desinfekčních a oxidačních účinků [4].

Za detailní interpretaci role ozonu ve stratosféře získali Crutzen, Molina a Sherwood Nobelovu cenu v roce 1995. Naproti tomu je vodná fáze ozonu méně publikovaná a zůstává hlavně doménou výzkumu souvisejícího s praktickým využitím ozonu. Ačkoli některé výsledky získané pro chemické vlastnosti plynné fáze ozonu jsou relevantní pro jeho chování v kondenzované fázi, jsou zde významné rozdíly mezi reakcí ozonu v plynné a vodné fázi [5].

2.2 Fyzikální vlastnosti ozonu

Ozon je alotrop kyslíku, který je za pokojové teploty modrý, explozivní plyn, který absorbuje UV záření v rozmezí 220-290 nm. Jedná se o lomenou molekulu s vazebným úhlem $116,8^\circ$ a meziatomovou vzdáleností $1,278 \text{ \AA}$. Rozpustnost ozonu ve vodných roztocích je 14 mmol.l^{-1} při 20°C . Je však více rozpustný v organických roztocích, tudíž může být považován za hydrofobní molekulu [6].



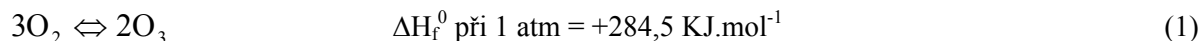
Obr. 1: Rezonanční struktury ozonu [6]

Koncové atomy kyslíku mají pouze šest elektronů. Tento fakt určuje elektrofilní povahu, kterou ozon vykazuje ve většině chemických reakcích [1].

Ozon je při vyšších koncentracích explozivní, ale při nízkých koncentracích je relativně stabilní, což je připisováno delokalizační stabilizaci znázorněné rezonanční strukturou na Obr. 1 [6].

Plynný ozon je explozivní při koncentraci ozonu 240 g.m^{-3} (20 hm.% ve vzduchu). Ale maximální koncentrace plynného ozonu běžně se nacházející v systémech dezinfekce vody nepřesahuje 50 g.m^{-3} (4,1 hm.% ve vzduchu). Pokud je však v systému nevhodně umístěno medium, které může absorbovat a koncentrovat ozon, potom mohou vznikat výbušné koncentrace ozonu [7].

Tvorba ozonu je endotermická: [1]



Ozón je však termodynamicky nestálý a spontánně se rozpadá zpět na kyslík. Je rozpustný v mnoha látkách za tvorby buď stabilních, nebo metastabilních roztoků. Za běžných podmínek je ozon 14krát rozpustnější ve vodě než kyslík, ale tvoří zde metastabilní roztok. Stabilita je ovlivněna přítomností nečistot, jako jsou kationty těžkých kovů a oxidy kovů, teplotou a tlakem: obvykle zvýšení tlaku nebo snížení teploty zvýší rozpustnost ozonu ve vodné fázi [1].

Koncentrace ozonu používané v úpravě vody jsou většinou pod 14 %, což limituje hnací sílu přestupu hmoty plynného ozonu do vody. Tudíž jsou typické koncentrace ozonu během úpravy vody v rozsahu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ až 1 mg.l^{-1} , ačkoli za ideálních podmínek by mohlo být dosaženo vyšších koncentrací [8].

Většina stanovení rozpustnosti probíhala se zředěným ozonem a hodnoty byly extrapolovány na 100% ozón. Tab. 1 znázorňuje rozpustnost 100% ozonu v čisté vodě v rozsahu $0-60^\circ\text{C}$ [1].

Tabulka 1: Rozpustnost ozonu ve vodě [1]

Teplota ($^\circ\text{C}$)	Rozpustnost (kg.m^{-3})
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,24
50	0,19
60	0,14

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti ozónu [1]

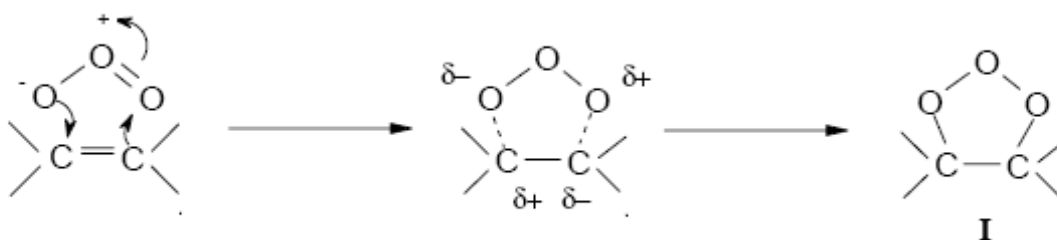
Molekulová hmotnost	48,0
Bod varu (101 kPa)	-111,9
Bod tání	-192,7
Kritická teplota	-12,1
Kritický tlak	5,53 MPa
Hustota, plyn (0°C , 101 kPa)	$2,144 \text{ kg.m}^{-3}$
Hustota, kapalina (-112°C)	$1\,358 \text{ kg.m}^{-3}$
Povrchové napětí (-183°C)	$3,84 \cdot 10^{-2} \text{ N.mm}^{-1}$
Viskozita, kapalina (-183°C)	$1,57 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$
Měrná tepelná kapacita, kapalina (-183°C až -145°C)	$1\,884 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Měrná tepelná kapacita, plyn (25°C)	$818 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Molární výparné teplo	$15,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tabulka 3: Relativní oxidační potenciály [1,3]

Sloučenina	Oxidační potenciál (V)
Fluor	3,06
Hydroxylový radikál	2,80
Atomární kyslík	2,42
Ozon	2,07
Peroxid vodíku	1,77
Hydroperoxidový radikál	1,70
Oxid chloričitý	1,50
Kyselina chlorná	1,49
Chlor	1,36

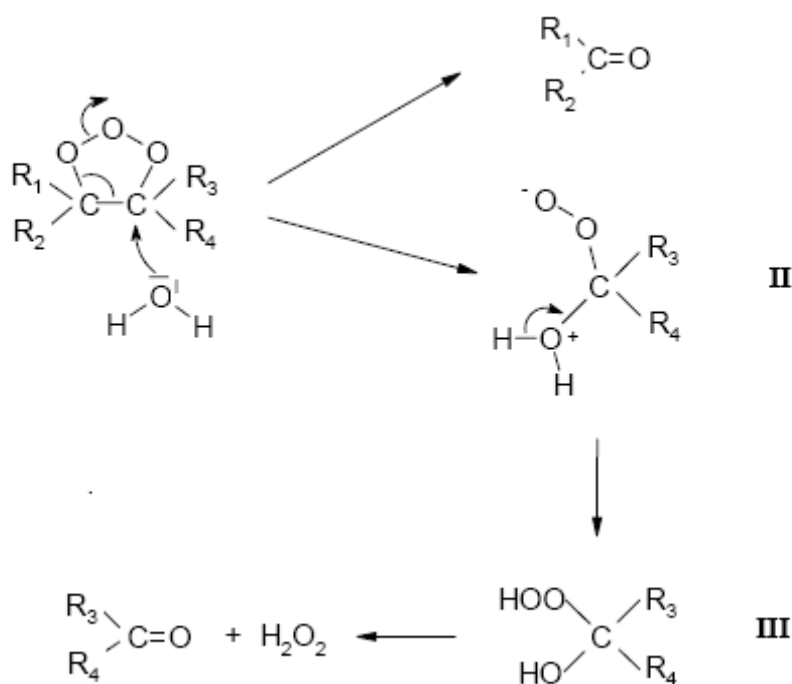
Cyklo-adice (Crigeeho mechanismus)

Jako výsledek dipólové struktury O_3 může dojít k 1–3 dipólové cyklo-adici ozonu na násobné vazby, za vzniku primárního ozonidu (I – Obr. 2) odpovídajícího následující reakci:

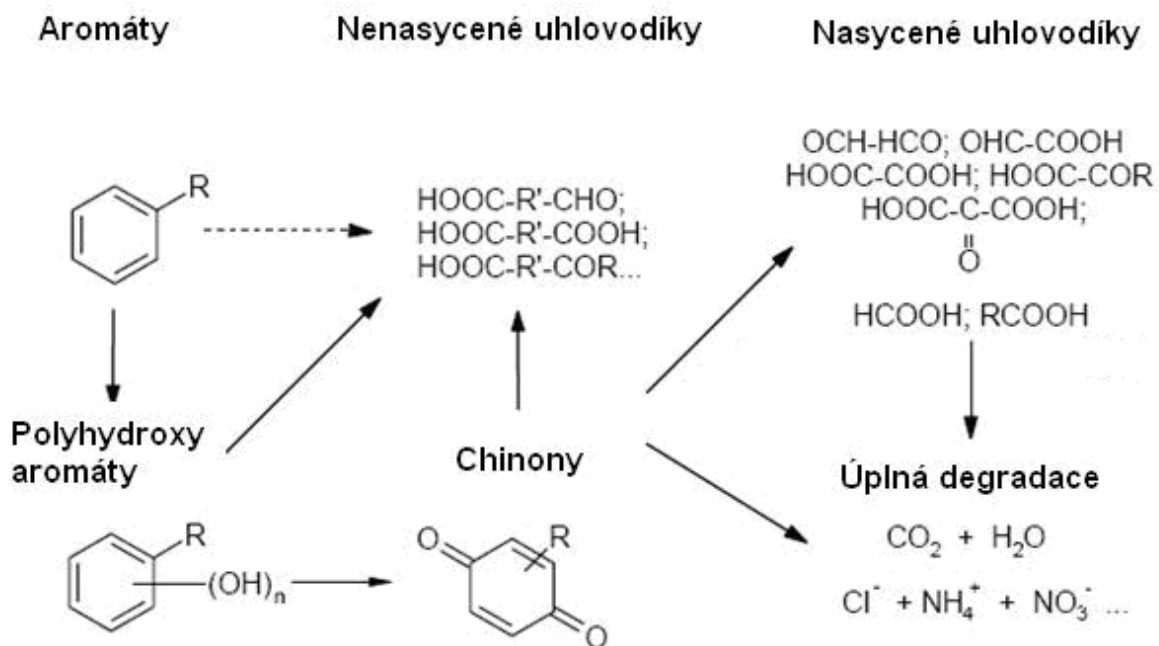


Obr. 2: Dipólová cyklo adice ozonu na násobné vazby [1]

V polárních rozpouštědlech, jako je voda, se rozkládá primární ozonid na karbonylovou sloučeninu (aldehyd nebo keton) a zwitterion (II – Obr. 3), který vede k hydroxy-peroxidovému (III – Obr. 3) stupni a hned se rozpadá na karbonylovou sloučeninu a na peroxid vodíku.



Obr. 3: Criegeeho mechanismus [1]



Obr. 4: Schéma ozonizace aromatických sloučenin [9]

Ozon je velmi silný oxidant, druhý po hydroxylovém radikálu (ten však vzniká druhotně jako produkt ozonizace) mezi jinými chemikáliemi používanými v úpravě vody. Proto je schopen oxidovat mnoho organických a anorganických sloučenin ve vodě. Tyto reakce s organickými a anorganickými sloučeninami způsobují spotřebu ozonu v upravované vodě, která by měla být zajištěna během ozonizace pro vývin měřitelných reziduí [8].

2.3 Aplikace ozonu v úpravě vody

Ve vodné fázi nachází ozon široké využití v dezinfekci, bělení, úpravě vody a oxidačních technologiích. Tyto aplikace jsou postaveny na mimořádné oxidační síle ozonu, který může reagovat s ostatními látkami buď přímo nebo nepřímo. Přímé oxidační reakce jsou specifické a zahrnují přímé napadené dvojné vazby ozonem. Hydroxylový radikál je neselektivní oxidant – to znamená, že je schopný oxidovat téměř všechny látky a tyto reakce vedou ke kompletní mineralizaci organických sloučenin, pokud je ozon v dostatečném nadbytku. V posledních letech byl vynaloženo značné úsilí pro zvýšení oxidační síly ozonu vývojem pokročilých oxidačních procesů. V těchto systémech je tvorba HO radikálů běžně podpořena přidáním H_2O_2 , nebo TiO_2 , stejně tak jako ozářením UV zářením [5].

Ozon je silný oxidant schopný dosažení dezinfekce v kratším kontaktním čase a v nižší koncentraci, než všechny slabší dezinfektanty, jako chlor, oxid chloričitý a chloramin. Ozon však může být použit pouze jako primární dezinfektant, protože není schopen poskytnout zbytkové koncentrace v distribučním systému. Tudíž by měla být dezinfekce ozonem spojena se sekundárním dezinfektantem, jako chlorem, chloraminem, nebo oxidem chloričitým, pro kompletní dezinfekci [8].

Všechny aplikace ozonu zahrnují oxidační reakce, ať je ozon použit k dezinfekci nebo oxidaci konkrétních kontaminantů. Reakce ozonu s běžnými anorganickými a organickými sloučeninami obsaženými ve vodě jsou nastíněny v Tab. 4 a 5. Většina anorganických reakcí je velmi rychlá, kromě té zahrnující tvorbu bromičnanů. Reakce s organickými látkami může být rychlá nebo pomalá. Závisí na zúčastněných organických molekulách a na pH vody. Pokročilá oxidace hydroxylovými radikály je v některých případech nezbytná. Procesy čištění vody snižují koncentraci patogenů jejich fyzikálním odstraněním a chemickou inaktivací. Odstraňování zahrnuje procesy sedimentace a filtrace. Inaktivace znamená, že patogenní organismy mohou sice fyzicky existovat v konečné dodávce vody, ale byly již usmrceny, inaktivovány, nebo nejsou schopny reprodukce [4].

Tabulka 4: Oxidace anorganických sloučenin ozonem [1,9]

sloučenina	Produkty	Rychlost oxidace	poznámky
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	rychlá	Potřeba filtrace sraženiny; aplikace v nápojovém průmyslu
Mn^{2+}	$\text{MnO}(\text{OH})_2$	rychlá	Potřeba filtrace sraženiny; aplikace v nápojovém průmyslu
	MnO_4^-	rychlá	Při vyšší zbytkové koncentraci ozonu, redukce a fitrace
NO_2^-	NO_3^-	rychlá	dusitan je toxická sloučenina
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	NO_3^-	pomalá při $\text{pH} < 9$ průměrná při $\text{pH} > 9$	
CN^-	$\text{CO}_2, \text{NO}_3^-$	rychlá	Aplikace u odpadní vody
$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2^-$	SO_4^{2-}	rychlá	
$\text{As}(\text{III})$	$\text{As}(\text{V})$	rychlá	Preoxidace pro následné odstranění As
Cl^-	HOCl	téměř nulová	
Br^-	$\text{HOBr}, \text{OBr}^-, \text{BrO}_3^-$	průměrná	Možná bromace organických sloučenin, bromičnan je toxický vedlejší produkt
I^-	$\text{HOI}/\text{OI}^-, \text{IO}_3^-$	rychlá	
HOCl/OCl^-	ClO_3^-	pomalá	Ztráta volného chloru
Chloraminy, Bromaminy		průměrná	Ztráta vázaného chloru
$\text{ClO}_2, \text{ClO}_2^-$	ClO_3^- ClO_3^-	rychlá rychlá	Ztráta volného oxidu chloričitého

Tabulka 5: Stupeň odstranění organických látek během ozonizace v úpravnách pitné vody [1]

Sloučeniny	Stupeň odstranění v %	Poznámky
Chuť a zápach	20–90	Specifický zdroj
Methylisoborneol, geosmin	40–95	zlepšení využitím AOP: O_3/H_2O_2 a O_3/UV
Alkany	<10	
Alkeny a chlorované alkeny	10–100	Důležitý obsah chloru, AOP podpůrná oxidace
Aromáty a chloraromáty	30–100	Vysoce halogenované fenoly jsou obtížněji oxidovatelné
Aldehydy, alkoholy, karbonylové kyseliny	nízký	Běžné produkty ozonizace, snadno biodegradibilní
Dusík obsahující alifatické sloučeniny a aromáty	0–50	AOP mohou zvýšit rychlost oxidace
Pesticidy	0–80	Velmi specifické k sloučeninám, triaziny vyžadují AOP
Polyaromatické uhlovodíky	vysoká, až 100	

2.3.1 CT faktor

Ve vodě se nachází značné množství mikrobiologických kontaminantů - bakterií, virů, plísní, prvoků, jejichž inaktivace vyžaduje rozdílné dávky ozonu. Mikroorganismy ve formě cyst jsou nejvíce rezistentní ke všem dezinfekčním činidlům díky své ochranné slupce. Rozsah jejich inaktivace nebo destrukce závisí na součinu koncentrace dezinfektantu (C , v jednotkách $mg.l^{-1}$) a kontaktního času (T , v minutách). V červnu 1989 vyhlásil federální Úřad pro ochranu životního prostředí - U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - normy pro dezinfekci pitné vody, které zahrnovaly koncepci CT faktoru definovaného pro každý dezinfektant používaný při úpravě pitné vody (chlor, chlordioxid, ozon) pro rozsah pH 6 až pH 9 a při teplotách vody od 0,5 °C do 25 °C. Čím vyšší je teplota vody, tím nižší hodnota CT je nutná k dostatečné dezinfekci. [10]

Z důvodu sjednotit pohled na stanovení nutné dávky dezinfektantu byl také zaveden koeficient úmrtnosti mikroorganismů Λ .

$$\Lambda = 4,6 / C.T$$

Kde:

C - zbytková koncentrace desinfektantu, $[mg.l^{-1}]$

T - kontaktní doba mikroorganismů, $[min.]$

Součin CT vyjadřuje, jakou dobu zdržení je nutno zajistit při dané koncentraci dezinfektantu, abychom dosáhli snížení počtu mikroorganismů o dva řády. Z výsledků uvedených v Tab. 6 plyne, že ozon je o jeden až dva řády účinnější než chlor resp. chloraminy. (Čím nižší hodnota součinu CT tím vyšší koeficient úmrtnosti Λ a tedy i silnější efekt desinfekce). Jak se dalo očekávat bakterie jsou citlivější vůči desinfekci než viry, navíc účinnou inaktivaci cyst resp. oocyst je možno zajistit pouze ozonem [11].

Hodnota CT faktoru je tak vyjádřena v jednotkách $mg.min.l^{-1}$ nebo $g.min.m^{-3}$. Čas T musí být uvažován jako skutečná kontaktní doba v kontaktní nádrži, stanovená jako retenční čas při 10 % průtoku vody. V tomto čase T_{10} , je 90 % vody stále v kontaktní nádrži, ale kritérium je vztaženo na tu část, která měla nejkratší kontaktní dobu [12].

Tabulka 6: *C.T faktor [mg·min·l⁻¹] nutný pro 99% inaktivaci hlavních patogenních v teplotním rozsahu 5 – 25°C [12]*

Mikroorganismus	Ozon pH 6 až 7	Chlór pH 6 až 7	Chloramin pH 8 až 9	Chlordioxid pH 6 až 7
<i>E. coli</i>	0,02	0,03 – 0,05	95 – 180	0,4 – 180
Poliovirus 1	0,1 – 0,2	1,1 – 2,5	770 - 3500	0,2 – 6,7
Rotavirus	0,006 – 0,06	0,01 – 0,05	2810 - 6480	0,2 – 2,1
cysty <i>Giardia lamblia</i>	0,5 – 1,6	30 - 150	750 - 2200	10 - 36
oocysty <i>Cryptosporidia</i>	2,5 – 18,4	7200	7200 (1 log)	78 (1 log)

Pro dezinfekci ozonem doporučuje EPA dosažení maximální hodnoty CT 2,9 mg.l⁻¹.min pro teploty menší než 1°C. Tato hodnota CT se snižuje na 0,48 mg.l⁻¹. min pro teploty vyšší než 25°C. Dosažení uvedených hodnot CT garantuje inaktivaci 99,9 % (tj. snížení počtu mikroorganismů na jednu tisícinu původního počtu) *Giardia* cyst a současně inaktivaci větší než 99,999 % střevních virů. Je-li dosaženo této hladiny inaktivace *Giardia* cyst a střevních virů, je rovněž dosaženo úplné destrukce bakterií rodu *Legionella*, *E. Coli* a heterotrofních organismů [13].

2.3.2 Oxidace a dezinfekce ozonem

Oxidace ozonem je použita k rozmanitým účelům v úpravě vody. Ozon je většinou instalován na začátku čistíren (pre-ozonizace), po sedimentaci a před filtrací, nebo na obou místech. Ozon je také použit v čistírnách vod, které nemají filtrační proces, primárně pro dezinfekci, ale také k oxidaci. Dosažení dezinfekce ozonem vyžaduje, aby byl zajištěn dostatečný přísun ozonu. Toto je nezbytné k produkci takových zbytkových koncentrací ozonu, které mohou být použity k výpočtu hodnoty CT. Hodnota CT poté slouží k potvrzení toho, že bylo dosaženo dostatečné dezinfekce. Tudiž všechny rychle reagující organické a anorganické složky budou zoxidovány dříve, než bude moci být potvrzena dezinfekce [4].

Zařízení využívající dezinfekci ozonem obvykle poskytují další výhody.

- Zlepšené odstraňování částic filtrací, dokázané nižší turbiditou a menším počtem částic ve filtrované vodě.
- Snížení dávky koagulantu (např. hlinitého nebo železitého). Toto se používá při pre-ozonizaci.
- Zlepšení organoleptických vlastností, díky eliminaci nežádoucí chuti, zápachu a barvy.
- Zoxidování syntetických sloučenin zahrnující pesticidy a rozpouštědla

Ozon může být nainstalován pro oxidaci z jednoho, nebo více následujících důvodů.

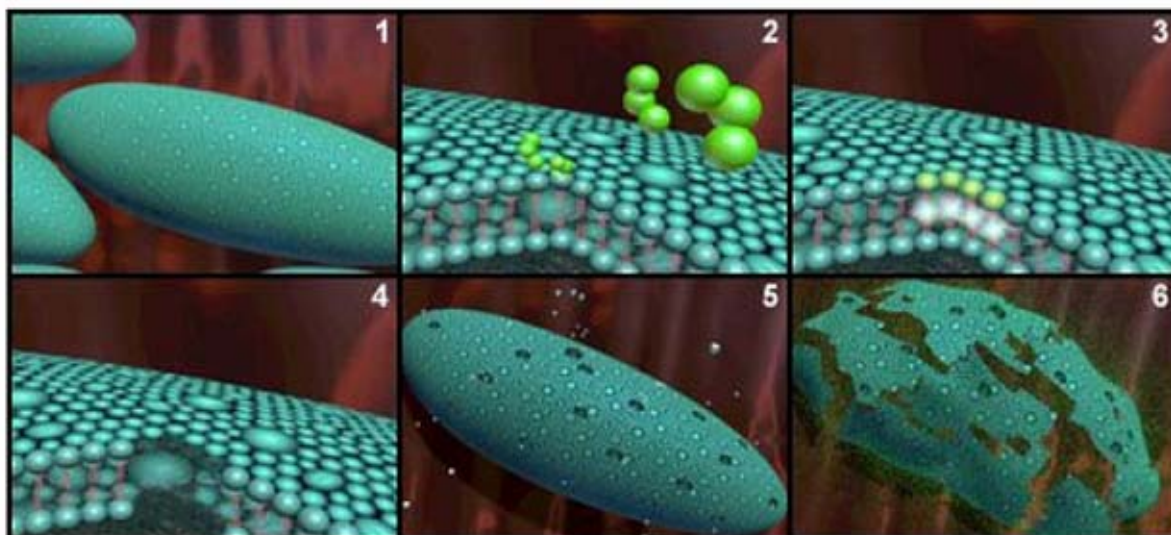
- Oxidace nechtěných anorganických sloučenin, jako je železo, mangan, dusitany, kyanid a sulfan. V těchto aplikacích jsou reakce ozonu velmi rychlé a doba kontaktu je krátká (vteřiny, nebo několik minut).
- Oxidace nežádoucích organických sloučenin, které způsobují zbarvení vody. Reakce ozonu je průměrně rychlá, s dobou kontaktu několika minut, která se liší v závislosti na zbarvení způsobující látce [4].

Ozon je obecně jediný oxidant, který je účinný pro odstranění chuti a zápachu, ačkoli jeho účinek je omezen, protože někdy nastávají obtíže při atakování nasycených látek jako geosim nebo 2-metylizoborneol. Druhá možnost, kombinace O₃ + H₂O₂ může tyto látky úplně rozložit [12].

Organické molekuly reagují s ozonem a jsou často přeměněny na strukturně jednodušší organické molekuly, které jsou lépe biodegradabilní. Z tohoto důvodu obvykle následuje úpravu ozonem biofiltrace. Druhy filtračních médií zahrnují běžný písek, antracit, granulované aktivované uhlí (GAU), nebo jejich kombinace. Běžná média umožňují biologickou oxidaci, která je považována za adekvátní v mnoha čistírnách vod. GAU poskytuje vynikající biologickou oxidaci. GAU, které je použito k účelům biologické oxidace, nevyžaduje regeneraci nebo výměnu po dosti dlouhé období (roky) [4].

Ozon se řadí mezi nejsilnější dezinfekční a oxidační činidla. Usmrtí běžně se vyskytující bakterie až stokrát rychleji než chlor. Rychle a spolehlivě ničí také velmi odolné druhy nebo formy patogenních mikroorganismů, které chlor a jiné dezinfekční prostředky nejsou schopny inaktivovat za přijatelných podmínek, tj. akceptovatelné koncentrace dezinfekčního činidla a doby inaktivace [14].

K dezinfekci tříatomovým kyslíkem (ozónem) dochází prasknutím buněčné stěny. Je to účinnější metoda než použití chloru, při které závisí na difúzi do protoplazmy buňky a pasivování enzymů. Hladina ozónu 0,4 ppm po dobu čtyř minut se ukázala jako dostatečná pro zabití všech bakterií, virů, plísní a hub [15].



Obr. 5: Účinek ozonu na bakterie [16]

- 1) Počítačem vygenerovaný obraz buňky bakterie
- 2) Detail molekuly ozonu přicházející do kontaktu s buněčnou stěnou.
- 3) Ozon proniká buněčnou stěnou a vytváří v ní otvor.
- 4) Detail účinku ozonu na buněčnou stěnu.
- 5) Buňka bakterie po kontaktu s několika molekulami ozonu.
- 6) Zničení buňky ozonem (rozštěpení buňky).

Germicidní vlastnosti ozonu jsou spojeny s jeho vysokým oxidačním potenciálem. Dezinfekce ozonem je přímý výsledek rozpadu bakteriální buněčné stěny, také známému jako lýza. Tento mechanismus je odlišný od toho u chloru. Ačkoli nejsou přesné chemické reakce u chloru známy, věří se že zbytkový chlor ve vodném roztoku difunduje skrz buněčnou stěnu mikroorganismů a napadá enzymové skupiny, což vede k zničení organismu [17].

Když byla měřena efektivnost ozonu jako dezinfekčního činidla, byla do určitého dávkování dezinfekce malá nebo vůbec žádná. Při vyšších dávkách účinek výrazně stoupal. Pro úplnou dezinfekci musí být v roztoku udržován nadbytek reziduálního ozonu, aby bylo zaručeno, že budou kontaktovány všechny živé organismy. Ozon bude deaktivovat viry i při velmi nízkých zbytkových koncentracích. V případě dětské obrny odstraní již pouhé 0,012 ppm všechny virové buňky za méně než 10 sekund. Plísňe a padlí jsou snadno kontrolovány ozonem přítomným ve vzduchu a ve vodě. Lambie a cysty kryptosporidií jsou citlivé na ozon, ale nejsou ovlivněny normální úrovní chlóru [15].

2.3.3 Oxidace manganu a železa

Železo a mangan jsou snadno oxidovány ozonem. Rozpustné železo v oxidačním stavu Fe(II) je oxidováno do oxidačního stavu Fe(III), které pomalu hydrolyzuje za vzniku Fe(OH)₃. Reakce spotřebuje 0,43 mg ozonu na 1 mg Fe(II). Oxidace manganu ozonem a jeho následné odstranění je poněkud komplexnější. Ozon oxiduje rozpustný mangan [Mn(II)] za tvorby (odstranitelného) oxidu manganičitého [MnO₂ – Mn(IV)]. Reakce spotřebuje 0,88 mg ozonu na 1 mg Mn(II) (Langlais et al., 1991). Avšak nadměrná ozonizace vede ke vzniku rozpustného manganistanu [MnO₄⁻ - Mn (VII)]. V přítomnosti snadno oxidovatelných organických látek se většina, nebo všechny ozonem vyprodukovaný manganistan, při dostatečném čase, např. 20 až 30 min, přemění zpět na nerozpustný oxid manganičitý. Manganistan musí být ozonem odstraňován opatrně, aby bylo zajištěno zachycení manganu v procesu úpravy a nevznikal rozpustný mangan (manganistan), který by procházel filtry. Redukce manganistanu na MnO₂ musí proběhnout ve filtrech [4].

2.3.4 Vedlejší produkty ozonizace

Ozon je nejsilnějším dezinfekčním činidlem, které je ve vodárenské praxi používáno. Koncentrace ozonu ve vodě nemá být vyšší než 0,05 mg.l⁻¹. Ozon je po absorpci ve vodě subjektem řady komplexních a bočních reakcí, při nichž vznikají hydroxylové radikály, které jsou považovány za nejrazantnější složku oxidační směsi. Ozon sám o sobě samozřejmě neposkytuje vedlejší produkty dezinfekce typu haloformů a halooctových kyselin. Rozpad ozonu ve vodě je ve srovnání s redukcí chlóru daleko rychlejší. Pokud má být voda zabezpečena proti rekontaminaci ve vodní síti, je nutné ji odchlorovat, což se běžně děje. Při vyšších dávkách chlóru pak mohou vznikat i vyšší koncentrace haloformů, než když není použita předozonizace, protože ozonizačním štěpením makromolekulárních organických látek může paradoxně dojít ke tvorbě nového podílu prekuzorů haloformů. Při použití ozonu jakožto dezinfekčního činidla byly pozitivně prokázány i některé další vedlejší produkty dezinfekce. Jedná se například o formaldehyd. O toxicitě formaldehydu bylo v posledních desetiletích řešeno mnohé, a to nejenom v souvislosti s pitnou vodou. Jedná se o dráždivou a pravděpodobně karcinogenní látku. Směrnice doporučují maximální koncentraci 900 µg.l⁻¹ [18].

Běžné vedlejší produkty ozonizace jsou karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem a aldehydy. Minimalizace aldehydů a dalších vedlejších produktů vzniklých ozonizací je v pitné vodě velmi žádoucí. Většina úpraven pitné vody používajících ozon také používá druhotná dezinfekční činidla na bázi chlóru, aby zajistila dezinfekci v rozvodném systému. Při reakci aldehydů s chlorem může dojít k produkci problematických halogenovaných vedlejších produktů jako např. chlorkyany a chloralhydrát. Aldehydy mohou být také příčinou nepříjemné pachutě vody. Produkce aldehydů závisí na několika proměnných, a to na dávce ozonu, pH vody a koncentraci organických látek přirozeného původu (NOM) [19].

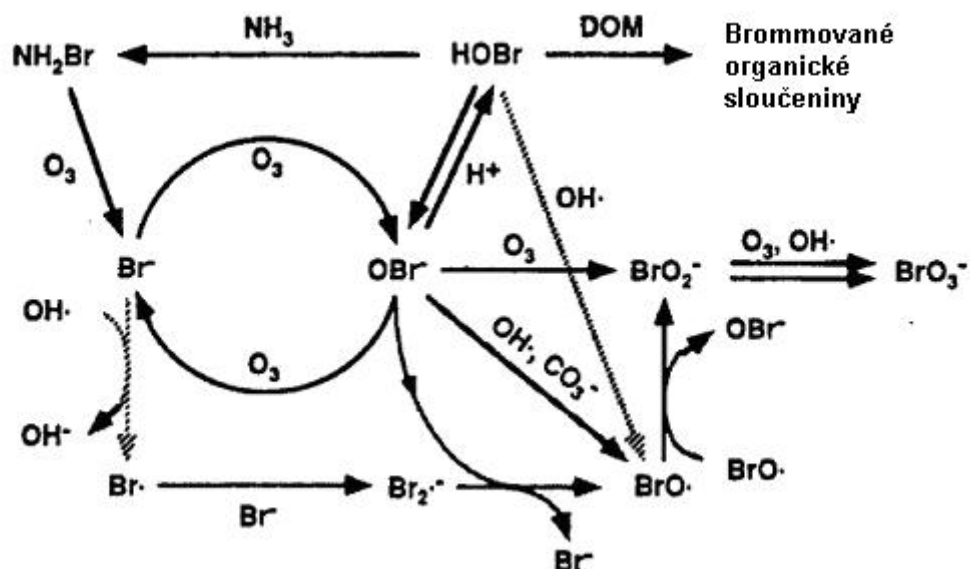
Další vedlejší produkt používání ozonu jsou bromičnany. Vznikají oxidací stopových koncentrací bromidů, které jsou běžně přítomny ve vodách. Ukazuje se, že bromičnany jsou poměrně silným karcinogenem [18].

Bromičnany se tvoří ve vodě obsahující bromidy; jednovazné organické molekuly, vznikající při oxidaci NOM; a bromované organické sloučeniny, které se tvoří při reakci HOBr s NOM. Bromičnany byly označeny za potenciální karcinogeny a jejich maximální průměrná koncentrace během roku je stanovena na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (USEPA, 1998). Koncentrace jednovazebných organických molekul nejsou regulovány, ale jsou běžně odstraněny na biologických filtrech, čímž se minimalizuje potenciální nárůst bromičnanů uvnitř distribučního systému. Bromované organické sloučeniny jsou regulovány limity pro celkový obsah trihalomethanů (TTHM). (Poznámka: Bromované organické sloučeniny vznikají i v nepřítomnosti ozonu při reakci s chlorem.) [4].

Byly prošetřeny dvě strategie k minimalizaci tvorby bromičnanů. V jednom případě se jedná o předúpravu s ClO_2 a v druhém případě pomocí Cl_2 následovaného přidáním NH_3 . Oba procesy jsou založeny na snížení koncentrace hydroxylového radikálu způsobujícího tvorbu bromičnanů během počáteční fáze. Pokud tyto metody kombinujeme se snížením pH, jsme schopni snížit tvorbu bromičnanů přibližně 30krát [20].

Vznik bromičnanů a jejich kontrola je v centru zájmu intenzivního výzkumu od začátku devadesátých let, kdy byl bromičnan (BrO_3^-) označen jako potenciální karcinogen. Čistírny využívající ozonizaci můžou být rozčleněny do tří kategorií, které odpovídají jejich vztahu k problematice bromičnanů:

1. Bromidy se nevyskytují ve zdroji vody, nebo se vyskytují v nízkých koncentracích. Tvorba bromičnanů je úměrná koncentraci bromidů pro danou kvalitu vody a dávce ozonu. Nízká koncentrace bromidů znamená nízký potenciál tvorby bromičnanů.
2. Bromidy se vyskytují ve vodě v nepříliš vysokých koncentracích (např. 50 až $100 \mu\text{g.l}^{-1}$), ale požadované dávky ozonu jsou takové, že vznikající bromičnany jsou pod hodnotou $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Tvorba bromičnanů je minimalizována když:
 - a) dávka ozonu je nízká kvůli nízké hodnotě CT potřebné k dosažení potřebné dezinfekce
 - b) dávka ozonu je nízká, ale dostačující i ke zvýšeným požadavkům na dezinfekci, protože charakter vody je takový, že je spotřeba ozonu nízká a jeho rozpad pomalý (tj. dlouhý poločas rozpadu ozonu).
3. Bromidy se vyskytují ve vodě v poměrně vysokých koncentracích, takže produkce bromičnanů by překročila hodnotu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, pokud by nedošlo k jejímu snížení. Možnosti snížení koncentrace bromičnanů jsou zde popsány a zahrnují snížení pH, přidání amoniaku, chloru a amoniaku, nebo oxidu chloričitého.
 - a) Koncentrace bromidů může být nízká (např. 50 až $100 \mu\text{g.l}^{-1}$), ale tvorba bromičnanů je zvýšená poněvadž dezinfekční úprava vyžaduje vysokou hodnotu CT.
 - b) Koncentrace bromidů může být zvýšená (např. 100 až $500 \mu\text{g.l}^{-1}$), takže je tvorba bromičnanů nad $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ i když je potřebná dezinfekce dosažena při relativně nízkých hodnotách CT [4].



Obr. 6: Reakce ozonu a bromidového iontu může produkovat bromičitanový iont a bromované organické látky [8]

Pochopením mechanismu tvorby bromičnanů může být formulováno a popsáno snižování jejich koncentrace. Obr. 6 ukazuje reakční dráhu tvorby Bromičnanů. Ve skutečnosti probíhají všechny reakce současně, některé rychleji než ostatní. Tvorba bromičnanů je zahájena oxidací hydroxylovým radikálem ($\text{HO}^\cdot$) a oxidací ozonem (O_3) [4].

2.3.5 Ozonizační stanice v ČR a na Slovensku

Pro lepší představu o využití ozonizace v České republice a na Slovensku jsou zde uvedeny čistírny vod využívající produkty společnosti WEDECO AG Water Technology (nejedná se o úplný přehled všech ozonizačních stanic v ČR a na Slovensku).

Tabulka 7: Seznam ozonizačních stanic WEDECO realizovaných firmou DISA v.o.s Brno od svého vzniku v r. 1990. Stav k 30.1.2007 [21]

č.	provozovatel	účel	typ	velikost gO ₃ /hod	zprovoznění
1	JmVaK Brno ÚV Vír	deficit O ₂ , surová voda	LWA 1000	1000	07/1991
2	VaK Dubnica n. Váhom ÚV Kolačín	eliminace tetrachloru, surová voda	SWA 70 + UV	70	03/1992
3	VaK Bruntál ÚV Leskovec	zlepšení sensor. vlastností vody	LWA 1000 SMA 350	1000 1000	02/1992 12/2003
4	VaK Hradec Králové ÚV Hradec Králové	zlepšení sensor. vlastností, upravená voda	LWA 1000	1000	06/1992
5	VaK Hradec Králové ÚV Hradec Králové	deficit O ₂ , surová voda	LWA 2000	2000	06/1992
6	VaK Malacky ÚV Malacky	eliminace methan. bakterií	SWA 150 + UV	150	03/1993
7	VS VaK Košice ÚV Lekárovce	eliminace Fe, Mn a ropných látek	LWA 200	200	06/1995
8	VS VaK Košice ÚV Boľany	eliminace Fe, Mn a ropných látek	LWA 1000	1000	06/1995
9	VaK Humpolec ÚV Žirovnice	zlepšení sensor. vlastností vody	LWA 300	300	10/1995
10	VaK Kolín ÚV Kolín-Vinice	eliminace dichlorbenzenů	LWO 2000 + UV	2000	05/1995
11	VaK Pardubice ÚV Hrobice	eliminace Fe, Mn	LWO 2500	2500	11/1996
12	VaK Bruntál ÚV Leskovec	rozšíření ozonizace na surovou vodu	LWA 1000	1000	11/1997
13	Slovnaft Bratislava	Ozonizace chladících okruhů - dezinfekce	SOM 13	2500	03/1999
14	Státní vězeňská správa Věznice Ostrov	dezinfekce TBC v odpadních vodách	SWO 30	30	12/2000
15	Štředomor. Vodárenská, a.s. ÚV Černovír	ozonizace surové vody	SOM 8	1500	12/2000
16	Procter & Gamble Rakona	dezinfekce provozní vody	SWO 100	100	2/2002
17	VAK JČ, a.s. ÚV Landštejn	ozonizace surové vody	SMA 160-5	450	8/2002
18	Coca Cola Piešťany, Lúka SR	dezinfekce pitné vody	SWO 100 SWO 50	100 50	4/2003 10/2003
19	DOTA BUS Lanškroun	Likvidace pneumatik	SMO 550	6 000	10/2004
20	Lonza Kourim - farmaceutický průmysl	Dezinfekce čištěné vody (AP) elektrolytický způsob výroby O ₃	WEL4- 4.W4	4	10/2004
21	Zlínská vodárenská a.s. ÚV Ludkovice	Předozoneizace surové vody	SMO 200 S	540	3/2006
22	Slovácké vod.a kanalizace, Uherské Hradiště-ÚV O.N.Ves	Předozoneizace surové vody	SMO 300 S	1500	9/2006
23	Slovácké vod.a kanalizace, Uh. Hradiště-ÚV Kněžpole	Předozoneizace surové vody	SMO 300 S	1500	2/2007
24 příprava	DEZA a.s. Valašské Meziříčí	Detoxikace odpadní vody	SMO 800 S	12 000	7/2007
		celkem kgO ₃ /hod.		39,5	

3 PŘÍPRAVA OZONU

Protože je ozon vysoce reaktivní a nemůže být skladován delší dobu, musí být generován na místě. Ozon může být připraven "*in situ*" (na místě) následujícími technologiemi: fotochemicky (UV záření); koróna (tichý elektrický výboj) a elektrochemicky (elektrolýza vodného roztoku) [2].

Moderní úpravárenské technologie produkující kvalitnější a ze zdravotního hlediska bezpečnější vodu jsou bezpochyby mnohem komplikovanější než technologie používané převážně v 60. a 70. letech. Avšak pokrok v oblasti ozonizátorů v posledním desetiletí (středně frekvenční napájení, vysoká koncentrace ozonu, kyslík jako pracovní plyn) a pokles cen granulovaného aktivovaného změnily představu, že musí být spojeny rovněž s vyššími náklady. Náklady na ozonizaci nebyly radikálně sníženy pouze zavedením kyslíku jako pracovního plynu místo vzduchu, který byl používán v 70tých letech, ale rovněž revolučními změnami v konstrukci ozonizátorů. V současné době pracují úpravní vody s koncentrací ozonu přesahující 10 hm.%. Tomu odpovídá 40% úspora ve spotřebě kyslíku ve srovnání s výkonem 6 hm.% obvyklým ke konci osmdesátých let. Výsledkem stejné energetické náročnosti a zvýšené spolehlivosti zařízení je dramatické snížení provozních nákladů [12].

3.1 Korónový proces

Korónový výboj v suchém plynu obsahujícím kyslík je v současnosti nejvíce využívaná metoda výroby ozónu v úpravě vody. Tvorba ozonu elektrickým výbojem je založena na nehomogenním korónovém výboji ve vzduchu nebo kyslíku. Proudová hustota je v rozmezí 100 až 1000 A.cm⁻² [1].

Suchý plyn, buď vzduch nebo kyslík, je vystaven tichému elektrickému výboji. V tomto případě probíhá reakce mezi oxidovanými složkami ($O^{\bullet} + O_2$) v plynné fázi za tvorby molekuly O_3 a je usnadněná volnými elektrony, které vznikají při jiskrovém výboji. Tato technologie vykazuje poměrně nízkou spotřebu energie ($\sim 10 \text{ W h g}^{-1}$) [2].

Plyn obsahující kyslík proudí přes malou výbojovou komoru, která je umístěna uvnitř generátoru ozonu (Obr. 7). Komora může být široká až 3 mm v nízkofrekvenčních vzduchem plněných systémech (21 objemových procent: %obj kyslíku), nebo úzká až 0,3 mm v středně frekvenčních generátorech ozonu plněných vysoce čistým vzduchem (>90 %obj kyslíku). Komora má na jedné straně skleněné, nebo keramické dielektrikum a na straně druhé elektrodu z nerezové oceli. K dielektriku je připojen jednofázový vysokonapětový střídavý proud k produkci elektronového toku (nazývá se korónový výboj) rovnoměrně přes komoru. Koncentrace ozonu ve vyprodukovaném plynu se pohybuje v rozsahu od 1 hm.% až 4 hm.% (většinou 1-2,5 hm.%) pro vzduchem plněné a 6 hm.% až 16 hm.% (většinou 8-12 hm.%) pro kyslíkem plněné systémy [4].

Nízké koncentrace ozonu mohou omezovat jeho využití při aplikacích na obtížně odbouratelné polutanty [2].



Obr. 7: Znáznornění komerčně dostupných generátorů ozónu založených na elektrickém výboji [4]

Napětí potřebné k produkci ozonu korónovým výbojem je úměrné tlaku plnicího plynu v generátoru a šířce výbojové komory. Teoreticky by největší výtěžky (ozon vyprodukovaný na jednotkovou plochu dielektrika) vyplývaly z vysokého napětí, velké dielektrické konstanty a úzkého dielektrika. Nicméně jsou zde praktická omezení těchto parametrů. Se stoupajícím napětím jsou elektrody a dielektrické materiály více náchylné k selhání. Provoz při vyšších frekvencích produkuje vyšší koncentrace ozonu a vyšší teplo, což vyžaduje vyšší chlazení k prevenci rozpadu ozonu. Úzká dielektrika jsou více náchylná k protržení během údržby. Návrh každého komerčního generátoru vyžaduje vyváženost výtěžků ozonu s provozní spolehlivostí a sníženou údržbou. V komerčních generátorech ozonu jsou pro elektrody používány dvě odlišné geometrické konfigurace: soustředné válce a paralelní desky. Konfigurace paralelní desky je běžně používána v malých generátorech a může být chlazená vzduchem. Generátory ozonu jsou rozříděny podle frekvence napětí aplikované na elektrody. Nízkofrekvenční (50 nebo 60 Hz) a středně frekvenční (60 až 1000 Hz) generátory, které jsou ve vodním hospodářství nejběžnější, avšak jsou dostupné i některé vysokofrekvenční generátory. Tab. 8 ukazuje porovnání tří typů generátorů. Středně frekvenční generátory jsou účinné a mohou produkovat ozon ekonomicky ve vysokých koncentracích, ale produkují více tepla než nízkofrekvenční generátory a vyžadují komplikovanější zdroj energie ke zvýšení frekvence dodávané veřejným rozvodem. Většina elektrické energie vstupující do generátoru ozonu (kolem 85 %) se ztrácí jako teplo. Kvůli nepříznivým vlivům teploty na výrobu ozonu by mělo být zajištěno adekvátní chlazení k zachování účinnosti generátoru. Nadbytek tepla je odváděn většinou vodou protékající kolem uzemněné elektrody z nerez oceli. Trubice jsou umístěny buď horizontálně, nebo vertikálně v plášti z nerez oceli, s chladicí vodou cirkulující skrz plášť [8].

Nejúčinnější forma chlazení je "oboustranný" chladicí systém, který má chlazení na vysokonapěťové straně a na uzemněné straně. Avšak v případě náhodného rozbití dielektrika vyteče chladicí kapalina (např. voda) do výbojové komory a způsobí zkratování celého systému. Proto je chlazení pouze uzemněné strany bezpečnější [1].

Během posledního desetiletí byla průmyslová výroba ozonu vylepšena v několika ohledech. Můžeme určit tři oblasti vylepšení:

- A. vyšší elektrická hustota
- B. vyšší účinnost tvorby ozonu
- C. vyšší koncentrace ozonu

Maximální elektrická hustota (měřená v kW.m^{-2} plochy elektrody) určuje celkovou plochu elektrody nezbytnou k produkci požadovaného množství ozonu a tím určuje velikost generátoru ozonu. Dnešní středně frekvenční generátory ozonu dosahují elektrických hustot v rozmezí $2\text{--}5 \text{ kW.m}^{-2}$, což je výrazně víc, než $0,5\text{--}0,5 \text{ kW.m}^{-2}$ běžných pro starší 50/60 Hz generátory ozonu. Tento krok vedl k drastické redukci velikosti zařízení generujících ozon a tím pádem k redukci investičních nákladů. Výkonnost produkce ozonu může být měřena v kilogramech ozonu vyprodukovaných na kilowatt hodinu elektrické energie. Pro mnoho starších zařízení byly běžné hodnoty 10 až 25 kWh.kg^{-1} . Tyto hodnoty velmi závisí na plnicím plynu (vzduch nebo kyslík) a na potřebné koncentraci ozonu. Moderní generátory ozonu se přibližují hodnotám 10 kWh.kg^{-1} pro vzduch a 4 kWh.kg^{-1} pro kyslík při nízkých koncentracích ozonu. Mnoha těchto pokroků bylo dosaženo díky lepšímu porozumění fyziky výboje a komplexním procesům tvorby ozonu [22].

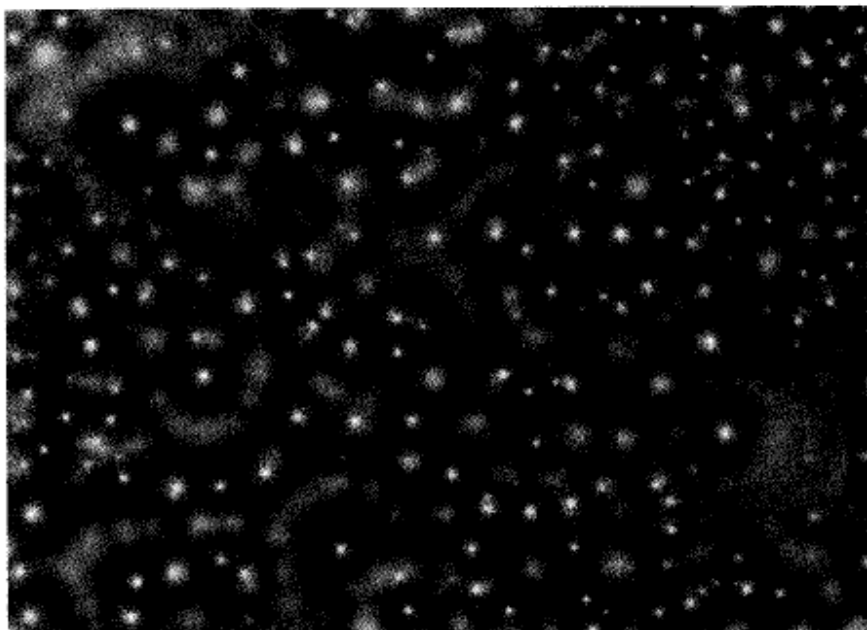
Teoretická specifická energie potřebná pro rozštěpení molekuly kyslíku k tvorbě ozonu je $0,820 \text{ kWh.kg}^{-1} \text{ O}_3$. Skutečná potřebná specifická energie je mnohem vyšší (10krát až 20krát), což je způsobeno neefektivností. Produkce ozonu na místě, komerčně dostupný systém produkce ozonu, je řízena regulací rychlostí toku plynu obsahujícího kyslík a použitým napětím v generátoru [4].

Tabulka 8: Porovnání primárních charakteristik nízko-, středně- a vysokofrekvenčních generátorů ozonu [8]

charakteristika	Nízkofrekvenční (50 – 60 Hz)	Středněfrekvenční (do 1 000 Hz)	Vysokofrekvenční (nad 1 000 Hz)
stupeň složitosti elektroniky			
Maximální napětí	19,5	11,5	10
Požadavky na chladicí vodu ($1.\text{kg}^{-1}$ vyprodukovaného ozonu)	4,2 – 8,3	4,2 – 12,5	2,1 – 8,3
Běžné rozmezí použití	< 227 kg/den	do 907 kg/den	do 907 kg/den
Provozní koncentrace			
% hm. ve vzduchu	0,5 až 1,5 %	1 až 2,5 %	1 až 2,5 %
% hm. v kyslíku	2 až 5 %	2 až 12 %	2 až 12 %
Optimální produkce ozonu (jako procento celkové kapacity generátoru)	60 až 75 %	90 až 95 %	90 až 95 %
Požadovaná energie (kWh.kg^{-1})	vzduchem plněné: 17,6 až 26,5	vzduchem plněné: 17,6 až 26,5	vzduchem plněné: 17,6 až 26,5
	O_2 plněné: 8,8 až 13,2	O_2 plněné: 8,8 až 13,2	O_2 plněné: 8,8 až 13,2

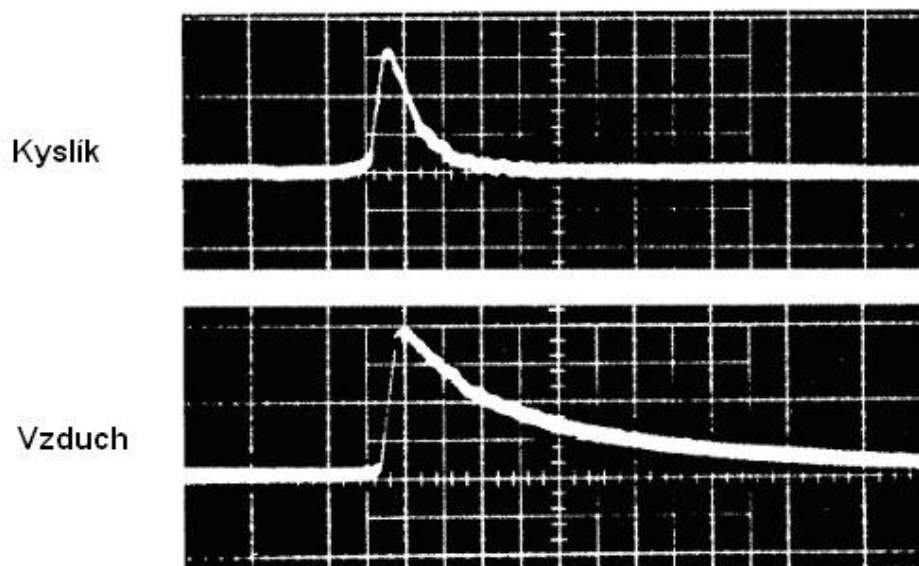
Vlastnosti mikrovýboje

Je prokázáno, že dielektrický bariérový výboj ve vzduchu, nebo kyslíku za přibližně atmosférického tlaku není zdaleka homogenní. Tok proudu skrz výbojovou komoru je způsoben velkým množstvím statisticky rozložených mikrovýbojů. Projevem těchto mikrovýbojů jsou Lichtenbergovi obrazce. Obr. 8 znázorňuje “stopy” jednotlivých mikrovýbojů na fotografické desce, která byla v krátkém kontaktu s výbojem (okolo 1 milisekundy). To, že je ozon tvořen pouze v těchto mikrovýbojích a ne v prostoru mezi nimi je nezbytné k porozumění a optimalizaci podmínek v mikrovýbojovém vedení [22].



Obr. 8: Fotografie Lichtenbergova obrazce znázorňujícího “stopy” jednotlivých mikrovýbojů (Originální velikost: 7 cm × 10 cm) [22]

Jednotlivé mikrovýboje trvají pouze pár nanosekund a trvají asi 2,5 až 3krát déle ve vzduchu, než v kyslíku [1].



Obr. 9: Mikrovýboj vedený v kyslíku a ve vzduchu (Amplituda: 40 mA, čas: 2 ns) [22]

Mikrovýboj má téměř válcovitý profil s poloměrem zhruba 100 μm a rozšiřuje v mnohem širší povrchový výboj v dielektriku. Proudová hustota v mikrovýbojovém vedení může dosahovat hodnot 100-1000 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Díky velmi krátkému trvání mikrovýbojů je přenesený náboj v řádu 10^{-10} až 10^{-9} coulombů a jejich elektronová hustota je v řádu $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Mikrovýbojové vedení může být považováno za krátkodobý doutnavý výboj s elektronovou teplotou přibližně 50 000 K a teplotou

plynu blízkou pokojové teplotě. Efektivita produkce ozonu v takovýchto mikrovýbojích závisí velmi na jejich síle, která může být ovlivněna roztečí komory, tlakem, dielektrikem, vlastnostmi kovové elektrody a do určité míry také elektrickým obvodem (pulzní generátory ozonu). Také vlhkost plnicího plynu má radikální vliv na vlastnosti mikrovýboje a na chemickou reakční dráhu. Z tohoto důvodu je běžně plnicí plyn sušen na rosný bod pod -60°C [22].

3.2 Fotochemický proces

Ozon může být také generován fotochemicky, kde kyslík nebo vzduch, ozářený UV zářením uvnitř fotochemického reaktoru produkuje ozon v malém množství. Fotochemická generace ozonu (POG) vyžaduje vysokou specifickou energii ($\sim 1 \text{ kW h g}^{-1}$). Kvůli nízké účinnosti je tato metoda velice drahá v porovnání s tradiční korónovou metodou. Vzhledem k tomu že technologie POG poskytuje velice dobrou reprodukovatelnost, díky snadné regulaci rychlosti produkce ozonu řízením energie zdroje záření (např. nízkotlaká rtuťová lampa, $\lambda = 185 \text{ nm}$), je tato metoda velmi vhodná pro produkci ozonu v malém množství (pro vyžadují laboratorní účely, eliminaci zápachu, atd.) [2].

3.3 Elektrochemický proces

Několik studií ukazuje, že elektrochemie je nadějná alternativa pro přípravu ozonu "*in situ*". Elektrochemická produkce ozonu (EOP) poskytuje několik rysů, které nejsou dosaženy korónovou metodou, čímž z ní dělá alternativu pro několik aplikací: investiční náklady (na jednotku hmotnosti vyprodukovaného O_3) jsou výrazně nižší než při tradiční korónové metodě a koncentrace O_3 , která může být ve vyprodukovaném plynu dosažena je vyšší. V posledních desetiletích bylo dosaženo několika technologických pokroků souvisejících s EOP. Elektrolytické ozonizátory postavené na technologii pevného polymerního elektrolytu (SPE), které pracují ve vodě bez elektrolytu při okolní teplotě, dovolují aplikaci ozonu přímo do proudu vody pro různé oxidační a dezinfekční procesy. V tomto případě jsou celkové nároky na energii minimalizovány, protože produkce ozonu probíhá při okolní teplotě a vysoký hmotnostní tok ozonu se vyhne zařízením jako jsou rozprašovače plynu a čerpací systémy [2].

3.4 Elektrolytické ozonizátory

Jiná nadějná technologie pro přípravu ozonu je postavena na elektrolytických ozonizátorech využívajících speciálně navržené elektrolyty. V tomto případě je katodickým procesem redukce kyslíku obsaženém ve vzduchu. Specifické nároky na energii jsou velmi podobné nárokům tradiční korónové metody. Tato technologie poskytuje velmi vysokou účinnost ($> 35 \%$), což z ní dělá velkého konkurenta korónové technologie v několika rozdílných aplikacích, kde je nezbytná vyšší koncentrace ozonu v plynné fázi [2].

Elektrolytická výroba ozonu má historický význam, protože syntéza ozonu byla poprvé objevena Schönbeinem v roce 1840 elektrolýzou kyseliny sírové. Jednoduchost vybavení může činit tento proces atraktivním pro malé odvětví uživatelů, nebo v nepřístupných oblastech. S elektrolytickou výrobou jsou spojeny mnohé potenciální výhody, jako je použití střídavého proudu o nízkém napětí, žádná příprava plnicího plynu, redukováná velikost vybavení, možná výroba ozonu o vysokých koncentracích a výroby přímo ve vodě, eliminující směšovací procesy voda/ozon. Problémy a nevýhody této metody zahrnují korozi a erozi elektrod, teplotní přetížení zapříčiněné anodickým přepětím a vysokými proudovými hustotami, potřeba speciálních elektrolytů nebo vody s nízkou vodivostí, tvorbu inkrustace a usazenin na elektrodách při terénních procesech výroby; tvorba volného chloru v procesech, kde jsou přítomny chloridové ionty ve vodě nebo při použití elektrolytu [1].

3.5 Volba plynu pro přípravu ozonu

K dosažení optimálních provozních podmínek, musí plnicí plyn na vstupu generátoru ozonu splňovat následující požadavky: [23]

- mít vysoké procento kyslíku
- být bez nečistot, které mohou negativně ovlivnit proces výroby ozonu
- být suchý (absolutní vlhkost maximálně $0,0000067 \text{ kg.kg}^{-1}$, odpovídající rosnému bodu -60°C při 1 bar abs)
- mít nízkou teplotu (maximální teplota přibližně 25°C)
- mít dost vysoký tlak k zajištění správného provozu generátoru ozonu a absorpčních procesů

Ozonové systémy jsou rozděleny na ty využívající vzduch, čistý kyslík, nebo směs obou. Vysoce čistý kyslík může být zakoupen a skladován jako kapalný (LOX), nebo může být vyráběn na místě kryogenním procesem s vakuovou obrácenou adsorpcí (VSA), nebo tlakovou obrácenou adsorpcí (PSA). Kryogenická výroba kyslíku je komplikovaný proces a je proveditelná pouze ve velkých zařízeních. Tlaková obrácená absorpce je proces, kde je použito speciální molekulové síto za tlaku k selektivnímu odstranění dusíku, oxidu uhličitého, vodní páry a uhlovodíku ze vzduchu, produkující na kyslík bohatý (80-95 % O_2) plnicí plyn. Komponenty použité v tlakové obrácené absorpci jsou podobné těm u vysokotlakých plnicích systémů, kde obě metody používají vybavení pro tlakovou obrácenou molekulovou absorpci [8].

Je nanejvýš důležité, aby byl v korónovém výboji použit suchý plyn. Limitující tvorba kyseliny dusičné je také významná k ochraně generátorů a ke zvýšení účinnosti výrobního procesu. V normálním provozu náležitě navržených systémů je získáno maximálně 3 až 5 g kyseliny dusičné na jeden kilogram ozónu vyprodukovaného ze vzduchu. Pokud je přítomno zvýšené množství vodní páry, tvoří se v jiskrovém výboji větší množství oxidů dusíku. Vznikají také hydroxylové radikály, které se slučují s kyslíkovými radikály a s ozónem. Obě reakce snižují účinnost výroby ozónu. Proto je suchost plnicího plynu velmi významná k získání výtěžku ozónu. Mimo to při použití vzduchu mohou při vyšší vlhkosti oxidy dusíku tvořit kyselinu dusičnou, která může způsobovat korozi [1].

Malá zařízení zpravidla vystačí se vzduchem jako zdrojem kyslíku pro výrobu ozónu, avšak střední a velká zařízení (od výkonnosti asi 0,5 kg ozónu za hodinu) pracují úsporněji s čistým kyslíkem. Jelikož užití čistého kyslíku vede za srovnatelných podmínek k produkci vyšší koncentrace ozónu, náklady na elektrickou energii i investice do zařízení jsou ve srovnání se vzduchem nižší [24].

3.5.1 Vzduchem plněné systémy

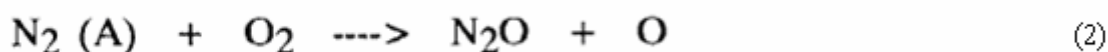
Vzduchem plněné systémy pro výrobu ozonu jsou velmi komplikované, protože musí být vzduch řádně upraven, aby se předešlo poškození generátoru ozonu. Vzduch by měl být čistý a suchý, s maximálním rosným bodem -60°C a bez kontaminantů [8].

V přítomnosti ozonu a atomů kyslíku je NO oxidován přes NO_2 a NO_3 na nejvyšší oxidační stav N_2O_5 . Přítomnost dusíku tudíž poskytuje mnoho reakčních drah pro tvorbu molekul ozonu, čímž velmi zvyšuje účinnost generátoru ozonu. Aktuální chemické reakce, které se vyskytují při výrobě ozonu ze suchého vzduchu jsou komplexnější než u ozonu vyráběného z kyslíku. Komplexnost je způsobena doplňkovou iontovou strukturou (N^+ a N_2^+), excitací a disociací molekul dusíku v plnicím plynu [25].

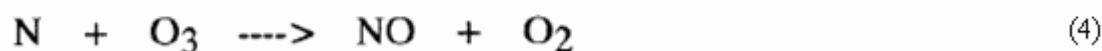
Byly vysvětleny dvě pozoruhodné experimentální pozorování: [22]

- A) přítomnost dusíku očividně poskytuje další reakční dráhy tvorby ozonu
- B) při velmi vysokých specifických energiích se drasticky mění chování výboje – jmenovitě se tvorba ozonu zhroutí a všechny dříve vyrobený ozon je zničen (stav otravy výbojem, ozone-less mód)

Klíčem tohoto fenoménu je stopová přítomnost oxidů dusíku, která může být detekována na výstupu vzduchem plněných generátorů ozonu. Kinetika vzniku NO_x může být shrnuta následujícím způsobem. Oxid dusný N_2O a oxid dusnatý NO jsou prvními oxidy vzniklými během 10 ns po zahájení mikrovýboje. Hlavní reakce vedoucí k tvorbě N_2O zahrnuje metastabilní excitovanou $\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_u^+)$ molekulu: [22]

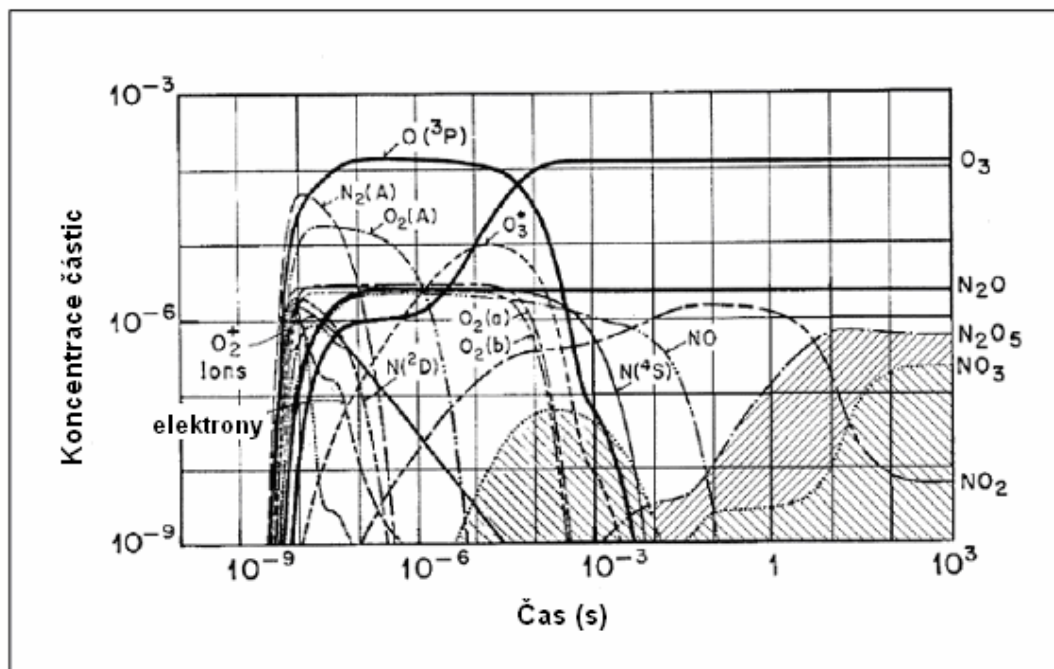


Oxid dusný je tvořen hlavně dvěma reakcemi zahrnující atomy dusíku:



Reakce 3 vede k dalším atomům kyslíku, které mohou nakonec tvořit ozon.

Zde jsou další dvě reakční dráhy: [22]



Obr. 10: Mikrovýboj ve vzduchu (20 % O_2 /80 % N_2) [25]

3.5.2 Kyslíkem plněné systémy

Systémy plněné kapalným kyslíkem jsou relativně jednoduché a skládají se ze zásobních tanků, odpařovačů k převedení do plynné fáze, filtrů odstraňujících nečistoty a regulátorů tlaku k omezení tlaku plynu na generátor ozonu [8].

Použitím kyslíku, nebo obohacením plnicího vzduchu o kyslík může být výrobní kapacita daného generátoru zvýšena 1,7 až 2,5krát, oproti výrobní kapacitě se vzduchem v závislosti na daných parametrech (např. výbojová komora a frekvence proudu). Výtěžek získaný při použití o kyslík obohacený plnicí plyn je zvýšen s těsnějším rozmístěním molekul plynu a použitím vyšší frekvence elektrického proudu [1].

Tabulka 9: Porovnání systémů plněných vzduchem a vysoce čistým kyslíkem [8]

Zdroj	Výhody	Nevýhody
Vzduch	Běžně používané vybavení	Větší spotřeba energie na objem ozonu
	Osvědčená technologie	Potřeba značného množství zařízení pro zacházení s plynem
	Vhodné pro malé a velké systémy	Maximální koncentrace ozonu 3–5%
Kyslík (běžný)	Vyšší koncentrace ozonu (8–14 %)	Bezpečnostní hledisko
	Vhodné pro malé a velké systémy	Potřeba materiálů odolných na kyslík
LOX	Potřeba menšího množství zařízení	Proměnlivé náklady na LOX
	Jednoduchý provoz a údržba	Skladování kyslíku namísto (bezpečnostní hledisko)
	Vhodné pro malé a střední systémy	Ztráta uskladněného LOX, pokud není používán
	Možnost skladování nadbytku kyslíku k dosažení maximálních požadavků	
Kryogenní výroba kyslíku	Zařízení podobné tomu k přípravě kyslíku ze vzduchu	Komplexnější než LOX
	Proveditelné pro velké systémy	Drahé vybavení pro nakládání s plynem
	Možnost skladování nadbytku kyslíku k dosažení maximálních požadavků	Investičně nákladné
		Komplexní systémy pro provoz a údržbu

3.6 Směšování ozonu s vodou

Účinnost ozonu buď jako dezinfektantu, nebo jako oxidantu je ovlivněna reakční kinetikou ozonu a rychlostí hmotnostního přestupu ozonu z plynné fáze do kapalné. Takže ozonizační proces značně závisí na parciální koncentraci ozonu v plynné fázi (O_2/O_3) a na rychlosti hmotnostního přestupu ozonu. Zatímco koncentrace v plynné fázi je limitována systémem generujícím ozon, později závisí na distribuci ozonu v kapalné fázi, zajištěné kapalina/plyn směšovací systém. Nejeefektivnější způsob, jak zvýšit hmotnostní rychlost přestupu ozonu je zvýšení interfaciální plochy dostupné pro přestup hmoty, snížením velikosti bublin plynu dispergovaného v roztoku a zvýšením jejich doby setrvání. Takže rychlost přestupu hmoty bude maximální, když bude dané množství směsi (O_2/O_3) zavedené do kapaliny tvořit velké množství velmi malých bublinek, čili zvýšením na maximální reakční plochu umístěnou na fázovém rozhraní kapalina/plyn. Tedy dva významné parametry pro směšovací reaktor kapalina-plyn jsou disperzní objem kapalina/plyn, V a specifický kontaktní povrch kapalina/plyn, a . Hodnota a souvisí s objemem plynné frakce (volná frakce), ε a se Sauterovým průměrným průměrem bublin, d_s , plynu. Pokud se plynná fáze skládá z N kulovitých bublin různých průměrů, d , potom: [2]

$$a = \frac{N\pi\langle d^2 \rangle}{V} \quad (7)$$

Kde $\langle d^2 \rangle$ je průměr druhých mocnin průměrů. Podobně je objem plynu dán vztahem:

$$\varepsilon V = \frac{N\pi\langle d^3 \rangle}{6} \quad (8)$$

Tudíž je specifický kontaktní povrch dán:

$$a = \frac{6\varepsilon\langle d^2 \rangle}{\langle d^3 \rangle} = \frac{6\varepsilon}{d} \quad (9)$$

Význam distribuce velikosti bublin v kapalné fázi je získán analýzou rovnice 5, která ukazuje, že a je nepřímě úměrné průměrné velikosti bublin dispergovaného plynu. Z teoretického hlediska nezávisí průměrná velikost bublin pouze na vlastnostech plynu a kapaliny, ale také ve velkém rozsahu na mechanismu zodpovědném za rozpad a vzájemné spojení bublin, tedy na hydrodynamických vlastnostech reaktoru [2].

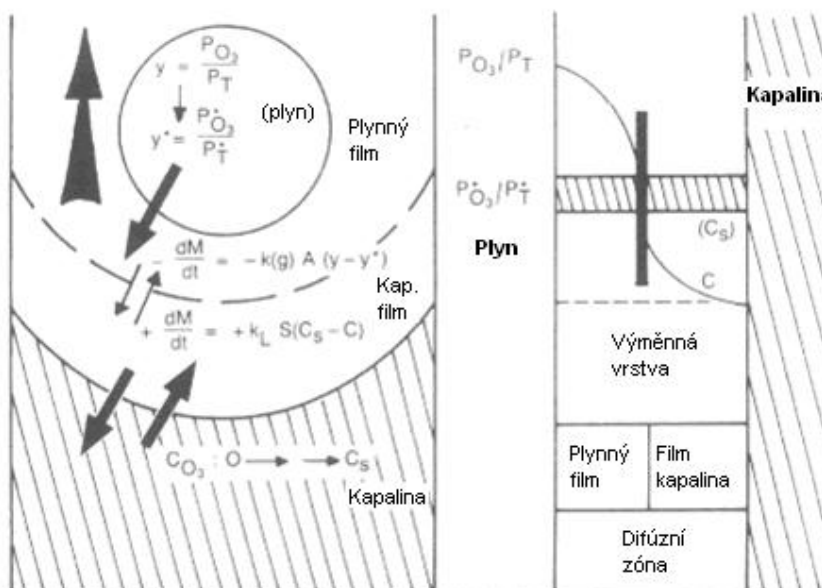
3.6.1 Přestup ozonu do vody bez chemické reakce

Přestup ozonu do vody bez chemické reakce je v současnosti přijímán, jako proces probíhající podle modelu dvojité vrstvy (Obr. 11). Hnací síla je $(C_L^* - C_L)$. Experimentální určení koeficientů filmu k_L a k_G je velmi obtížné. Když je rovnovážné rozložení mezi dvěma fázemi lineární, mohou být použity celkové koeficienty, které se mnohem snadněji experimentálně určují. Celkové koeficienty mohou být určeny z hlediska plynné, nebo kapalné fáze. Každý koeficient je založen na výpočtu celkové hnací síly, dané rozdílem mezi objemovou koncentrací jedné fáze (C_L nebo C_G) a rovnovážnou koncentrací (C_L^* nebo C_G^*) odpovídající objemové koncentraci druhé fáze. Při kontrole odporu je v kapalné fázi běžně používán celkový koeficient přestupu hmoty K_L : [1]

$$m = k_G a (C_G - C_{Gi}) = k_L a (C_L - C_{Li}) = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (10)$$

Kde m je specifická rychlost přestupu hmoty. To zjednodušuje výpočty ve kterých nemusíme znát koncentrační gradienty ve filmu a výsledné koncentrace fázovém rozhraní (C_{Li} nebo C_{Gi}). V této rovnici je a specifický výměnný povrch v kapalném filmu a závisí na podmínkách jako jsou míchání,

tlak a celkových objemech plynu a kapaliny. Měření tohoto povrchu je velmi obtížné. To je překonáno jeho zařazením s celkovým koeficientem přestupu hmoty. Nejspolehlivější hodnoty k_L pro ozón jsou v řádu $2\text{--}3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, což je asi 2,5krát nižší než pro kyslík [1].



Obr. 11: Schéma dvouvrstvého přestupu [1]

3.6.2 Absorpce s chemickou reakcí

Pokud je ozon převeden do kapaliny, je spotřebován chemickou reakcí. Specifický přestupový koeficient k_L už není ovlivněn pouze difúzí, poté co je významná část ozonu rozpuštěného v kapalně fázi vyčerpávána nepetržitě.

Tudíž,

$$k_L(R) > k_L \text{ and } (k_L(R)/k_L) = B \quad (11)$$

Kde $k_L(R)$ je koeficient přestupu při chemické reakci. Stupeň zlepšení závisí na relativní koncentraci reagující sloučeniny v každé fázi, její rozpustnosti a relativnímu odporu přestupu hmoty a reakčních krocích. Přibližná hodnota B je dána Dancwertem:

$$B = [1 + (D_{O_3} k_1)/k_L]^{1/2} \quad (12)$$

B je akcelerační koeficient, často zvaný posilující faktor (E), pro přestup ozonu, zatímco k_1 je rychlostní konstanta prvního řádu pro oxidaci a D_{O_3} je difúzní koeficient. Pokud je reakce velmi rychlá, například oxidace roztoku jodidového iontu při $k_1 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, probíhá oxidace pouze na povrchu bublin a žádný ozon není přenesen do kapalně fáze ($B \sim 2,3$). Pro hodnotu $k_1 = 10^2 \text{ s}^{-1}$, která je v rozmezí snadno oxidovatelných organických sloučenin o koncentraci $0,1\text{--}0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, je B stále kolem 1,2. Pro $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ a menší může být přímý efekt reagujících rozpuštěných sloučenin na přestup plynu zanedbatelný [1].

3.6.3 Zařízení pro směšování ozonu s vodou

Jakmile je plynný ozon převeden do vody, reaguje s organickými a anorganickými složkami včetně patogenů. Ozon, který není převeden do vody během kontaktu odchází ze směšovače jako volný plynný ozon. Efektivita přestupu vyšší než 80 % je běžně požadována pro účinnou dezinfekci ozonem [8].

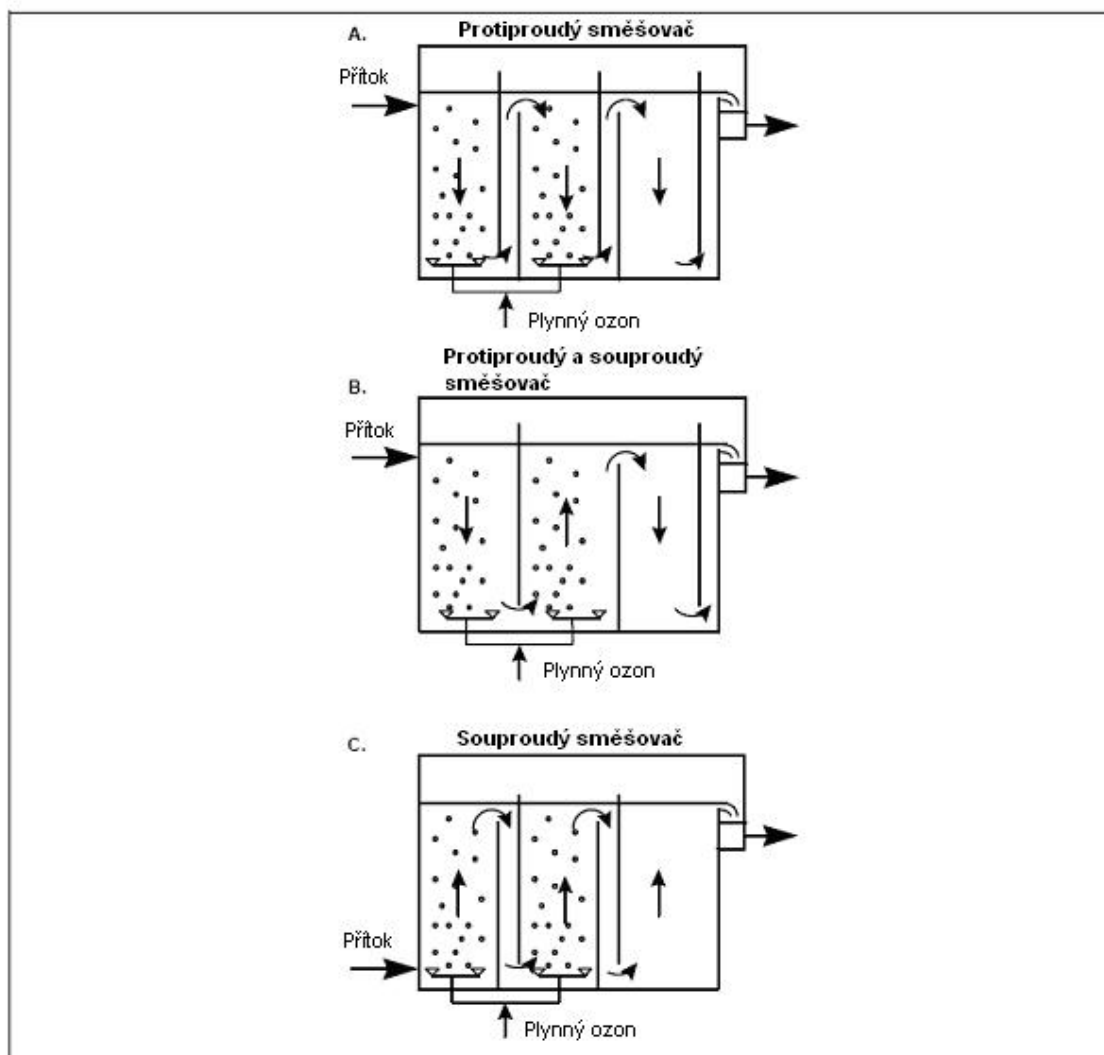
Směšovače kapalina/plyn současně používané v úpravě vody obsahují ponorné vývody, jako jsou trysky, rozprašovače, gumové membrány a elektrostaticky rozprašující generátory mikrobublin. Kombinace s těmito zařízeními generujícími bubliny, zajišťující mechanické promíchání, může být použita k zvýšení kontaktu mezi fázemi. Takovéto zařízení dodávají kinetickou energii velkému objemu tekutiny, aby zajistily účinnou dispergaci bublin. Použití difuzorů plynu v nádržích za zvýšeného tlaku zajišťuje provozní podmínky s velmi vysokou účinností, tudíž redukcí dávky O_3 a kontaktního času. Na druhou stranu poskytují otevřené nádrže (za atmosférického tlaku) nízkou dezinfekční účinnost v porovnání s tlakovými nádržemi a dosahují značně větší ztráty O_3 do atmosféry. Koncentrace ozonu produkovaného korónovým procesem je tak nízké, že účinnost přestupu do kapalné fáze je extrémně významné kritérium. Z tohoto důvodu jsou používány velmi hluboké a kryté kontaktní komory, kde je směs O_2/O_3 všeobecně rozptýlena ode dna komory v jemných bublinách, které zajišťují promíchání odpadní vody, jakož i dosažení maximálního hmotnostního přestupu ozonu a jeho zužitkování [2].

Běžné metody rozpouštění ozonu jsou: [8]

- směšovače s rozprašováním bublin
- injektory
- turbínové mixéry

3.6.3.1 Směšovače s rozprašováním bublin

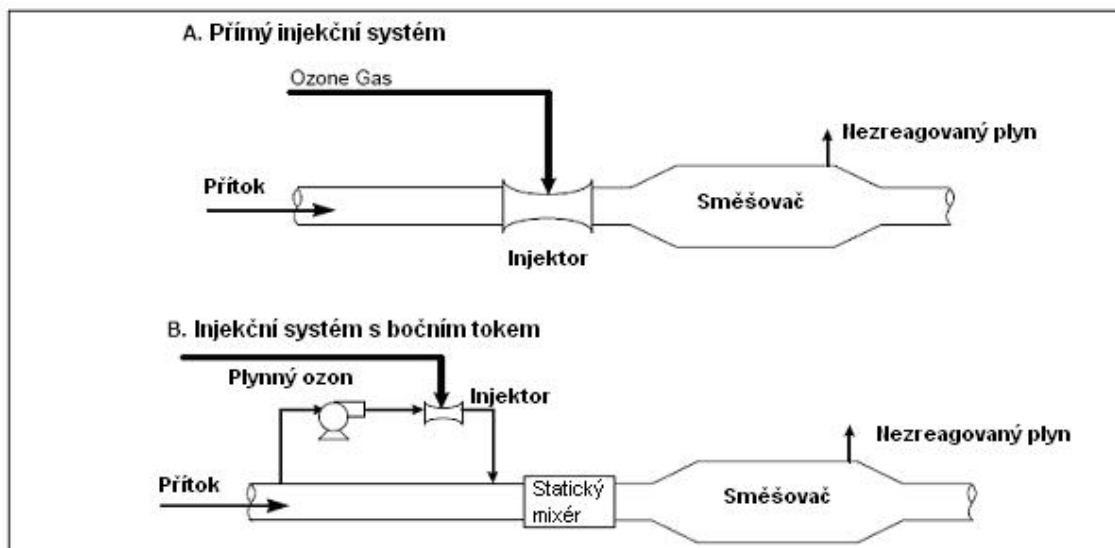
Tato metoda nabízí výhody v podobě nulových požadavků na přídavnou energii, vysokých rychlostí přestupu ozonu, flexibility procesu, provozní jednoduchosti a žádných pohyblivých součástí. Obr. 12 znázorňuje typický třístupňový směšovač ozonu s rozprašováním bublin. Toto zobrazení ukazuje protiproudou konfiguraci (ozon a voda proudí opačným směrem), střídavé uspořádání sou proud/protiproud a sou proudé uspořádání (ozon a voda proudí stejným směrem). Počet stupňů může být pro dezinfekci ozonem v rozmezí od dvou do šesti, s tím že většina úpraven používá dvě, nebo tři komory k směšování a reakcím (Langlais et al., 1991). Směšovače s rozprašováním bublin jsou typicky konstruovány s hloubkou vody 5,5 až 6,7 m k dosažení 85% až 95% účinnosti přestupu ozonu. Ne všechny ozon je však předem do vody, a tak jsou směšovací komory kryté, aby se zabránilo úniku volného plynu. Tento plyn je poté vháněn do ozonové destrukční jednotky, obvykle katalyzátor, termální rozpad, nebo jejich kombinace [8].



Obr. 12: Směšovače s rozprašováním bublin ozonu [8]

3.6.3.2 Rozpouštění injektorem

Metoda injektoru je běžně používána v Evropě, Kanadě a Spojených státech. Ozon je vstříknut do proudu vody za podtlaku, který je tvořen ve zúžené části, tlačícím ozon do proudu vody. V mnoha případech je vháněn boční tok za vyššího tlaku, ke zvýšení vakua pro vstříknutí ozonu. Poté co je ozon vstříknut do bočního toku, je tento tok obsahující všechny přidávaný ozon kombinován se zbývajícím tokem o vysoké turbulenci, pro zvýšení rozptýlu ozonu do vody. Obr. 13 znázorňuje typický přímý a boční injekční systém směšování ozonu a vody. [8]



Obr. 13: Injekční systémy [8]

Poměr kapalina plyn je klíčovým parametrem používaným pro návrh systému obsahující injektor. Tento poměr by měl být menší než $5,01 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3 \cdot \text{min}^{-1}) / (\text{l} \cdot \text{min}^{-1})$ pro optimalizaci účinnosti přestupu (Langlais et al. 1991). Dosažení tohoto kritéria běžně vyžaduje relativně nízké dávky ozonu a koncentrace ozonu ve směsi plynů větší než 6 hm.%. Vysoké koncentrace ozonu mohou být produkovány použitím středně frekvenčního generátoru a kapalného kyslíku jako plnicího plynu. K dosažení požadavků na hodnotu CT je vyžadován dodatečný kontaktní čas za injektorem. Dodatečný kontaktní objem je určen v souvislosti s použitou dávkou ozonu a odhadnuté zbytkové koncentrace k zajištění požadavků na hodnotu CT.

Výhody:

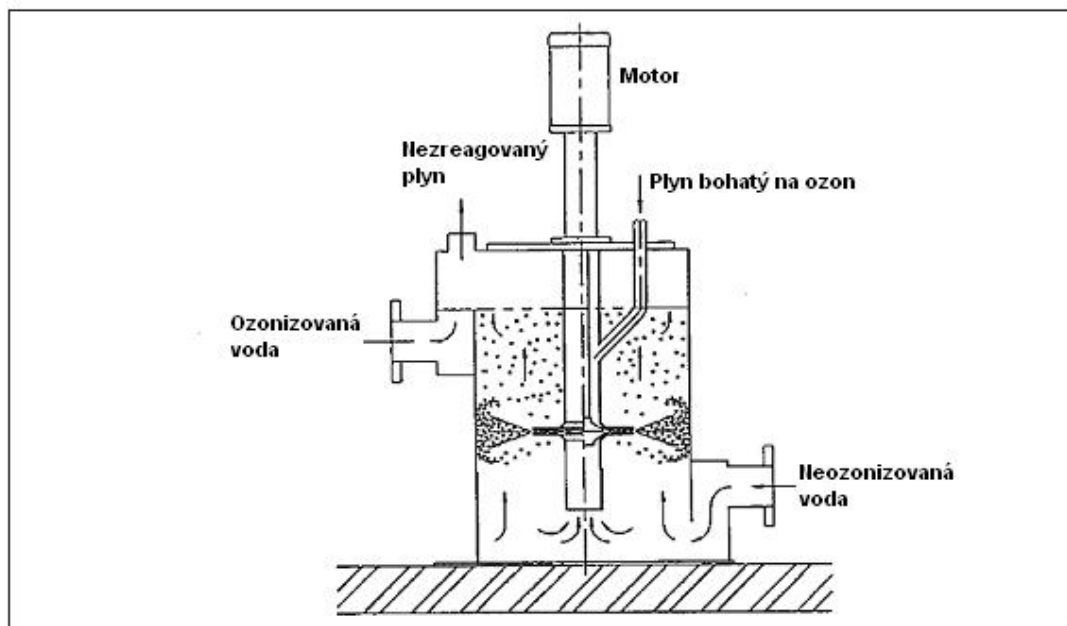
- ✓ vstřikování a statické míchání nemá žádné pohyblivé části
- ✓ velmi účinný přestup ozonu
- ✓ hloubka směšovače je menší než u rozprašování bublin

Nevýhody:

- ✓ dodatečné tepelné ztráty (využití energie) použitím statických mixérů, které mohou vyžadovat čerpání
- ✓ komplexnější provoz a vyšší náklady [8]

3.6.3.3 Turbínové směšovače

Turbínové mísiče jsou používány k plnění ozonu do směšovače a promíchání ozonu s vodou ve směšovači. Obr. 14 ilustruje běžný turbínový směšovač. Zobrazené sestavení turbínového mísiče ukazuje motor, umístěný vně nádrže a umožňující přístup k údržbě. Jiné sestavy využívají ponornou turbínu. Účinnost přestupu ozonu u turbínových směšovačů může být větší než 90 %. Avšak spotřeba energie k dosažení této účinnosti je 4,9 až 6 KWh na kg převedeného ozonu. Nádrže turbínových směšovačů mají hloubku vody od 1,8 do 4,6 m a oblast rozptylu se liší od 1,5 do 4,6 m. A opět jako s injekčním směšováním, nemůže být v turbínové nádrži dostupný dostatečný kontaktní čas k dosažení požadavků na hodnotu CT; tudíž může být požadován dodatečný kontaktní objem [8].



Obr. 14: Turbínový směšovač ozonu [8]

Výhody:

- ✓ přestup ozonu je zlepšen turbulencí, která vede k menším bublinám
- ✓ hloubka směšovače je menší než u rozprašování bublin
- ✓ odsávací turbíny mohou zachytávat nezreagovaný plyn z jiných komor pro další použití
- ✓ eliminuje starosti s překážejícím rozprašovačem

Nevýhody:

- ✓ vyžaduje energii
- ✓ měl by být zachován konstantní rychlostní tok ozonu, což snižuje účinnost přestupu ozonu
- ✓ požadavky na údržbu pro turbínu a motor [9]

3.6.4 Destrukce uvolněného ozonu

Finální krok procesu, destrukce uvolněného plynu, je požadován protože je ozon toxický v koncentracích přítomných ve vystupujícím plynu. Koncentrace ozonu ve výstupním plynu odcházejícím ze směšovače je většinou vysoko nad smrtelnou koncentrací. Například při 90% účinnosti přestupu ozonu, budou stále 3 % plnicího proudu obsahovat 3 000 ppm ozonu ve výstupním plynu. Tento plyn je zachytáván a ozon se přeměňuje zpět na kyslík před uvolněním do atmosféry. Ozon je ihned zničen při vysoké teplotě ($>350^{\circ}\text{C}$, nebo katalýzou probíhající nad 100°C) k zamezení nahromadění vlhkosti. Jednotka pro destrukci uvolněného plynného ozonu je navržena k redukci koncentrace na 0,1 ppm ozonu podle objemu, současného limitu stanoveného OSHA pro vystavení pracovníku při 8 hodinové směně. Dmychadlo je použito na výtlačné straně jednotky k vytlačení vzduchu ze směšovače, čímž vzniká slabé vákuum, které zajišťuje že žádný ozon neunikne [8].

4 ROZPAD OZÓNU VE VODĚ

V čistých vodných roztocích se ozon rozpadá řadou kroků zahrnujících tvorbu radikálů [6].

Kinetika a mechanismus rozpadu vodného ozonu byly studovány na různých úrovních po desetiletí. Obecně je zde shoda, že reakce rozpadu ozonu je komplikovaná radikálová řetězová reakce, ačkoli nedávné studie zpochybňují tento názor do jisté míry za kyselých podmínek. Na základě dat z dostupné literatury se ve druhé polovině osmdesátých let objevují dva velmi detailní kinetické modely pro interpretaci výsledků za neutrálních-alkalických podmínek. Zatímco tyto modely obsahují pár běžných propagačních kroků, jsou esenciálně odlišné pokud jde o iniciační kroky, počet a význam individuálních řetězových přenašečů a dominantních reakčních kroků. Modely vedly k rozdílným závěrům týkajících se základních rysů rozpadu ozonu [5].

Tabulka 10: Rozpad ozonu ve vodném roztoku [6]

Hoigné, Staehelin and Bader	Gordon, Tomiyasu and Fukutomi
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2 + O_2^- \quad k_1 = 7.0 \cdot 10^1 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{10}} HO_2 + O_2 \quad k_{10} = 40 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_3} H^+ + O_2^- \quad k_2 = 10^{-4.8}$	$HO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{11}} HO_2 + O_3^- \quad k_{11} = 2.2 \cdot 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3 + O_2^- \xrightarrow{k_4} O_3^- + O_2 \quad k_3 = 1.6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$HO_2 + OH^- \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{13}} H_2O + O_2^- \quad k_{12} = 10^{-4.8}$
$H^+ + O_3^- \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} HO_3 \quad k_4 = 5.2 \cdot 10^{10} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-4} = 2.3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$O_3 + O_2^- \xrightarrow{k_5} O_3^- + O_2 \quad k_5 = 1.6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_3 \xrightarrow{k_5} HO + O_2 \quad k_5 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$H_2O + O_3^- \xrightarrow{k_{13}} OH + O_2 + OH^- \quad k_{11} = 20-30 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO + O_3 \xrightarrow{k_6} HO_4 \quad k_6 = 2.0 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$HO + O_3^- \xrightarrow{k_{14}} O_2 + HO_2 \quad k_{14} = 6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_4 \xrightarrow{k_7} HO_2 + O_2 \quad k_7 = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$HO + O_3^- \xrightarrow{k_{15}} O_3 + OH^- \quad k_{15} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_4 + HO_4 \longrightarrow H_2O_2 + 2 O_3$	$HO + O_3 \xrightarrow{k_{16}} HO_2 + O_2 \quad k_{16} = 4.2 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_4 + HO_3 \longrightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$	

Hoigné, Staehelin a Bader (model HSB) [9] stanovili, že počáteční krok je přenos atomu kyslíku z ozonu na hydroxylový iont, následovaný reverzibilním přenosem jednoho elektronu. Naproti tomu Gordon, Tomiyasu a Fukutomi (model GTF) [26] stanovili pouze přenos atomu ozonu. Nicméně je základní reakcí obou mechanismů je počáteční krok, kdy reaguje ozon s HO^- . Dále ještě odstranění peroxidového aniontového radikálu, O_2^- , a HO radikálu v řetězové reakci, redukující rychlost rozpadu ozonu [6].

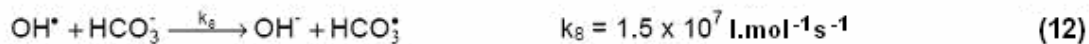
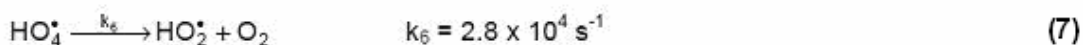
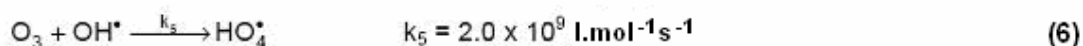
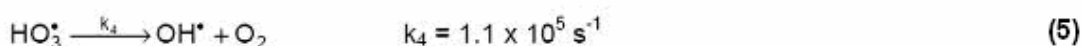
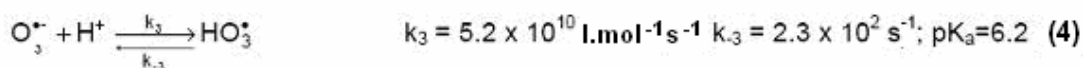
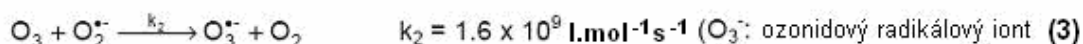
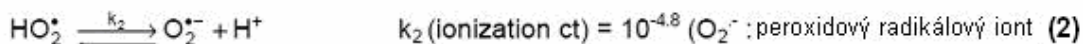
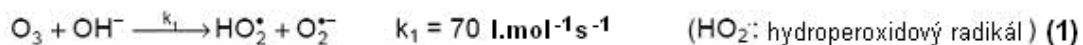
Model GTF stanovuje následující iniciační sekvenci:



a naznačuje, že hlavní řetězový přenašeč je O_3^- radikál. Původně vyvinutý HSB model zahrnoval odlišný iniciační reakci a předpokládal, že HO_3 a HO_4 radikály hrají významnou roli v rozpadu ozonu. V současných výzkumech byl model HSB poněkud upraven doplněním o to, že iniciace probíhá podle rovnic 13 a 14, ale ostatní části modelu nebyly změněny. Dřívější modelové výpočty slouží jako jasný důkaz toho, že ani GTF ani HSB modely v jejich originální formě neposkytují dostatečnou interpretaci experimentálních pozorování. Usoudilo se, že bude potřeba dalších dodatečných studií k prozkoumání různých aspektů reakce, za účelem vyvinutí spolehlivějšího kinetického modelu. Evidentní nesrovnalosti vyvstávající z experimentálních komplikací a zjednodušených vyhodnocujících metod je potřeba vyjasnit [5].

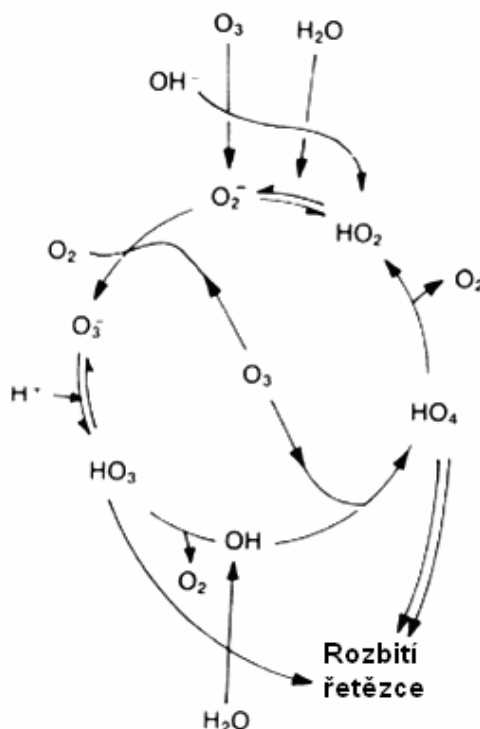
Rozpad ozonu probíhá řetězovým procesem, který může být vyjádřen následujícími fundamentálními reakcemi, založenými na dvou nejvýznamnějších modelech (modely HSB, GTF), zahrnující iniciační krok (Tab. 11, rovnice 1-2), propagační krok (Tab. 11, rovnice 3-7) a zrušení řetězových reakčních kroků (Tab. 11, rovnice 8-12) [1].

Tabulka 11: Rozpad ozonu ve vodném roztoku [1]



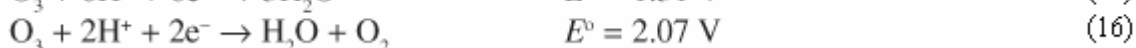
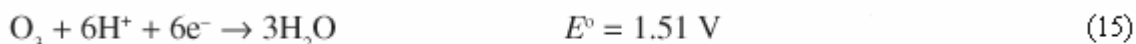
Podle tohoto mechanismu (Tab. 11) zahájí hydroxylový iont (HO^-) řetězovou reakci po vstupu ozonu do vody. Řetězová reakce je udržována radikálem $\text{HO}_2^\bullet$, který poté iniciuje další reakci. Hydroxylový radikál ($\text{HO}^\bullet$) je nejdůležitější molekula vznikající během rozpadu ozonu. Ozon může ve vodném prostředí reagovat přímo se substrátem, jako molekulární ozon, nebo nepřímo, přes radikálové meziprodukty vznikající během rozpadu ozonu ve vodném prostředí. A tak v závislosti chování ozonu ve vodném prostředí může být selektivita ozonace vysoká (přímá reakce), nebo nízká (nepřímá reakce) [2].

Celkové schéma mechanismu rozpadu ozonu je znázorněno na Obr. 15. První základní část v reakčním diagramu a v hodnotách rychlostních konstant je, že iniciační krok s volným radikálem tvoří rychlost určující krok reakce. Druhá část je, že regenerace peroxidového radikálového iontu $\text{O}_2^{\bullet-}$, nebo jeho protonované formy HO_2 z hydroxylového radikálu zahrnuje spotřebu jednoho molu ozónu. Jako výsledek budou všechny látky, schopné pohltit hydroxylový radikál bez regenerace peroxidového radikálového iontu, způsobovat stabilizační efekt molekuly ozonu ve vodě [1].



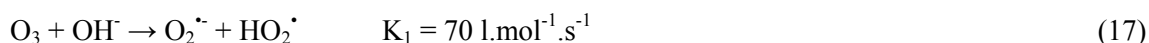
Obr. 15: Mechanismus rozpadu ozónu [9]

Vzhledem k tomu že radikál ($\text{HO}^\bullet$) není selektivní a má velmi vysoký oxidačně-redukční potenciál je tento radikál mnohem více účinným oxidantem než samotný ozon. Následující reakce znázorňují standardní redoxní potenciály: [2]



4.1 Nepřímá reakce

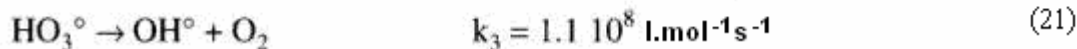
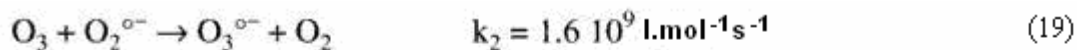
Nepřímá reakční cesta zahrnuje radikály. Prvním krokem je rozpad ozonu, urychlený iniciátory (např. HO^-), produkující sekundární oxidanty jako hydroxylové radikály ($\text{HO}^\bullet$). Ty reagují neselektivně a okamžitě ($k = 10^8 - 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) s rozpuštěnými látkami. Radikálová cesta je velice komplexní a je ovlivněna mnohými látkami. Hlavní reakce a produkty reakce radikálové cesty staví na dvou nejvýznamnějších modelech a jsou probrány níže (modely HSB, GTF). Reakce mezi hydroxylovým iontem a ozonem vede ke vzniku jednoho radikálu peroxidového anionu $\text{O}_2^{\bullet-}$ a jednoho hydroperoxidového radikálu $\text{HO}_2^\bullet$ [27].



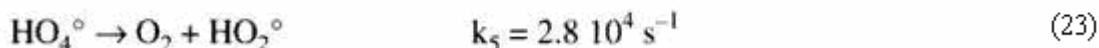
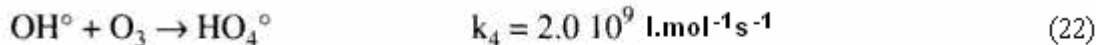
Hydroperoxidový radikál je v acido-bazické rovnováze



Radikál ozonidového anionu ($\text{O}_3^{\bullet-}$), vznikající reakcí mezi ozonem a radikálem peroxidového anionu $\text{O}_2^{\bullet-}$, se po reakci s H^+ okamžitě rozpadá na hydroxylový radikál.



Tento hydroxylový radikál může reagovat s ozonem následující cestou: [27]



Díky rozpadu HO_4° na kyslík a hydroperoxidový radikál může začít řetězová reakce nanovo. Látky, které přeměňují HO° na peroxidové radikály $\text{O}_2^{\circ-}/\text{HO}_2^{\circ}$ podporují řetězovou reakci a nazýváme je propagátory. Organické molekuly, R, se mohou chovat také jako propagátory. Některé z nich obsahují funkční skupiny, které reagují s HO° a produkují radikály R° .



Pokud je přítomen kyslík, vznikají organické peroxo-radikály ROO° . Ty mohou dále reagovat, eliminací $\text{O}_2^{\circ-}/\text{HO}_2^{\circ}$ a tak znovu vstupovat do řetězové reakce.



Experimentální důkaz o existenci HO_4° , nezbytný pro ověření reakční cesty, kterou navrhl Hoigné, chybí. Tyto radikály se nenacházejí v řetězovém cyklu navrženém Tomiyasu et al. (1985). Nicméně jsou výsledky obou modelů shodné v tom, že: rozpad ozonu, který může být iniciován hydroxidovým iontem, vede k řetězové reakci a produkci rychle reagujících a tudíž neselektivních hydroxylových radikálů. To také znamená, že HO° mají velmi krátký poločas rozpadu (např. méně než 10 μs při počáteční koncentraci $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Díky jeho elektrofilním vlastnostem HO° reaguje v místě s nejvyšší elektronovou hustotou cílové molekuly [27].

4.2 Přímá reakce

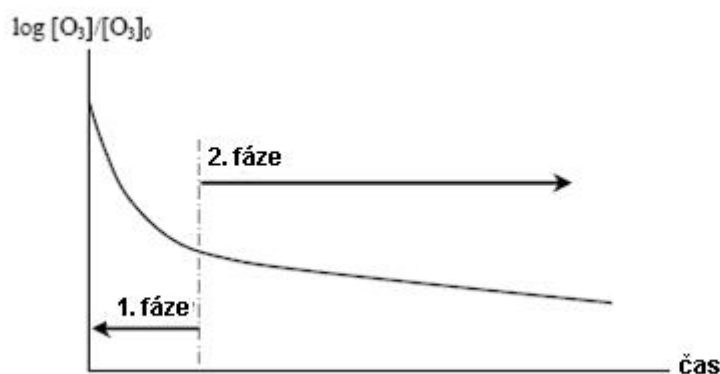
Přímá oxidace ($\text{M} + \text{O}_3$) organických sloučenin ozonem je selektivní reakce s malou rychlostní konstantou reakce, typicky v rozmezí $k_d = 1,0 - 10^3 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Molekula ozonu reaguje s násobnou vazbou (což je způsobeno dipólovou strukturou ozonu) a vede k štěpení v vazby, které je založené na Criegeeheho mechanismu. Samotný Criegeeheho mechanismus byl navržen pro bezvodé roztoky [27].

Dipólová struktura ozonu zapříčiňuje cyklo adici na násobné vazby (Criegeeheho mechanismus) za tvorby ozonidů. Ozon je také silný elektrofil a reaguje rychle s organickými a anorganickými sloučeninami přenosem kyslíkového atomu. Reaktivita je zvýšena elektron donorní skupinou a snížena elektron akceptorní skupinou. V případě elektron akceptorní skupiny se ozon chová jako nukleofil [6]. Všeobecně reagují mnohem rychleji ionizované nebo disociované formy organických sloučenin, než neutrální (nedisociované) formy. Olefiny bývají reaktivnější než aromatické sloučeniny se stejnými substituenty. Obecně řečeno, je přímá ozonizace významná, pokud je radikálová reakce inhibovaná. To znamená, že voda buď neobsahuje sloučeniny, které iniciují řetězovou reakci (iniciátory), nebo

obsahuje mnoho látek, které terminují řetězovou reakci (scavengery). Se stoupající koncentrací scavengerů směřuje oxidační mechanismus k přímé reakci. Proto hraje anorganický i organický uhlík významnou roli. Obvykle, za kyselých podmínek ($\text{pH} < 4$), převažuje přímá reakce. Nad $\text{pH} = 10$ se mechanismus reakce mění na nepřímý. U podzemních a povrchových vod ($\text{pH} \sim 7$) mohou být důležité oba mechanismy [27].

4.3 Fáze ozonizace

Po přidání ozonu do vody dojde k jeho okamžitému rozpadu a vzniku hydroxylového radikálu jako sekundárního produktu. Rozpad probíhá ve dvou fázích, počáteční fázi s poločasem rozpadu v řádu sekund a druhou fází s poločasem rozpadu v řádu desítek minut. Počáteční fáze probíhá příliš rychle na to, aby byla studována s běžnou měřicí technikou jako je systém opakovaného rozprašování (batch-disperser system). Nicméně je značně významné, že velké množství přidaného ozonu je spotřebováno během prvních dvaceti vteřin. V případě ozonizace odpadní vody za standardních podmínek dochází ke spotřebování veškerého ozonu během těchto dvaceti vteřin [20].



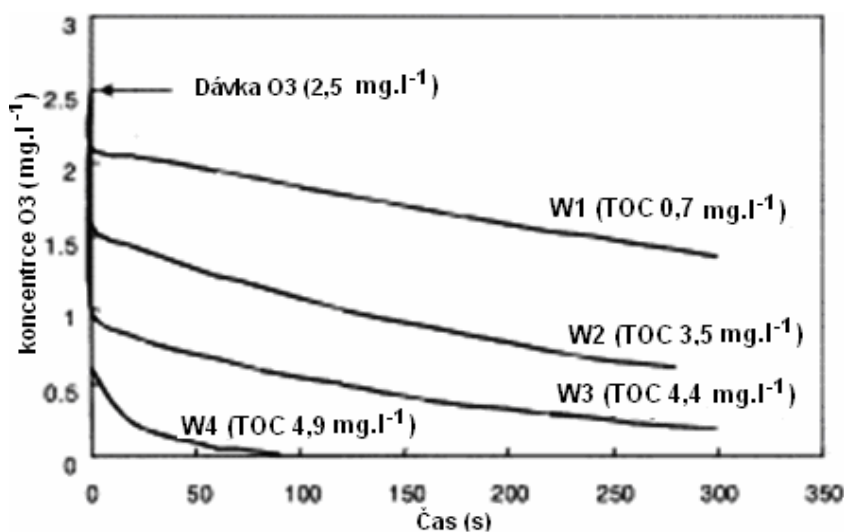
Obr. 16: Fáze rozpadu ozonu ve vodě [20]

4.3.1 První fáze

Počáteční fázi je věnována mnohem menší pozornost, ačkoli je rozhodující z hlediska účinnosti systému stejně tak, jako porozumění oxidačním mechanismům během ozonizace. Obtížnost v měření koncentrace ozonu v tak krátkém časovém intervalu doposud významně brzdilo výzkum. Díky své rychlosti byla počáteční fáze nazvána “okamžitá spotřeba ozonu” (IOD/ID). Hoigné a Bader ukazují, že výzkum ozonace přírodních vod by měl vždy obsahovat dvě standardní měření k poskytnutí regulérních srovnání: ID a druhý poločas rozpadu ozonu, kde ID je definováno jako množství ozonu spotřebovaného během prvních 20 vteřin ozonizace. Druhý poločas rozpadu charakterizuje autokatalyckou fázi procesu rozpadu ozonu. Doba 20 vteřin je experimentálně určena. Odpovídá prvnímu možnému měření koncentrace ozonu ve standardních kinetických experimentech používajících dávkovací reakční nádobu s rozprašovačem (batch reaktor vesel with disperser). Komerční systémy zhášení toku (quench flow systems) dovolují měření po ~ 1 milisekundě (Bio-Logic, Applied-Photophysics, Olis, KinTek). Byly použity k charakterizaci rozpadu ozonu a tvorby hydroxylového radikálu během počáteční fáze ozonizace. Bylo zjištěno, že kinetika rozpadu ozonu je vyššího řádu v počáteční fázi, než během druhé fáze, kde reakce probíhá podle kinetiky prvního řádu. Mimo to, přidavek $\text{HO}^\bullet$ scavengerů nestabilizuje rozpad ozonu během počáteční fáze. To naznačuje, že počáteční fáze není řízena autokatalytickou řetězovou reakcí, která je odpovědná za

rozpad ozonu během druhé fáze. Tudíž se předpokládá, že počáteční fáze je řízena přímou reakcí ozonu s konkrétními skupinami obsaženými v organických látkách. Kinetika počáteční fáze byla později přesně popsána kinetickým modelem, který vysvětluje distribuci těchto reaktivních skupin, čímž podpořil zmíněné hypotézy. Aminové a fenolové funkční skupiny, které jsou všudypřítomnými skupinami v organické hmotě a reagují ochotně s ozonem během deprotonace, vykazují velmi velký výtěžek $\text{HO}^\bullet$ během ozonizace. Bylo také zjištěno, že chlorace nebo bromace sekundárních aminů má za následek téměř úplnou inhibici tvorby $\text{HO}^\bullet$ během ozonizace, zatímco halogenace fenolu ne. Takže se usuzuje, že počáteční fáze rozpadu ozonu je způsobena amino-sloučeninami a aktivovanými aromatickými sloučeninami organických látek, které ochotně reagují s ozonem a produkují vysokou koncentraci $\text{HO}^\bullet$. Během druhé fáze jsou již tyto složky zoxidovány a rozpad ozonu je řízen radikálovou autokatalytickou řetězovou reakcí [20].

Bylo zjištěno, že značná koncentrace $\text{HO}^\bullet$ je produkována v ID fázi celkového procesu rozpadu ozonu. Vyšší koncentrace $\text{HO}^\bullet$ byly sledovány ve vodách obsahujících větší množství konstituentů, které spotřebovávají ozon, což vede k vyšší hodnotě ID. Voda, která měla vysokou spotřebu ozonu se zdála obsahovat významné množství NOM, které se mohou chovat jako propagátory zvyšující koncentraci $\text{HO}^\bullet$, a tak zvyšují rozpad ozonu. Výsledek tohoto sledování vedl k věnování pozornosti oxidačních schopností pre-ozonizační fáze, ve které probíhá reakce prudkého rozpadu ozonu dokud je slněna ID hodnota. Obr. 17 znázorňuje rozpadu ozonu ve čtyřech různých vodních zdrojích, po nástřiku stejné dávky ozonu, $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$. pH vzorků bylo 7,2 – 7,5, $\text{KNK}_{4,5}$ byla menší než 1 mmol.l^{-1} a hodnota TOC vzorků vody byla mezi 0,7 a $4,9 \text{ mg.l}^{-1}$ [28].



Obr. 17: Typický průběh rozpadu ozonu v říční vodě;
 $\text{pH} = 7,2-7,5$; $\text{KNK}_{4,5} = 0,4-1 \text{ mmol.l}^{-1}$; počáteční dávka = $2,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_3$ [28]

Výsledky ukazují, že zde byla prudká spotřeba během počáteční fáze, následovaná pomalejší rozpadnou rychlostí prvního řádu u (O_3). S vyšším TOC se zvětšovala hodnota spotřeby ozonu (ID) (např. u W1 – říční voda, hodnota ID byla $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ a TOC bylo $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$, kdežto u W4 – říční voda, byla hodnota ID $1,9 \text{ mg.l}^{-1}$ a TOC byl $4,9 \text{ mg.l}^{-1}$), kde 70 % dávkovaného ozonu bylo spotřebováno během několika vteřin. Zdá se, že hodnota ID stoupá s TOC, ale ne dominantně v lineárním vztahu, což znamená že zde mohou být jiné konstituenty podílející se na hodnotě ID [28].

4.3.2 Druhá fáze

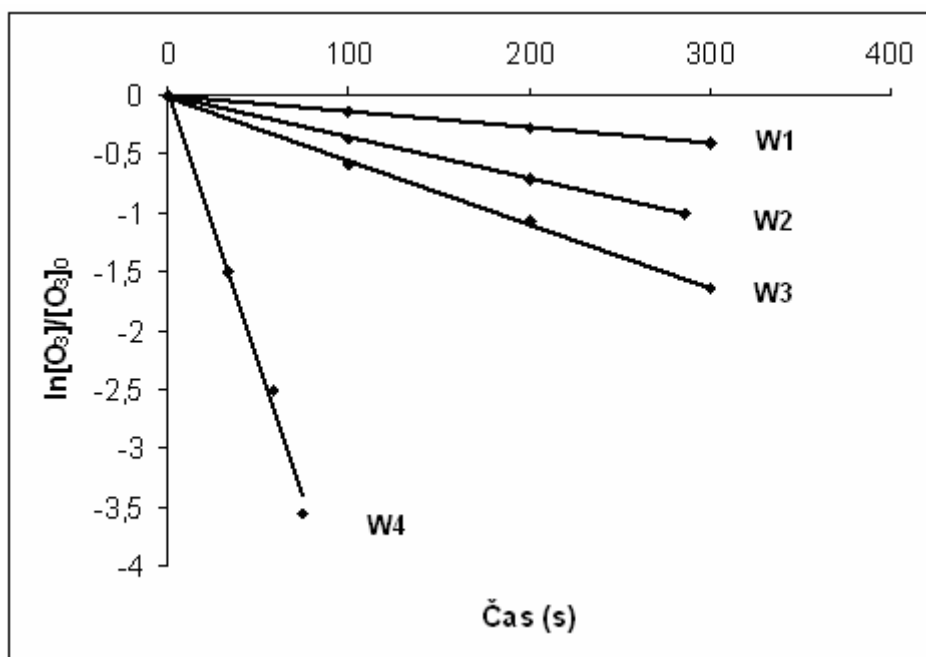
Druhá fáze rozpadu ozonu byla rozsáhle studována. Pokles koncentrace ozonu v čase může být vhodně popsán rychlostní rovnicí prvního řádu, ale základní mechanismus je komplexní. Nejuznávanější model [1,20,27, 26] ukazuje, že rozpad ozonu je iniciován reakcí s $\text{HO}^\cdot$ nebo $\text{HO}_2^\cdot$, které nakonec vyvíjejí $\text{HO}^\cdot$. Hydroxylový radikál reaguje s některými skupinami organických látek za vzniku peroxidového radikálu ($\text{O}_2^\cdot$). Peroxidový radikál reaguje specificky s ozonem za vzniku ozonidového radikálu ($\text{O}_3^\cdot$), který se okamžitě rozpadá na $\text{HO}^\cdot$ atd. Souhrnný mechanismus byl nazván “autokatalytický rozpad ozonu” nebo “radikálová řetězová reakce”. KNK, pH, teplota, typ a koncentrace rozpuštěných organických látek jsou rozhodující parametry ovlivňující rychlost řetězové reakce. Rozpuštěné organické látky (DOM) hrají klíčovou roli v druhé fázi rozpadu ozonu. Během autokatalytického rozpadu se mohou chovat jako iniciátory, propagátory nebo inhibitory. Velké množství studií, které byly publikovány, se snaží spojit různé DOM nebo fyzikální vlastnosti s rozpadem ozonu. Ale díky složitosti složení DOM a reakční dráhy ozonu je nemožné získat přesný popis rozpadu ozonu v přírodních vodách [20].

Hoigné zavedl vyhovující parametr zvaný druhý poločas rozpadu, který je definován jako rychlost rozpadu ozonu, čas v rámci kterého klesne zbytková koncentrace z 50 na 25 % počáteční hodnoty. Jelikož je pomalejší fáze kinetiky prvního řádu, může být rychlost dána následující rovnicí:

$$k_c = - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \frac{1}{[\text{O}_3]_0} \quad (28)$$

kde k_c je rychlostní konstanta rozpadu ozonu pseudo-prvního řádu při pomalejší fázi spotřeby ozonu

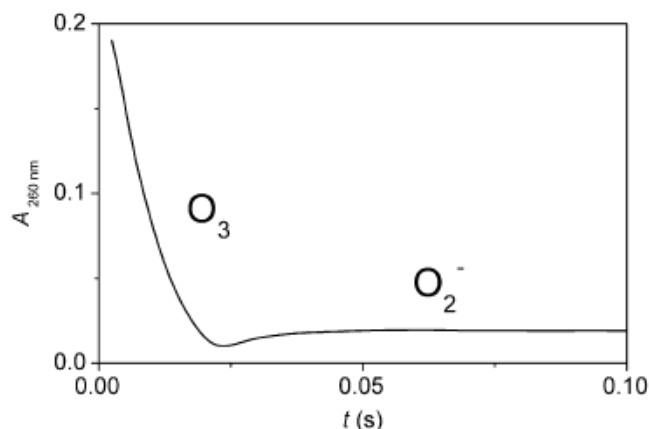
Obr. 18 zobrazuje grafické znázornění kinetiky pseudo-prvního řádu $\ln ([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)$ v závislosti na čase pro data získané při rozpadu ozonu ve druhé fázi. Hodnoty k_c byly získány jako směrnice křivek a korelační koeficient byl ve všech případech pro první řád reakce větší než 0,99. Vyšší hodnoty k_c byly sledovány ve vodě s vyšším TOC. Například ve W1 – říční vodě, bylo TOC 0,7 mg.l⁻¹, k_c 1,5.10⁻³ s⁻¹ a poločas rozpadu 462 s a ve W4 – říční vodě měly stejné ukazatele hodnoty 4,9 mg.l⁻¹, 38,5.10⁻³ s⁻¹ a 18 s [28].



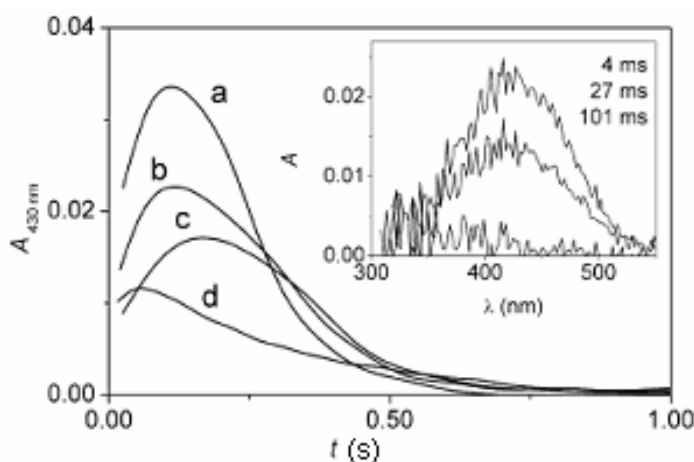
Obr. 18: Znáznornění kinetiky pseudo-prvního řádu pro rychlost rozpadu ozonu během druhé fáze; $pH = 7,2-7,5$; $KNK_{4,5} = 0,4-1 \text{ mmol.l}^{-1}$, počáteční dávka ozonu = $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$, TOC ($W1 = 0,7 \text{ mg.l}^{-1}$, $W2 = 3,5 \text{ mg.l}^{-1}$, $W3 = 4,4 \text{ mg.l}^{-1}$, $W4 = 4,9 \text{ mg.l}^{-1}$) [28]

4.4 Experimentální aspekty

Ozon rozpuštěný ve vodě je proslulý svojí nestabilitou, která následně vede k problémům reprodukovatelnosti v kinetických experimentech. Tudíž by mělo být zdůrazněno, že jsou zde pouze omezené možnosti monitoringu celkové reakce a závěry týkající se spolehlivosti experimentů jsou postaveny pouze na porovnání změn absorbance jako funkce času, za shodných podmínek. Ozon vykazuje charakteristický absorpční pás při $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$, což může být použito pro monitorování rozpadu ozonu v středně alkalickém roztoku. Když pH stoupne, vznikají relativně ostrá minima na kinetických drahách a je zřetelný příspěvek jiných absorbujících látek. Tyto dráhy mohou být interpretovány, jako kombinace rozpadu ozonu a vzniku O_2^- , který má také měřitelnou absorbanci při této vlnové délce. Při relativně vysokém pH (>12) se tvoří O_3^- radikál v dostatečných koncentracích a jeho tvorba a rozpad může být studována při charakteristickém absorpčním pásu při $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ (Obr. 20). V důkladně navržených a provedených experimentech může být detekován také radikál CO_3^- při 600 nm , pokud je uhličitanový iont přidán do směsi. Absorbance se v tomto případě mění velmi málo, což vyžaduje pečlivé zhodnocení hrubých dat. Mělo by být zmíněno, že se reaktivní meziproducty mohou akumulovat na detekovatelných koncentračních hladinách, pouze pokud se ozon rozpadá relativně rychle, tudíž vyžadují použití kinetických technik, jako je metoda zastavení toku (stopped-flow method) [5].

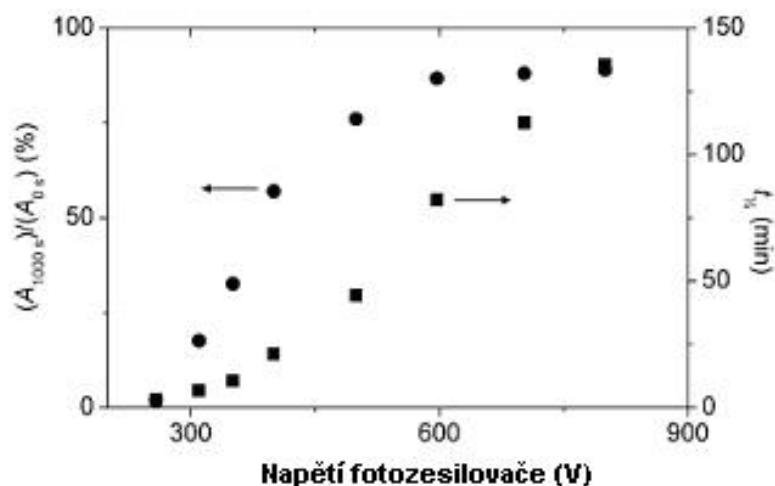


Obr. 19: Typická kinetická dráha při 260 nm. $[O_3]_0 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 13,2$; $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$. [5]



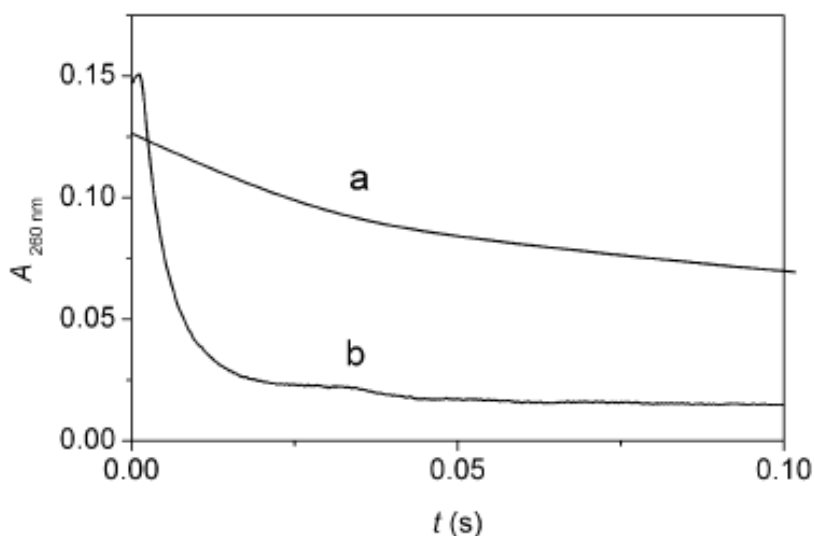
Obr. 20: Typické kinetické dráhy při 430 nm. $[O_3]_0 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 13,2$; jednotka času 0,100 s (a), $[O_3]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 13,0$; jednotka času 0,125 s (b); $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 12,8$; jednotka času 0,100 s (c); $[O_3]_0 = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 12,2$; jednotka času 0,250 s (d), Vložka: spektrum závislosti absorpance na čase, znázorňující rozpad O_3^- radikálu. $[O_3]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $pH = 13,2$. $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$. [5]

Jedním z klíčových problémů je fotochemický rozklad ozonu zdrojem světla z nástrojů během fotometrických kinetických experimentů. Rozpad po 1000 s nepřetržitého ozáření, stejně tak jako poločas rozpadu ozonu, je znázorněn jako funkce napětí fotozesilovače APL DX-17 MV stopped-flow instrument na Obr. 21. V tomto zařízení je použita Xe lampa jako zdroj světla a monochromatických paprsků ozařujících reakční směs v módu jedné vlnové délky. Toto je inverzní korelace mezi intenzitou světla a napětím fotozesilovací trubice, z čehož vyplývá že čím vyšší je napětí, tím méně světla projde skrz vzorek. Jak je znázorněno, dokonce monochromatické světlo při 260 nm má silný vliv na stabilitu ozonu. Aby se předešlo těmto komplikacím, musí být intenzita světla zařízení minimalizována tak, že měření absorpance zůstane reprodukovatelné v běžně akceptovaných limitech $\pm 0,001$ [5].



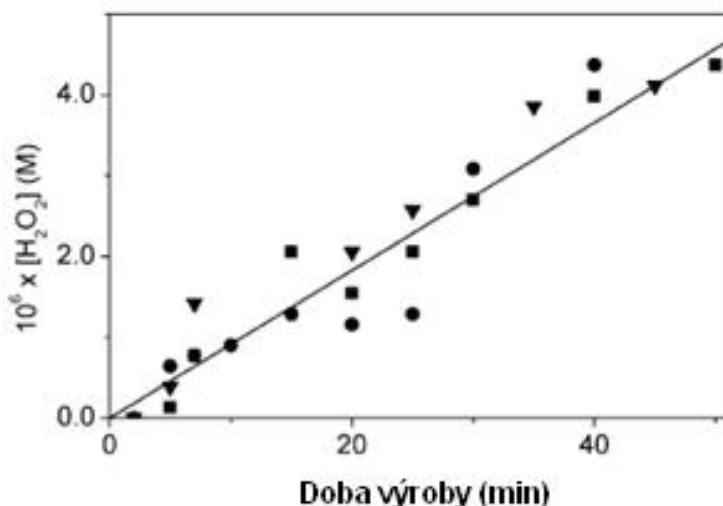
Obr. 21: Účinek intenzity světla na stabilitu ozonu. Čím vyšší napětí fotozesilovače, tím méně světla projde vzorkem. Levá osa: změna absorbance v porovnání s počáteční absorbancí po 1000 s. Pravá osa: poločas rozpadu ozonu [5]

Způsob, jak jsou připraveny zásobní roztoky ozonu také mění kinetické rysy dekompozice. Roztoky ozonu jsou připraveny rozprašováním plynné směsi O_3/O_2 do slabě kyselého vodného roztoku. Bylo ukázáno, že stoupající doba probublávání redukuje dobu života ozonu v následných kinetických experimentech a také ovlivňuje tvar kinetické dráhy (Obr. 22). Tento efekt byl interpretován za podmínek pomalé acidické dekompozice ozonu v H_2O_2 , který se akumuloval během přípravy zásobního roztoku. Peroxid vodíku sám osobně nereaguje s ozonem, ale jeho deprotonovaná forma je velmi účinný katalyzátor dekompozice. Když je roztok ozonu v kinetických experimentech zalkalizován, tvoří se prudce HO_2^- podle reakce 29 a spouští rychlou katalytickou dráhu.. [5]



Obr. 22: Účinek doby tvorby ozonu na kinetickou dráhu rozpadu vodného ozonu. Časy tvorby: 7 min (a); 45 min (b), $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaClO}_4$. [5]

Současné výsledky plně podporují tyto úvahy. Jak je vidět na Obr. 23, množství H_2O_2 v zásobním roztoku ozonu stoupá se stoupajícím časem výroby. V těchto experimentech byly zásobní roztoky přečištěny dusíkem, aby se odstranil O_3 a byl určen H_2O_2 oxidací Fe(II) a koncentrace Fe(III) byla měřena při 304 nm. Detekční limit této metody je $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr. 23: Akumulace H_2O_2 ve třech různých zásobních roztocích jako funkce doby výroby ozonu [5]

Detailní studie potvrdily, že katalytická dráha nemůže být zanedbána nad $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Peroxid vodíku zvyšuje tvorbu O_2^- radikálu a podstatně ovlivňuje kinetické profily O_3^- . Proto koncentrace ozonidového iontového radikálu stoupá a dosahuje své maximální hodnoty v kratším reakčním čase zvyšováním $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ [5].

4.5 Kinetický model

Kinetický model znázorněný na Tab. 12 byl získán studií rozpadu ozonu jako funkce pH, koncentrace peroxidu vodíku a uhličitánových iontů. První model byl vyvinut studií závislosti rozpadu na pH. V dalších stádiích byl tento model rekalibrován zahrnutím kinetických drah získaných v přítomnosti uhličitánového iontu a peroxidu vodíku, oba odděleně i v kombinaci. Ve výsledných výpočtech bylo zaznamenáno okolo 60 kinetických drah při 260, 430 a 600 nm a vyhodnoceno současně programem ZiTa. Každá dráha byla brána jako průměr nejméně tří opakování a obsahovala nejméně 400 dat. Kvalita shody mezi měřeními a vypočítanými dráhami je znázorněna na Obr. 24 (Pro lepší znázornění byly údaje absorbance a času upraveny následujícím způsobem: křivka (a) – absorbance posunuta o + 0,15, časový rozsah vydělen 4; křivka (b) – absorbance posunuta o + 0,10; křivka (c) – absorbance posunuta o + 0,05). Model také předpovídá koncentrační profily ozonidového iontu a uhličitánového iontového radikálu, s dostatečnou přesností, za různých experimentálních podmínek. Tyto výsledky poskytují důležitý náhled do detailů celkového procesu [5].

Tabulka 12: Úplný kinetický model rozpadu vodného ozonu [5]

Reakce		Rychlostní konstanta ^a	
		Odpovídající	Literatura
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	k_{R1}	170 ± 2	40 – 220
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	k_{R2}	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^6$	5.5×10^6
$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2$	k_{R3}	$(7.0 \pm 0.6) \times 10^7$	1.6×10^9
$O_3^- + OH = O_3 + OH^-$	k_{R4}	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{10}$	8.5×10^9
$O_3^- + OH = O_3 + OH^-$	k_{R5}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$	2.5×10^9
$OH + O_3 = HO_2 + O_2$	k_{R6}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^8$	$(0.1 - 3.0) \times 10^9$
$O^- + HO_2^- = O_2^- + OH^-$	k_{R7}	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^9$	$(0.04 - 1.0) \times 10^9$
$O^- + O_2^- (+ H_2O) = O_2 + 2OH^-$	k_{R8}	1.7×10^8 b	6.0×10^8
$O_3^- = O_2 + O^-$	k_{R9}	5.0×10^{-3} b	$(2.6 - 6.2) \times 10^3$
(log $K = -5.7$)	k_{-R9}	2.6×10^9 d	$(2.5 - 4.0) \times 10^9$
$HO_2 + OH^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{R10}	1.0×10^{10} c	
(log $K = 9.0$)	k_{-R10}	10 d	
$H_2O_2 + OH^- = HO_2^- (+ H_2O)$	k_{R11}	1.0×10^{10} c	
(log $K = 2.1$)	k_{-R11}	7.6×10^7 d	
$OH + OH^- = O^- (+ H_2O)$	k_{R12}	4.0×10^{10} c	
(log $K = 1.9$)	k_{-R12}	5.4×10^8 d	
$H^+ + OH^- = (H_2O)$	k_{R13}	1.0×10^{11} c	
(log $K = 13.77$)	k_{-R13}	1.7×10^{-3} d	
$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	k_{R14}	7.8×10^8 b	$(0.7 - 1.0) \times 10^{10}$
$OH + H_2O_2 = HO_2 (+H_2O)$	k_{R15}	2.7×10^7 b	$(1.7 - 6.5) \times 10^7$
$OH + HO_2^- = O_2^- (+H_2O)$	k_{R16}	$(8.4 \pm 0.5) \times 10^9$	$(5.6 - 8.3) \times 10^9$
$OH + OH = H_2O_2 (+H_2O)$	k_{R17}	e	$(5.6 - 8.3) \times 10^9$
$OH + HO_2 = O_2 (+H_2O)$	k_{R18}	e	$(0.7 - 1.5) \times 10^{10}$
$O^- + H_2O_2 = O_2^- (+H_2O)$	k_{R19}	e	5.0×10^7
$O^- + O^- (+H_2O) = HO_2^- + OH^-$	k_{R20}	e	8.0×10^9
$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} (+ H_2O)$	k_{R21}	5.0×10^9 c	
(log $K = 3.47$) ^d	k_{-R21}	1.7×10^6 d	
$CO_3^{2-} + OH = CO_3^- + OH^-$	k_{R22}	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^8$	$(2.0 - 4.2) \times 10^8$
$CO_3^- + O_3^- = CO_3^{2-} + O_3$	k_{R23}	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^7$	6.0×10^7
$CO_3^{2-} + O^- (+ H_2O) = CO_3^- + 2OH^-$	k_{R24}	$<1.0 \times 10^7$ b	1.0×10^7
$HCO_3^- + OH = CO_3^- (+ H_2O)$	k_{R25}	$<2.0 \times 10^7$ b	$(0.9 - 4.9) \times 10^7$
$HCO_3^- + O_2^- = CO_3^{2-} + HO_2^-$	k_{R26}	$<5.0 \times 10^4$ b	$(1.0 - 2.0) \times 10^6$
$CO_3^- + O_2^- = CO_3^{2-} + O_2$	k_{R27}	$(6.8 \pm 0.4) \times 10^9$	$(0.4 - 1.5) \times 10^9$
$CO_3^- + H_2O_2 = HCO_3^- + HO_2$	k_{R28}	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^8$	8.0×10^5
$CO_3^- + HO_2^- = CO_3^{2-} + HO_2$	k_{R29}	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^8$	6.0×10^7

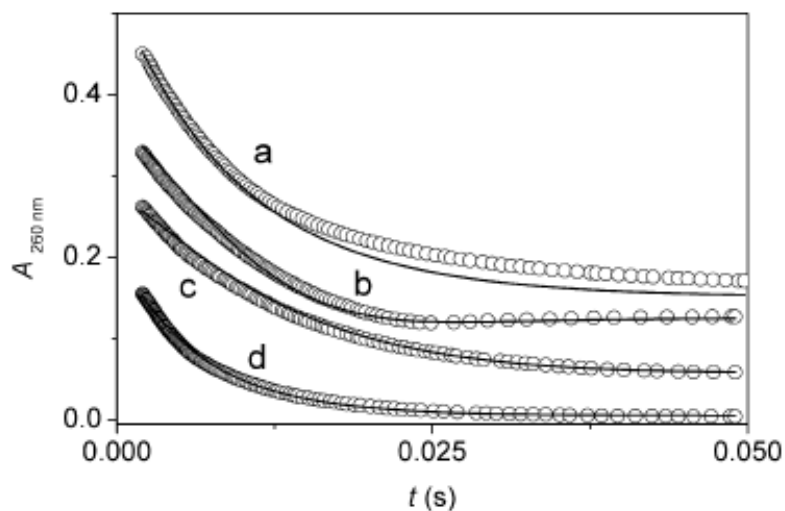
^a rychlostní konstanty nultého ($mol \cdot l^{-1}$), prvního (s^{-1}) a druhého ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) řádu.

^b odhad na základě sensitivní analýzy.

^c za předpokladu kontroly difúze.

^d vypočítáno z terminační konstanty a rovnovážné konstanty.

^e zanedbatelné za daných podmínek.



Obr. 24: Experimentální (kroužky) a modelové (plné čáry) kinetické dráhy rozpadu vodného ozonu. $[O_3]_0 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, $pH = 12,2$ (a); $[O_3]_0 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, $pH = 13,1$; (b); $[O_3]_0 = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, $pH = 12,7$ (c); $[O_3]_0 = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $pH = 11,0$ (d); $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ [5]

4.6 Faktory ovlivňující rozpad ozonu ve vodě

4.6.1 Vliv teploty

Teplota má významný vliv na poločas rozpadu ozonu. Tab. 13 ukazuje poločas rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě. Ve vodě je poločas rozpadu ozonu mnohem kratší než ve vzduchu. Rozpustnost ozonu klesá se stoupající teplotou a ozon se stává méně stabilní. Na druhé straně rychlost reakce stoupá 2 až 3krát při zvýšení o 10°C . Principiálně nemůže být ozon rozpuštěný ve vodě používán při teplotách nad 40°C , protože při těchto teplotách je poločas rozpadu ozonu velmi krátký [29].

Pro destilovanou vodu jsou ze Stummových závěrů odvozeny tyto hodnoty konstanty k pro různou teplotu: $k_{19,8^\circ\text{C}} = 2\,042 \text{ s}^{-1}$, $k_{14,6^\circ\text{C}} = 832 \text{ s}^{-1}$, $k_{1,2^\circ\text{C}} = 91,2 \text{ s}^{-1}$ [30]

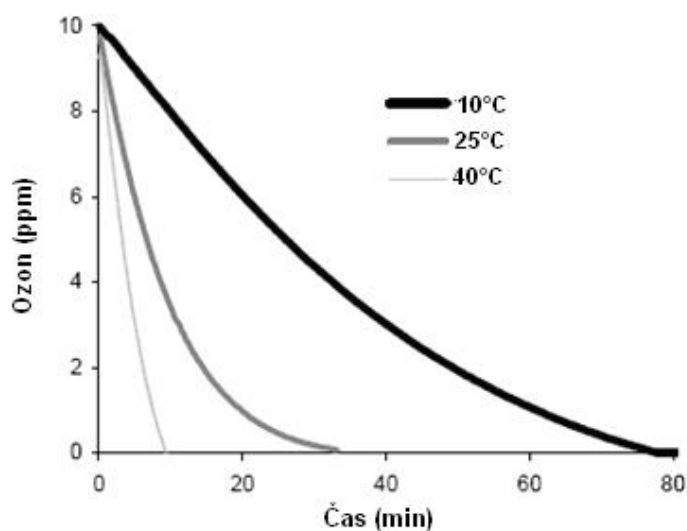
Tabulka 13: Poločas rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě [29]

Vzduch

Teplota ($^\circ\text{C}$)	Poločas rozpadu
-50	3 měsíce
-35	18 dní
-25	8 dní
20	3 dny
120	1,5 hodin
250	1,5 sekund

Rozpuštěný ve vodě (pH 7)

Teplota ($^\circ\text{C}$)	Poločas rozpadu
15	30 min
20	20 min
25	15 min
30	12 min
35	8 min



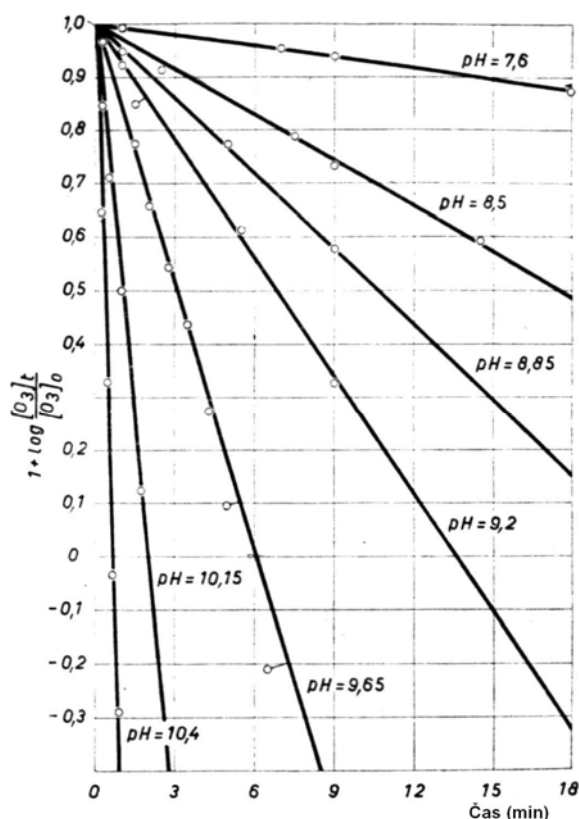
Obr. 25: Při stoupající teplotě stoupá i rychlost rozpadu ozonu. Experimenty byly uskutečněny v čistých vodných roztocích při řízené teplotě [6]

4.6.2 Vliv pH

Jak již bylo zmíněno, ozon se částečně rozpadá na $\text{HO}^\cdot$ radikály. Když hodnota pH stoupá, stoupá i tvorba $\text{HO}^\cdot$ radikálů. V roztoku o vysoké hodnotě pH jsou více zastoupeny hydroxylové ionty. Tyto hydroxylové ionty se chovají jako iniciátory pro rozpad ozonu.

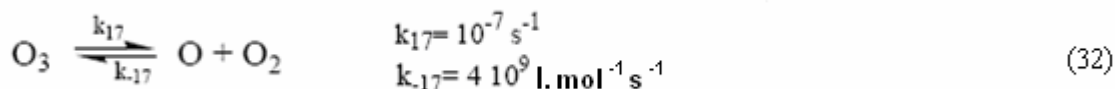


Radikály které vznikají během reakce (31) mohou zahájit další reakce s ozonem, způsobující další tvorbu $\text{HO}^\cdot$ radikálů. pH ovlivňuje acidobazickou rovnováhu některých sloučenin a také reakční rychlost rozpadu ozonu. To se vztahuje i na reakce se scavengery volných radikálů CO_3^{2-} , které jsou také závislé na hodnotě pH ($\text{pK}_a \text{HCO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-} = 10,3$). Obr. 26 ukazuje, že rozpad ozonu v bazickém prostředí je mnohem rychlejší, než v prostředí kyselém. [29]



Obr. 26: Vliv pH na rozpad ozonu ($T = 14,6^\circ\text{C}$) [30]

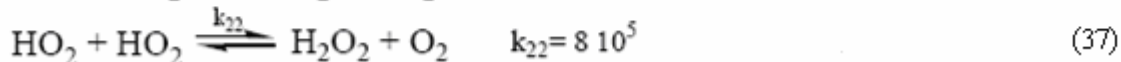
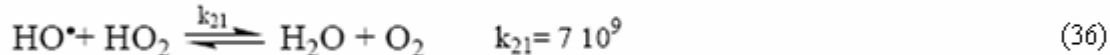
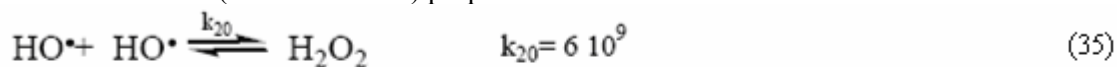
Reakce ozonu s HO^- počáteční krok rozpadu ozonu, tím pádem je stabilita roztoku ozonu vysoce závislá na pH a klesá se stoupající alkalitou. Při pH větším než 8 se rychlost ukázala být úměrná koncentraci ozonu a HO^- (v přítomnosti radikálových scavengerů). Avšak v kyselých roztocích nemůže být reakce s HO^- jediným iniciačním krokem. Předpokládané reakční rychlosti s $\text{pH} < 4$ zahrnující pouze mechanismus postavený na reakci s HO^- jsou mnohem nižší, než ty určené experimentálně. Podle Sehesteda a kol. [31] je rovnovážná reakce 1 významná.



Atomární kyslík pokračuje reakcí s H_2O (reakce 33), nebo pravděpodobněji tvoří excitovaný O_3^* rekombinací, který následně reaguje s H_2O (reakce 34). Reakční rychlost pro tento krok byla simulována s $k = 5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Vzniklé látky mohou poté dále reagovat za tvorby jiných radikálů, jako jsou O_2^-/HO_2 . Produkty propagace, $\text{HO}^\bullet$ a HO_2 , se šíří dál v objemu, reagují s ozonem a tím pokračují v řetězové reakci. Při nízkých koncentracích terminujících sloučenin přítomných v objemu, probíhá významná část terminačních reakcí (reakce 35 až 37) při povrchu.



Protichůdně k chování ve slabě alkalickém roztoku, je rychlost spotřeby ozonu redukována v silně alkalických roztocích. Poločas rozpadu ozonu při pokojové teplotě je kolem 2 minut v 1 M roztoku NaOH, v porovnání se 40 minutami v 5 M a 83 hodinami v 20 M roztoku. Jeden důvod sledovaného poklesu celkové rychlosti rozpadu může být formace ozonidu, O_3^- , který reaguje s H_2O_2 nebo HO radikálem za tvorby ozonu [6].

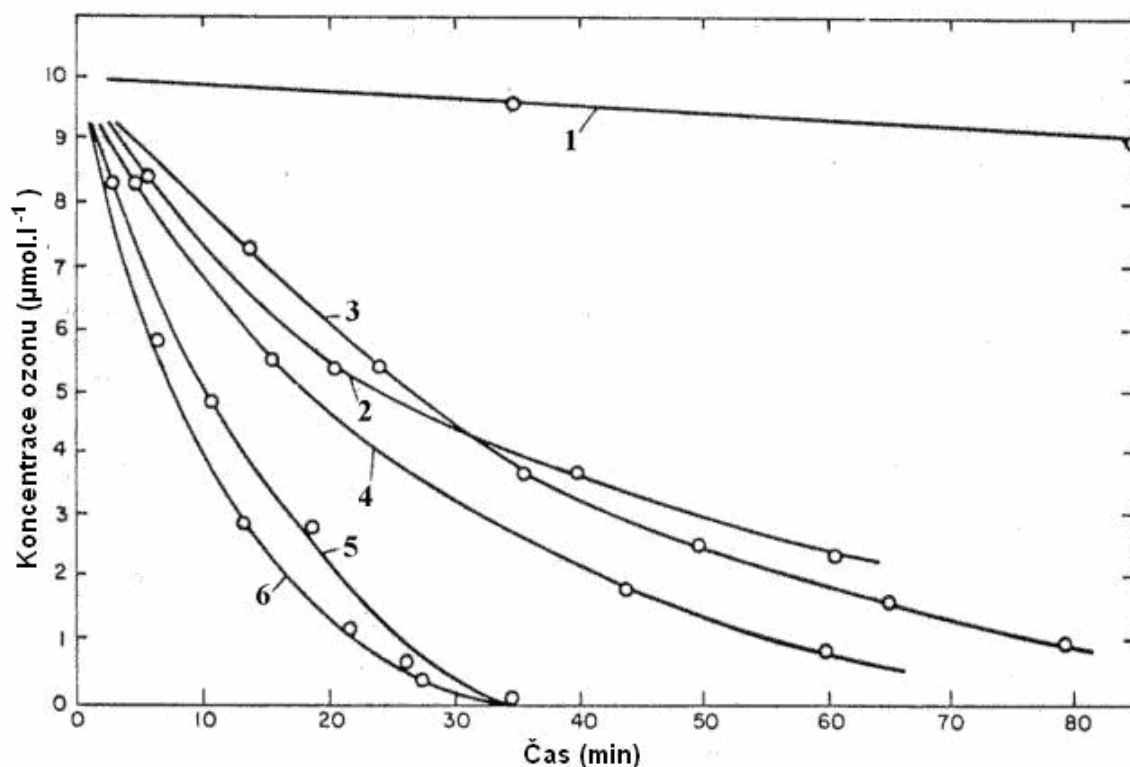
Stumm odvodil pro molární koncentraci zbytkového ozonu v závislosti na molární koncentraci hydroxidových iontů rovnici:

$$\log \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k [OH^-]^{0,75} t \quad (38)$$

kde $[O_3]_0$, $[O_3]_t$ jsou číselné hodnoty látkové koncentrace ozonu na počátku reakce a po době t , $[OH^-]$ je číselná hodnota látkové koncentrace hydroxidových iontů, k – konstanta (s^{-1}), hodnota 0,75 reprezentuje řád reakce a t – čas (s) [30].

4.6.3 Vliv koncentrace rozpuštěných pevných látek

Rozpuštěný ozon může reagovat s různými látkami, jako organické látky, viry, bakterie, atd. Ve výsledku se ozon rozloží na jinou látku. Obr. 27 ilustruje, že se poločas rozpadu ozonu snižuje s rostoucí koncentrací rozpuštěných látek.[29]



Obr. 27: Rozpad ozonu v různých typech vod při 20°C, 1 = dvakrát destilovaná voda; 2 = destilovaná voda; 3 = vodovodní voda; 4 = povrchová voda s nízkou tvrdostí; 5 = filtrovaná voda z curyšského jezera (Švýcarsko); 6 = filtrovaná voda z Bodamského jezera (Švýcarsko) [29]

4.6.4 Iniciátory, propagátory a inhibitory reakcí volných radikálů

V případě radikálového typu reakce budou ovlivňovat rychlost rozpadu ozonu látky a částice obsažené v roztoku. Mohou se chovat čtyřmi různými způsoby:

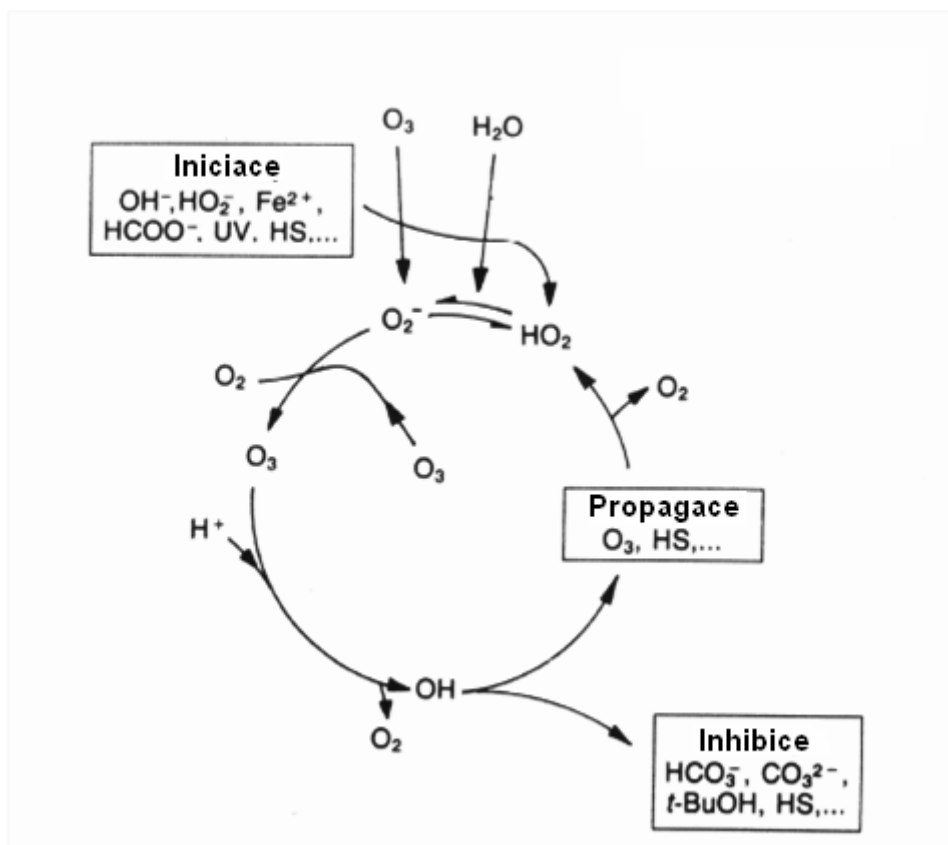
- iniciátory
- propagátory
- inhibitory
- inhibitory s opětovnou tvorbou ozonu [6]

1. *Iniciátory*. Iniciátory reakce volných radikálů jsou sloučeniny schopné vyvolat tvorbu peroxidového iontu O_2^- z molekuly ozonu. Jsou to anorganické sloučeniny (hydroxylové ionty HO^- , hydroperoxidové ionty HO_2^- a některé kationty), organické sloučeniny (kyselina glyoxylová, kyselina mravenčí, huminové sloučeniny) a UV záření při 253,7 nm [1].

To se používá v úpravě vody od té doby, co jsou nějaké organické sloučeniny (např. saturované alifatické molekuly) degradovatelné pouze hydroxylovými radikály [6].

2. *Propagátory*. Propagátory reakce volných radikálů jsou všechny organické a anorganické sloučeniny schopné regenerace peroxidového aniontu O_2^- (který může propagovat rozpad ozonu) z hydroxylového radikálu. Běžné propagátory jsou organické sloučeniny obsahující arylou skupinu, kyselina mravenčí, kyselina glyoxylová, primární alkoholy a huminové kyseliny. Z anorganických sloučenin stojí za zmínku fosforečnany [1].

3. *Inhibitory*. Inhibitory reakce volných radikálů jsou sloučeniny schopné pohltit hydroxylové radikály bez regenerace peroxidového aniontu O_2^- . Nejběžnější inhibitory jsou hydrogenuhlíčitanové a uhličitánové ionty, alkylové skupiny, terciální alkoholy (např. *t*-butanol) a huminové sloučeniny [1].



Obr. 28: Mechanismus rozpadu ozonu – Iniciace, propagace a inhibice radikálové řetězové reakce [1]

4.6.5 Vliv $\text{HO}^\cdot$ scavengerů

Radikálové scavengery pohlcují $\text{HO}^\cdot$ bez regenerace $\text{O}_2^\cdot$ a tím zpomalují rozpad ozonu, protože po reakci scavengerů s $\text{HO}^\cdot$ radikály již produkty reakce dále nereagují s ozonem. Příkladem jsou terciární alkoholy, sloučeniny s alkylovou skupinou a kyselina octová [6].

Při ozonizaci vody se často používá termín 'kapacita scavengerů'. Kapacita scavengerů může být definována jako:

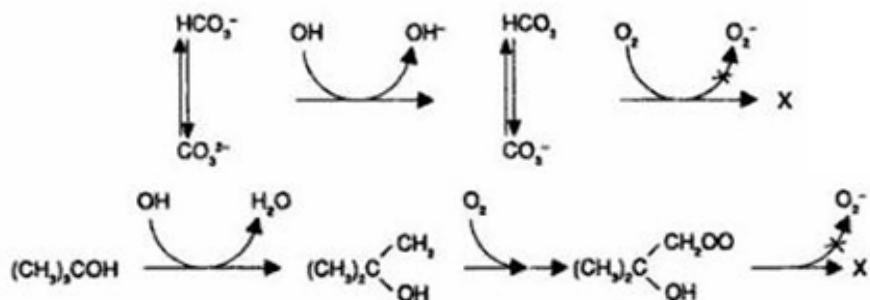
$$k_{\text{OH-DOC}}[\text{DOC}] + k_{\text{OH-HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{OH-CO}_3^{2-}}[\text{CO}_3^{2-}]$$

Uhličitany jsou scavengery se silným účinkem. Přídavek uhličitanu (CO_3^{2-}) může zvýšit poločas rozpadu ozonu. Vliv na reakční rychlost je vyšší při nízkých koncentracích. Nad 2 mmol.l^{-1} v AOP je pokles reakční rychlosti bezvýznamný. Když v roztoku probíhají hlavně nepřímé reakce (s $\text{HO}^\cdot$ radikály), například v roztocích s vysokým pH nebo v AOP, je přítomnost scavengerů nežádoucí. Scavengery reagují velmi rychle s $\text{HO}^\cdot$ radikály a snižují oxidační kapacitu. Uhličitanové ionty (CO_3^{2-}) jsou mnohem silnější scavengery, než hydrogenuhličitanové ionty (HCO_3^{2-}) (reakční rychlost CO_3^{2-} : $k = 4,2 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a reakční rychlost HCO_3^{2-} : $k = 1,5 \cdot 10^7 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$). Proto je koncentrace hydrogenuhličitanů méně významná v ozonizačních procesech, za podmínek pitné vody [29].

Uhličitan/hydrogenuhličitan jsou inhibitory, které mohou kompletně inhibovat radikálovou řetězovou reakci a dokonce znovu vytvářet ozon kombinací radikálů: [6]



V případě hydrogenuhličitanových a uhličitanových iontů jsou inhibující reakce následné: [9]



Při ozonizaci přirozených vod není vždy zákon kinetiky prvního řádu korektní. Například v některých případech při pH 8 – 11 popisuje výsledky nejspíše kombinace kinetiky prvního a druhého řádu. Tudiž,

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3] + k'[\text{O}_3]^2 \quad (41)$$

Avšak kinetika druhého řádu není pozorována, pokud je radikálový scavenger (Na₂CO₃) přítomný v roztoku. Rychlost probíhá téměř podle kinetiky prvního řádu s ohledem na ozon, pokud je zvýšena koncentrace přidaného Na₂CO₃. Rychlost, při které reagují hydroxylové radikály s různými organickými látkami obsaženými v surové vodě, může být vyjádřena následovně:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{M}][\text{OH}] \quad (42)$$

k_{OH} rychlostní konstanty jsou $10^8 \leq k_{\text{OH}} \leq 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

Přítomnost uhličitanů ve vodě může tudíž inhibovat řetězovou reakci volných radikálů z důvodu zpomalení rozpadu ozonu ve vodě. To je dáno dvěma důvody: (1) bude k dispozici více ozonu pro přímou a více selektivní reakci a (2) oxidace OH radikály bude probíhat v menším měřítku. Takže z praktického hlediska ovlivní odstranění uhličitanů, změkčováním nebo mineralizací vody před ozonací povahu ozonizačních reakcí [9].

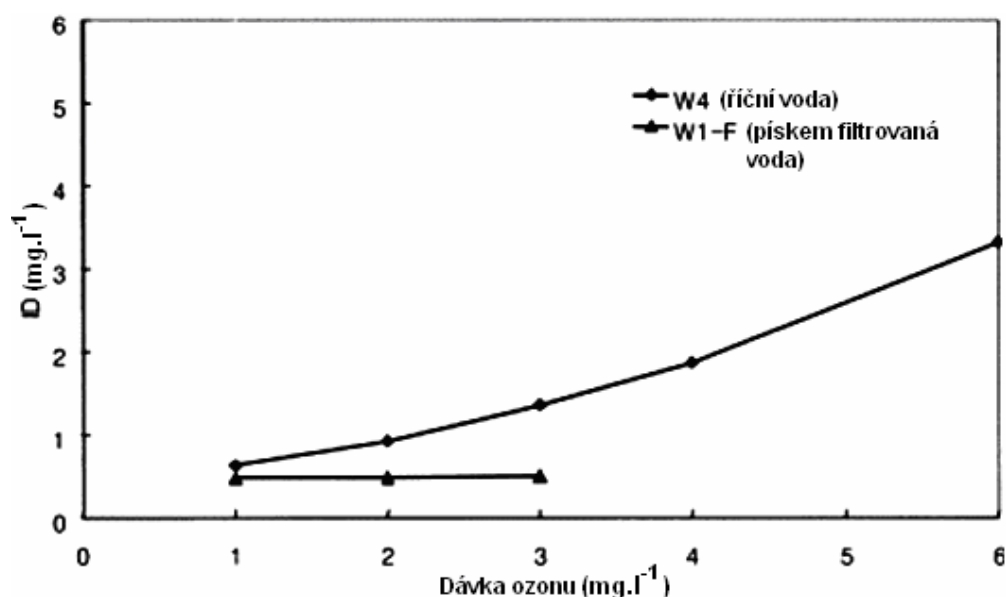
Tabulka 14: Hlavní reakce uhličitanu ve vodě během ozonizačních procesů* [3]

$\text{HCO}_3^- + \text{HO}\bullet \xrightarrow{k_{c1}} \text{HCO}_3\bullet + \text{OH}^-$	$8.5 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}\bullet \xrightarrow{k_{c2}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$4.2 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- \xrightarrow{k_{c3}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}^+$	$2.2 \text{ s}^{-1} *$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{c3}} \text{CO}_3^{\bullet-}$	$5 \times 10^{10} *$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{k_{c4}} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$2.25 \times 10^4 *$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{c4}} \text{H}_2\text{CO}_3$	$5 \times 10^{10} *$
$\text{HCO}_3\bullet \xrightarrow{k_{c5}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}^+$	500 s^{-1}
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{c5}} \text{HCO}_3\bullet$	$5 \times 10^{10} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} *$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{c6}} \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2\bullet$	$4.3 \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^- \xrightarrow{k_{c7}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2\bullet$	$5.6 \times 10^7 \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_2^- \bullet \xrightarrow{k_{c8}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3^- \bullet \xrightarrow{k_{c9}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3$	$6 \times 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{B} \xrightarrow{k_{c10}} \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Produkty}$	

4.6.6 Vliv dávky ozonu na rychlost spotřeby ozonu

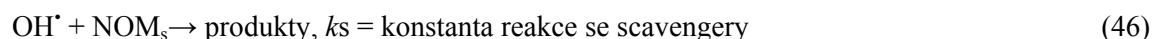
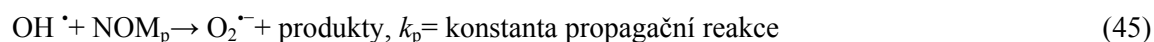
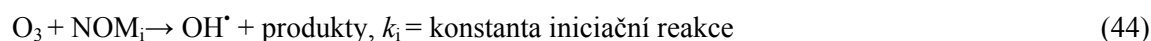
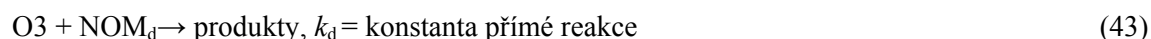
S omezenými informacemi o kinetice spotřeby ozonu přirozenými organickými látkami (NOM), byl zkoumán účinek dávky ozonu na ID (okamžitou spotřebu ozonu) a k_c v přirozených vodách. Obr. 29 prezentuje dva typy sledovaných hodnot ID v závislosti na různých dávkách ozonu v různých vodách. Zvýšení dávky ozonu z 1 na 6 mg/L vedlo k lineárnímu nárůstu ID z 0,6 na 3,3 mg.l⁻¹ u W4 – říční vody (TOC = 5,2 mg.l⁻¹, pH = 7,2, KNK_{4,5} = 0,6 mmol.l⁻¹), ale hodnota ID u W1 – říční vody (nabrané po pískovém filtračním procesu, TOC = 0,7 mg.l⁻¹, pH = 7,3, KNK_{4,5} = 0,3 mmol.l⁻¹) zůstala konstantní bez ohledu na dávku ozonu. [28]

* pro rychlostní konstanty protonačních reakcí byla odhadnuta hodnota $5 \cdot 10^{10} \text{ s}$ ohledem na to, že tyto reakce jsou řízeny difúzí. Rychlostní konstanta zpětné reakce byla vypočítána z odpovídajících pKa indikovaných hodnot pro protonační reakci.



Obr. 29: Účinek dávky ozonu na hodnoty ID ve W4 – říční vodě a W1F – vodě filtrované pískem [28]; W4 – říční voda ($\text{TOC} = 5,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 7,2$, $\text{alkalita} = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$), W1F – voda filtrovaná pískem ($\text{TOC} = 0,7 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{KNK}_{4,5} = 0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$)

Poté, co byly pH a alkalita podobné se zdálo, že konstituenty NOM v přirozené vodě vedou k odlišným drahám rozpadu ozonu, což vedlo k různým změnám ID jako funkci dávky ozonu. K vyšetření role NOM v změnách ID s dávkou ozonu jsou zváženy následující možné reakce NOM s ozonem a $\text{HO}^\bullet$: [28]



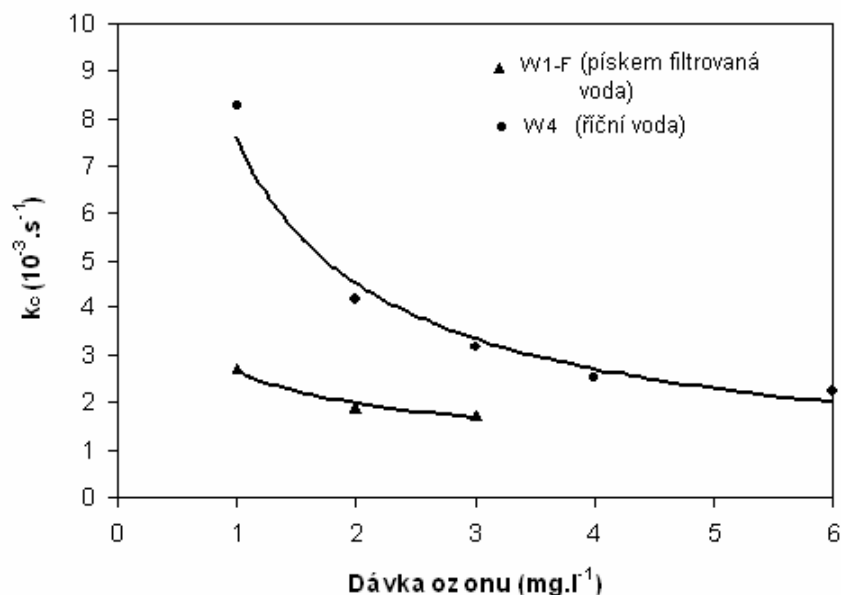
kde NOM_d je konstituent NOM, který může spotřebovávat ozon přímou reakcí. NOM_i , NOM_p , a NOM_s jsou další konstituenty, které se mohou chovat jako iniciátory (i), propagátory (p) a inhibitory (s) $\text{HO}^\bullet$ řetězové reakce. Z experimentálních dat můžeme usuzovat, že relativní význam reakce 43 je bezvýznamný v porovnání s ostatními reakcemi s vědomím toho, že okolo poloviny přidaného ozonu bylo spotřebováno v ID fázi, bez ohledu na dávku ozonu. Například, pokud byla reakce 43 významná, potom zbytkový ozon nemůže být detekován při dávce ozonu 3 mg.l^{-1} , protože hodnota ID byla větší než 3 mg.l^{-1} pro dávku ozonu 6 mg.l^{-1} . Ve skutečnosti byla zjištěna hodnota ID $1,4 \text{ mg.l}^{-1}$ pro dávku ozonu 3 mg.l^{-1} . Proto se uvažuje, že mechanismus spotřeby ozonu v ID fázi může být určena iniciační reakcí (reakce 44), následovanou propagační reakcí (reakce 45), která přispívá k vlastnímu rozpadu ozonu ($\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$ $k = 1,6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Rychlost spotřeby ozonu, kvůli reakcím uvnitř řetězového cyklu zahrnujícího ztrátu ozonu přímou reakcí a iniciační reakcí, může být dána rovnicí 47. [28].

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \left\{ k_d[NOM_d] + k_i[NOM_i] \left(1 + \frac{k_p[NOM_p]}{k_s[NOM_s]} \right) \right\} [O_3] \quad (47)$$

Je důležité mít na mysli, že během ID fáze je první výraz $k_d[NOM_d]$ zanedbatelný v porovnání s druhým výrazem, takže vyšší hodnota k_i , nebo větší hodnota relativního poměru $k_p[NOM_p]$ ku $k_s[NOM_s]$ může být důvodem prudké spotřeby ozonu během ID fáze bez ohledu na dávku ozonu. S ohledem na změny k_c vůči dávce ozonu, klesá hodnota k_c exponenciálně se stoupající dávkou ozonu (Obr. 31). V oblasti pomalejšího rozpadu ozonu se může stát pojem NOM_i po kroku prudké spotřeby ozonu bezvýznamným, protože spotřeba ozonu již byla splněna. V tomto bodě se stává rychlost rozpadu ozonu během pomalejšího rozpadu ozonu rovnicí 48

$$\ln \left(\frac{[O_3]}{[O_3]_0} \right) = -k_d[NOM_d]t = k_c t \quad (48)$$

Možným důvodem nižší hodnoty k_c při vyšší počáteční dávce ozonu je, že větší množství $[NOM_d]$ mohlo být spotřebováno již při ID fázi. Výsledky změn ID a k_c naznačují, že tyto parametry by neměli být používány jako pevně dané hodnoty, ale jako proměnné parametry funkce dávky ozonu.



Obr. 30: Účinek dávky ozonu na hodnoty k_c ve W4 – říční vodě a W1F – vodě filtrované pískem [28]; W4 – říční voda ($TOC = 5,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $pH = 7,2$, $KNK_{4,5} = 0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$), W1F – voda filtrovaná pískem ($TOC = 0,7 \text{ mg.l}^{-1}$, $pH = 7,5$, $KNK_{4,5} = 0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$)

Ve vodách s vysokým TOC byla vyšší také hodnota ID, ale hodnota k_c klesala s nárůstem dávky ozonu. Výsledky mohou být vysvětleny relativní podílem NOM ve vodě, který se může skládat z $[NOM_d]$, $[NOM_i]$, $[NOM_p]$, nebo $[NOM_s]$ a jejich rolí ve specifických reakcích s ozonem a s hydroxylovým radikálem [28].

5 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

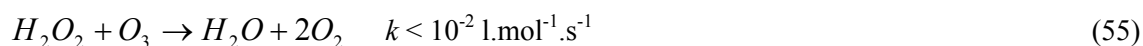
Pokročilé oxidační procesy (AOP) byly definovány jako “procesy které zahrnují tvorbu hydroxylových radikálů v dostatečném množství, aby ovlivnily čištění vody“. Nejběžnější procesy jsou O_3/H_2O_2 , O_3/UV a H_2O_2/UV . Vývoj AOP je snaha o produkci neselektivního $HO^\bullet$ pro oxidaci polutantů [27].

5.1 PEROXONE PROCES

Jedná se o proces, kde se pro zvýšení oxidačních schopností využívá kombinace ozonu a peroxidu vodíku. Peroxid vodíku (H_2O_2) v přítomnosti ozonu (O_3) iniciuje a propaguje rozpad ozonu, který následně generuje hydroxylové radikály skrze sérii komplexních reakcí, nastíněných níže: [4]



Reakce ozonu s nedisociovaným peroxidem vodíku je zanedbatelná:



Reakce pokračuje nepřímou cestou, popsanou dříve. Porovnání počáteční reakce s HO_2^- ($k = 2,2 \cdot 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a s $HO^\bullet$ ($k_1 = 70 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ukazuje, že v systému O_3/H_2O_2 je počáteční krok s $HO^\bullet$ bezvýznamný. Kdykoli je koncentrace peroxidu vodíku nad $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ a hodnota pH menší než 12, má HO_2^- větší efekt na rychlost rozpadu ozonu ve vodě než $HO^\bullet$ [27].

Příležitostně je H_2O_2 přidán k zhašení reziduí ozonu, ale více běžné zhašecí chemikálie jsou hydrogenuhlíčan sodný a thiosíran vápenatý. Nedostatky použití H_2O_2 jako zhašecího činidla jsou neokamžitý rozpad ozonu (tj. kompletní rozpad ozonu může zabrat několik minut) a obtížné přidávání H_2O_2 [4].

PEROXONE proces byl použit v těchto aplikacích:

- oxidace 2-metylizoborneolu a geosminu, což jsou vedlejší produkty květů řas, které způsobují nežádoucí zápach a chuť
- oxidace syntetických organických mikropolutantů zahrnujících biocidy, pesticidy, uhlovodíky a rozpouštědla; v některých případech je proces následován absorpcí na GAU, protože je kompletní mineralizace (přeměna na CO_2) oxidací v úpravě vody vzácná

Poměr H_2O_2 a O_3 se mění pro dosažení požadované produkce $HO^\bullet$, protože parametry kvality vody (teplota, pH, KNK, DOC) také ovlivňují rychlost tvorby $HO^\bullet$. Avšak hlášené poměry jsou obvykle 0,2 až 0,5 mg H_2O_2 na mg O_3 . Například dávka peroxidu vodíku může být 1 mg.l^{-1} , když je dávka ozonu 3 mg.l^{-1} , což dává provozní poměr $H_2O_2:O_3$ dávky 0,33 [4].

5.2 Ozon/UV-záření

Pokročilé oxidační procesy s ozonem a UV-zářením jsou iniciovány fotolýzou ozonu. Fotodekompozice ozonu vede k peroxidu vodíku. Ultrafialové lampy musí mít výstup maximálně 254 nm pro účinnou fotolýzu ozonu.



Tento systém obsahuje tři komponenty k produkci $\text{HO}^\bullet$, nebo k oxidaci polutantů v následných reakcích:

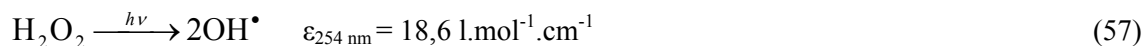
- UV-záření
- ozon
- peroxid vodíku

Z předcházející rovnice (rovnice 56) by se mohlo dát, že procesy O_3/UV a $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ jsou stejné. O_3/UV tvoří peroxid vodíku *in situ*, místo toho aby byl přidáván z externího zdroje. U některých sloučenin to může platit, ale pro sloučeniny které absorbují UV záření může být O_3/UV proces efektivnější [32].

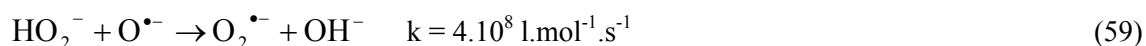
Přímá fotolýza polutantů může nastat po absorpci použité vlnové délky. Přímá oxidace peroxidem vodíku může být za normálních podmínek zanedbána (pH mezi 5-10, okolní teplota). Role přímé a nepřímé ozonizace závisí na provozních podmínkách [27].

5.3 Peroxid vodíku/UV-záření

Přímá fotolýza peroxidu vodíku vede k $\text{HO}^\bullet$:



Také HO_2^- , který je v acido-bazické rovnováze s H_2O_2 absorbuje záření o vlnové délce 254 nm:



Následující kroky této dráhy jsou shodné s iniciačními kroky [27].

6 ZÁVĚR

Z informací nashromážděných z dostupné literatury jasně vyplynulo, že problematika samovolného rozpadu ozonu rozpuštěného ve vodě je značně složitá. Samotný rozpad ozonu ovlivňuje celá řada faktorů, jako volba plynu pro přípravu ozonu, dávka ozonu, pH, teplota, charakter rozpuštěných látek, atd. S tím je spojena problematika sledování těchto procesů, jakož i detekce některých meziproduktů důležitých k ověření platnosti některých kinetických modelů. Pokusy různých autorů probíhaly za odlišných podmínek a tím pádem se liší i jejich výsledky. Doposud neexistuje všeobecně platný kinetický model zohledňující vliv všech výše jmenovaných faktorů na rozpad ozonu ve vodě. A tak navzdory ohromnému pokroku v porozumění rozpadu vodního ozonu v posledních letech je zde stále mnoho kritických problémů k vyřešení. Musejí být provedeny detailnější práce k otestování platnosti zde uvedeného modelu za neutrálních a alkalických podmínek. Očekává se, že iniciační kroky se mohou významně lišit při změně podmínek, ale u některých propagačních kroků se očekává platnost v celém rozsahu pH. To nabízí nové výzvy z experimentálního a výpočetního hlediska. Poslední technický vývoj experimentálních technik, stejně tak jako rozmach nových vyhodnocovacích metod, bude zajisté nápomocen v řešení takovýchto problémů a otevírá novou perspektivu na tomto poli.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. *The ozone*. [online]. [citováno 23.3.2008]. Dostupný z WWW: http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423//TOL167B.pdf.
2. da Silva, L.M. and Wilson, J.F.: Trends and strategie of ozone applications in envirimental problems. *Química Nova*. 2006, vol. 29, no. 2, s.310-317 . Dostupný z WWW: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200023&lng=en&nrm=iso.
3. Beltrán, F.J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* . CRC Press, 2004, 358 s. ISBN 1566706297.
4. Rakness, K. L. *Ozone in Drinking Water Treatment : Process Design, Operation, and Optimization*. 2005. 320 s. ISBN 1583213791.
5. Fábián, I. Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition : A mechanistic approach. *Pure Applied Chemistry*. 2006, Vol. 78, No. 8., s. 1559-1570. Dostupný z WWW: <http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7808x1559.pdf>.
6. Eriksson, M. *Ozone chemistry in aqueous solution : Ozone decomposition and stabilization*. Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, 2005. 37 s. Licentiate thesis. Dostupný z WWW: www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-303-1__fulltext.pdf.
7. Nazih K. Shammass and Lawrence K. Wang: Ozonation. *Handbook of Environmental Engineering*. 2005, vol. 3, s. 315-357.
8. EPA: *Alternative Disinfectants and oxidants Guidance Manual*, United States Enviromental Protection Agency, Office of Water (4607), EPA 815-R-99-014, duben 1999, Dostupný z WWW: http://www.epa.gov/safewater/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf.
9. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering : Cooperative Research Report*. CRC Press, 1991, 569 s. ISBN 0873714741.
10. Dřímál, J., Hrdlička, A. *Ozonové technologie pro plavecké bazény (II)* [online]. 2005 [cit. 2008-04-14]. Dostupný z: <http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=2651>.
11. *Aplikace ozonu a UV záření v bazénových vodách*. [online]. [cit. 2008-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.aprcz.cz/pages/osveta/technologie/ozon.pdf?autorizace=5>.
12. Dřímál, J. *Ozon v moderních technologiích úpravy pitné vody* [online]. 2001 [cit. 2008-04-15]. Dostupný z WWW: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/ozon2.pdf>.
13. Žáček, L. *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. 1. vyd. Noel 2000, 1999. 239 s. ISBN 80-86020-22-2.
14. Gloria Plus: *Ozón v ovzduší a ve vodě. Účinky na organismus, limity, metody stanovení*. [online]. [cit. 2008-04-15]. Dostupný z WWW: <http://www.gloria.cz/show.php?item=199>.
15. Aplikace O3 s.r.o.: *Ozón a jeho použití*. [online]. [cit. 2008-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.aplikaceo3.cz/?page=3>.
16. *Effect of ozone on bacteria*. [online]. [cit. 2008-03-18]. Dostupný z WWW: http://www.ozonesupplies.com/Effect_of_ozone_on_bacteria.html.

17. Spartan Enviromental Technologies: *Ozone Water Disinfection and Purification*. [online]. [cit. 2008-04-15]. Dostupný z WWW: <http://www.spartanwatertreatment.com/Ozone-disinfection.html>.
18. Janda, V., Švecová, M. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chemické listy*. 2000, č. 94, s. 905-908.
19. Dabrowska, A., Kasprzyk, B., Nawrocki, J.: Aldehydes Formation During Water Disinfection by Ozonation and Chlorination Process. *Global NEST Journal*. 2005, Vol 7, no. 1, s. 61-71.
20. Buffle, M.-O.: *Mechanistic Investigation of the Initial Phase of Ozone Decomposition in Drinking Water and Wastewater; Impact on the Oxidation of Emerging Contaminants, Disinfection and By-products Formation*, Diss. ETH No. 16266
21. DISA: *Seznam ozonizačních stanic WEDECO realizovaných firmou DISA v.o.s Brno od svého vzniku v r.1990*. [online]. [cit. 2008-05-10]. Dostupný z WWW: http://www.disa.cz/Data/files/Zařízení%20pro%20úpravu%20a%20dezinfekci%20vody/Ozonizace/Reference_O3_update_01-2007.pdf.
22. Kogelschatz, U., Eliasson, B. a Hirth, M.: Ozone Generation From Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms, *Ozone Science & Engineering*. 1988, vol. 10, s.367 –378. Dostupný z WWW: http://www.ioa-ea3g.org/objets/fichiers/ozone/OSEv10i4_Kogelshatz.pdf.
23. Horn, R.J., Straughton, J.B, Dyer-Smith, P., Lewis, D.R.. Criteria for selection of feed gas for ozone generation. *Ozone Science & Engineering*. 1996, vol. 18, s. 57-72. Dostupný z WWW: http://www.ioa-ea3g.org/objets/fichiers/ozone/OSEv18i1_Horn.pdf.
24. Messer Technogas: *Enviromentální aplikace technických plynů*. [online]. [cit. 2008-04-14]. Dostupný z WWW: http://www.messergroup.com/cz/Prospekty/Ekologie/Envi_prospekt.pdf.
25. Stanley, B.T.: *Feedgas for Modern High-Performance ozone generators* [online]. 1999 [cit. 2008-04-16]. Dostupný z WWW: http://www.degremont-technologies.com/IMG/pdf/tech_ozonia_feedgas.pdf.
26. Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G.: Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*. 1985, no. 24, s.2962-2966.
27. Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. *Ozonation of water and waste water : A Practical guide to understanding ozone and its application*. Wiley-VCH, 2000. 189 s. ISBN 352730178X.
28. Park, H.-S., Hwang, T.-M., Kang, J.-W., Choi, H. a Oh, H.-J.: Caracterization of Raw Water for the Ozone Application Measuring Ozone Consumption Rate. *Water Research*. 2001, vol. 35, No. 11, s. 2607–2614.
29. Lenntech: *Ozone decomposition*. [online]. [cit. 2008-02-12]. Dostupný z WWW: <http://www.lenntech.com/ozone/ozone-decomposition.htm>.
30. Stumm, W.: Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung. *Helvetica Chimica Acta*. 1954, vol. 16, no. 93-94, s. 773-778.
31. Sehested, K. , Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, Ch.-H. and Hart, E.J.: The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions. *Environmental Science and Technology*. 1991, no. 25, s. 1589-1596.
32. Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation . *Ozone Science & Engineering*. 1987, vol. 9, s. 335-352.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	Advanced Oxidation Process – pokročilé oxidační procesy
THM	Trihalomethany
UV	Ultrafialová oblast spektra
GAU	Granulované aktivované uhlí
EPA	Enviromental Protection Agency –Agentura na ochranu životního prostředí
NOM	Natural Organic Matter – Organické látky přírodního původu
TTHM	Celkový obsah trihalomethanů
EOP	Electrochemical Ozone Production – Elektrochemická produkce ozonu
SPE	Solid Polymer Electrolyte Technology – technologie pevného polymerního elektrolytu
LOX	Liquid Oxygen – Kapalný kyslík
PSA	Prssure Swing Adsorption – Tlaková obrácená adsorpce
VSA	Vacuum Swing Adsorption – Vakuová obrácená adsorpce
HSB	Kinetický model Hoigné-Staehelin-Bader
GTF	Kinetický model Gordon-Tomiyasu-Fukutomi
IOD/ID	Instantaneous Ozone Demand – Okamžitá spotřeba ozonu
TOC	Total Organic Carbon –Celkový organický uhlík
DOM	Dissolved Organic Matter – Rozpuštěné organické látky
OSHA	Occupational Safety and Health Administration – Agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
KNK	Kyselinová neutralizační kapacita (dolní index 4,5 označuje celkovou alkalitu)
DOC	Dissolved Organic Carbon – Rozpuštěný organický uhlík