

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



DOKTORSKI ŠTUDIJSKI
PROGRAM III. STOPNJE
GRAJENO OKOLJE

Kandidat:
MATEJ ČEHOVIN

**OPTIMIZACIJA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH
POSTOPKOV PRI OKSIDACIJI ORGANSKIH SPOJIN V
POSTOPKIH PRIPRAVE PITNE IN BAZENSKE VODE**

Doktorska disertacija št.: 58/GO

**OPTIMIZATION OF ADVANCED OXIDATION
PROCESSES FOR OXIDATION OF ORGANIC
SUBSTANCES FOR DRINKING AND SWIMMING POOL
WATER TREATMENT**

Doctoral thesis No.: 58/GO

Ljubljana, 3. november 2017

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Mentor: prof. dr. Boris Kompare, UL FGG, pokojni

Somentorica: izr. prof. dr. Andreja Žgajnar Gotvajn

Poročevalci za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Matjaž Četina, UL FGG,

doc. dr. Darko Drev, UL FGG,

prof. dr. Janvit Golob, UL FKKT, upok.

Prazna stran.

POPRAVKI - ERRATA

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo

IZJAVE

Spodaj podpisani/-a **Matej Čehovin**, študent Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, z vpisno številko **26700062**, avtor pisnega zaključnega dela študija z naslovom: **Optimizacija naprednih oksidacijskih postopkov pri oksidaciji organskih spojin v postopkih priprave pitne in bazenske vode**,

IZJAVLJAM,

1. da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;
2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;
3. da sem pridobil vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označil;
4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnal/-a v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobil soglasje etične komisije;
5. da soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;
6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;
7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija;
8. da dovoljujem uporabo mojega rojstnega datuma v zapisu COBISS.

V Ljubljani, 26. oktober 2017

Podpis študenta:

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 628.16:66.094.3(043)
Avtor: Matej Čehovin
Mentor: prof. dr. Boris Kompare
Somentorica: izr. prof. dr. Andreja Žgajnar Gotvajn, UL FKKT
Naslov: Optimizacija naprednih oksidacijskih postopkov pri oksidaciji organskih spojin v postopkih priprave pitne in bazenske vode
Obseg in oprema: 254 str., 51 pregl., 82 sl., 103 en.
Ključne besede: bazenska voda, hidrodinamična kavitacija, napredna oksidacija, ozon, pitna voda, UV svetloba, vodikov peroksid

Izvleček:

Cilji raziskovalnega dela so bili preučiti, ali sklopitev naprednih oksidacijskih postopkov na osnovi ozona (O_3), vodikovega peroksida (H_2O_2) in UV svetlobe, med seboj in s hidrodinamično kavitacijo, izboljša učinkovitost odstranjevanja tarčnih onesnažil ter zmanjša potrebne količine reaktantov in energije na enoto odstranjenega onesnažila pri oksidaciji organskih snovi iz pitne in bazenske vode v sistemih v povečanem merilu. Pri tem smo zasledovali vplive spreminjanja karakterističnih obratovalnih parametrov na učinke odstranjevanja izbranih naravnih in sintetičnih organskih onesnažil, s poudarkom na doseganje učinkov v reakcijskih časih do 20 min. Pri raziskovalnem delu smo se osredotočali na postopke ozoniranja in napredne oksidacije s kombinacijami H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV ter O_3/UV . Kot mehanizem za optimizacijo procesa, smo naštetim naprednim oksidacijskim postopkom dodali stopnjo s hibridno hidrodinamično kavitacijo. Eksperimentalno delo se je izvajalo na polkontinuirni testni napravi s prostornino 50–83 L, da bi se čim bolj približali pogojem obratovanja sistemov v polnem merilu. Na podlagi izvedene raziskave lahko potrdimo hipotezo, da je s sklopitvijo napredne oksidacije na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe ter hibridne hidrodinamične kavitacije v sistemih v povečanem merilu možno dosegati boljše učinke odstranjevanja tarčnih onesnažil oz. te učinke dosegati pri nižjih dozah uporabljenih oksidantov. Dodatno smo potrdili možnost doseganja ugodnih učinkov uporabe hibridne hidrodinamične kavitacije z majhnimi števili prehodov skozi generatorje le-te (3–12) in v reakcijskih časih do 20 minut. Hibridna hidrodinamična kavitacija, uporabljena na način, ki je predstavljen v tej disertaciji, je lahko v določenih primerih vsaj toliko ali celo bolj energetsko učinkovita, kot samostojni postopki napredne oksidacije na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe. Navedeno velja predvsem, ko so razmerja med dozami oksidantov ter UV svetlobe in koncentracijami tarčnih onesnažil v vzorcih relativno nizka. Potrdili smo, da je potrebno nameniti stranskim produktom napredne oksidacije in stranskim produktom tovrstno že pripravljene pitne in bazenske vode pri naknadni oksidaciji in dezinfekciji s klorom, še posebej v primeru uporabe hibridne hidrodinamične kavitacije.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 628.16:66.094.3(043)
Author: Matej Čehovin
Supervisor: Prof. Boris Kompare, Ph.D.
Cosupervisor: Assoc. Prof. Andreja Žgajnar Gotvajn, Ph.D., UL FKKT
Title: Optimization of the advanced oxidation processes for oxidation of organic substances for drinking and swimming-pool water treatment
Notes: 254 p., 51 tab., 82 fig., 103 eq.
Key words: Advanced Oxidation, Drinking Water, Hydrodynamic Cavitation, Hydrogen Peroxide, Ozone, Swimming-pool Water, UV light

Abstract:

The objectives of this research were to assess the effects of hybrid hydrodynamic cavitation on advanced oxidation processes based on ozone (O_3), hydrogen peroxide (H_2O_2) and UV light for drinking and swimming-pool water treatment. Attention was paid to the changes in the removal efficiency of the target pollutants and specific energy consumption to achieve the same order of target pollutant removal. Changes of the characteristic operational parameters were more closely followed. The reaction times up to 20 minutes were considered preferential. Ozonation alone and the combinations of H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV and O_3/UV advanced oxidation processes were applied in the experiments. As a mechanism of the process optimization, hybrid hydrodynamic cavitation was added to the process. The experimental set-up was designed as a semi-batch scale-up system and utilized the reaction volumes of 50–83 L. Based on the obtained results we could confirm that the application of the hybrid hydrodynamic cavitation, under the applied experimental conditions, was able to improve the efficiency of treatment by ozone, H_2O_2/O_3 and H_2O_2/UV advanced oxidation processes. Further, conditions of low number of passes through the system (3–12) were sufficient to exploit the beneficial effects of hybrid hydrodynamic cavitation and the reaction times up to 20 minutes were proven to be sufficient. Under herein described experimental conditions, the application of hybrid hydrodynamic cavitation could in some cases be at least as energy efficient as the O_3 , H_2O_2 and UV based advanced oxidation processes alone. These results were most evident when the ratios between the dosages of the applied oxidants or UV light and concentrations of the target pollutants in the samples were relatively low. Special attention needs to be paid to the formation of the by-products of the advanced oxidation processes. This is of yet greater importance when previously treated drinking or swimming-pool water is subjected to subsequent oxidation or disinfection by chlorine and especially if hybrid hydrodynamic cavitation is applied together with the advanced oxidation processes.

ZAHVALE

Prvo zahvalo namenjam raziskovalnemu mentorju, prof. dr. Borisu Komparetu, ki me je uvedel v znanstveno-raziskovalno delo in svet hidrodinamične kavitacije. Zaradi žal prezgodnjega slovesa, zaključkov ne moremo uživati skupaj. Boris, tvoja zagnanost, znanje in radovednost ostajata med nami.

Posebno zahvalo namenjam raziskovalni somentorici, izr. prof. dr. Andreji Žgajnar Gotvajn, ki je sredi raziskovalnega procesa velikodušno sprejela mojo prošnjo za sprejem somentorstva in mi svojo strokovnostjo, vzpodbudami in vodenjem v pravo smer omogočila nadaljevanje raziskovalnega dela.

Zahvaljujem se kolegom in kolegicam iz podjetja MAK CMC tehnologija vode d.o.o., predvsem g. Alojzu Medicu, razvojnemu mentorju, za strokovno, operativno in tehnično podporo, brez katere ta raziskava ne bi bila možna.

Za velikodušno in izjemno strokovno ter materialno pomoč se zahvaljujem razvojno-raziskovalnemu (R&D) oddelku podjetja Xylem Water Solutions – Wedeco, Herford, Nemčija, da so mi omogočili raziskovalno infrastrukturo za izvedbo eksperimentalnega dela. Za podporo pri analitskih metodah se zahvaljujem Institutu SGS Fresenius in TZW Karlsruhe, Nemčija.

Zahvaljujem se prof. dr. Janvitu Golobu (UL FKKT), doc. dr. Darku Drevu (UL FGG) in prof. dr. Matjažu Četini (UL FGG), pregledovalcem disertacije, za poglobljen, analitičen in kritičen pregled ter napotke za dopolnitve le-te, ki so pripomogli k njenemu izboljšanju.

Izjemna zahvala gre mojim bližnjim, sorodnikom, prijateljem, športnim soborcem, raziskovalnim kolegom,... vsem, ki se boste v teh besedah prepoznali. Brez vas pot do tu ne bi bila takšna kot je. Iskrena hvala.

»Hipoteze so kot uspavanke, s katerimi učitelji uspavajo svoje učence.
Razumni in pozorni opazovalec se vedno bolj zaveda svojih omejitev – vidi:
bolj kot se širi znanje, več vprašanj se postavlja«
(po: J. W. von Goethe, 1749–1832, pesnik in učenjak).



»Operacijo delno financira Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada. Operacija se izvaja v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013, 1. razvojne prioritete: Spodbujanje podjetništva in prilagodljivosti, prednostne usmeritve 1.1.: Strokovnjaki in raziskovalci za konkurenčnost podjetij.«

KAZALO VSEBINE

POPRAVKI - ERRATA	II
IZJAVE	III
BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	IV
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	V
ZAHVALE	VI
KAZALO VSEBINE	VII
KAZALO SLIK	XI
KAZALO PREGLEDNIC	XV
LIST OF FIGURES	XVIII
LIST OF TABLES	XXII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XXV
1 UVOD.....	1
1.1 Znanstveno ozadje in pregled problematike na obravnavanem področju	3
1.2 Cilji in obseg raziskovalnega dela	4
2 ORGANSKE SNOVI V PITNI IN BAZENSKI VODI.....	6
2.1 Naravne organske snovi v vodi	7
2.1.1. Izvor, pojavnost in koncentracije	7
2.1.2. Huminske snovi	8
2.1.3. Huminske kisline	10
2.1.4. Vplivi naravnih organskih snovi na lastnosti pitne in bazenske vode pri pripravi in čiščenju	12
2.2 Sintetične organske snovi in mikroonesnažila v vodi	14
2.3 Organske snovi v bazenski vodi	17
2.3.1. Viri organskih snovi v bazenski vodi	18
2.3.2. Sestava organskih snovi v bazenski vodi	19
2.4 Stranski produkti oksidacije in dezinfekcije pitne in bazenske vode – DBP	20
2.4.1. DBP v pitni vodi	21
2.4.2. DBP v bazenski vodi	24
2.4.3. DBP s Cl ₂	26
2.4.4. DBP s ClO ₂	29
2.4.5. DBP pri uporabi UV svetlobe	29
2.4.6. DBP pri reakcijah z ozonom in hidroksilnimi radikali	30
2.4.7. Preprečevanje nastanka in odstranjevanje DBP	31
2.4.8. Mejne vrednosti DBP v pitni in bazenski vodi	33
2.5 Čistilne naprave kot vir organskih snovi	35
3 OKSIDACIJA Z OZONOM IN NAPREDNA OKSIDACIJA	36
3.1 Oksidacija in oksidanti v postopkih priprave in čiščenja vode	36
3.1.1. Vloga oksidacije kot enotnega postopka priprave in čiščenja vode	36
3.1.2. Vrste oksidantov in oksidacijski potenciali	39

3.1.3.	Hidroksilni radikal – HO•.....	40
3.2	Ozon	41
3.2.1.	Kratka zgodovina uporabe ozona za pripravo in čiščenje vode	41
3.2.2.	Fizikalne lastnosti ozona	43
3.2.3.	Proizvajanje ozona	44
3.2.4.	Snovni prenos in topnost ozona v vodnih raztopinah.....	46
3.2.5.	Snovni prenos ozona ob sočasnih kemijskih reakcijah in kinetični režimi	53
3.2.6.	Mehanizmi snovnega prenosa ozona.....	58
3.2.7.	Reakcije ozona v vodnih raztopinah.....	59
3.2.8.	Vplivi izbranih fizikalno-kemijskih parametrov na reakcije ozona v vodnih raztopinah	66
3.2.9.	Razmerja med koncentracijami HO• in O ₃ – parameter R _{ct}	69
3.2.10.	Strupenost ozona	70
3.3	Pregled učinkovitosti izbranih postopkov ozoniranja in kombinacij drugih postopkov z ozoniranjem v vodi z različnimi lastnostmi in koncentracijami NOM	71
3.3.1.	Pred-ozoniranje pitne vode v kombinaciji s filtracijo	71
3.3.2.	Ozoniranje pitne vode v funkciji zniževanja nastanka DBP	72
3.3.3.	Kombinacije ozoniranja in koagulacije	73
3.3.4.	Kombinacije ozoniranja in adsorpcije ter biološke filtracije na zrnatem aktivnem oglju.....	75
3.3.5.	Vpliv ozoniranja na povečanje deleža biorazgradljivega organskega ogljika.....	76
3.4	Napredna oksidacija	78
3.4.1.	Postopek H ₂ O ₂ /O ₃	80
3.4.2.	Postopek O ₃ /UV	82
3.4.3.	Postopek H ₂ O ₂ /UV	84
3.5	Učinki napredne oksidacije pitne vode	85
3.5.1.	Oksidacija NOM v pitni vodi s H ₂ O ₂ /O ₃ in UV/O ₃ AOP	85
3.5.2.	Oksidacija NOM v pitni vodi s H ₂ O ₂ /UV AOP	88
3.5.3.	Odstranjevanje metaldehida s H ₂ O ₂ /UV AOP.....	91
3.6	Ozoniranje in napredna oksidacija bazenske vode.....	91
4	HIDRODINAMIČNA KAVITACIJA IN NJENA VLOGA PRI PRIPRAVI VODE.....	94
4.1	Kavitacija kot pojav v turbulentnem toku vode oz. kapljevine	94
4.1.1.	Izbrane lastnosti turbulentnih tokov	94
4.1.2.	Kavitacija in hidrodinamična kavitacija.....	99
4.1.3.	Podtlak v kapljevini in nastanek kavitacije	102
4.1.4.	Kavitacijsko število	103
4.1.5.	Osnovni pristopi k modeliranju hidrodinamične kavitacije	106
4.1.6.	Venturijeva zožitev kot generator hidrodinamične kavitacije	110

4.1.7.	Zaslonke z odprtini kot generatorji hidrodinamične kavitacije	111
4.2	Izbrani parametri, ki vplivajo na intenziteto in optimalne pogoje hidrodinamične kavitacije..	112
4.2.1.	Število prehodov in energija za dvig tlaka	112
4.2.2.	Vplivi geometrije zožitev	113
4.3	Kavitacija kot oksidacijski postopek	116
4.3.1.	Kemijske reakcije pri pojavu hidrodinamične kavitacije in nastanek HO•	116
4.3.2.	Izbrani primeri uporabe hidrodinamične kavitacije za čiščenje vode	119
4.3.3.	Vpliv temperature na učinkovitost hidrodinamične kavitacije	121
4.4	Kavitacija kot mehanizem izboljšanja snovnega prenosa oksidantov	122
4.5	Kavitacija kot hibridni postopek	124
5	MATERIALI IN METODE	126
5.1	Zasnova sistema napredne oksidacije s hibridno hidrodinamično kavitacijo	126
5.1.1.	Zasnova sistema reaktorjev	128
5.1.2.	Analizatorji, merilni inštrumenti in računalniški sistem SCADA	131
5.1.3.	Proizvodnja, doziranje in masne bilance O ₃	132
5.1.4.	Doziranje H ₂ O ₂	135
5.1.5.	Fotolitski UV reaktor	135
5.1.6.	Generatorji hidrodinamične kavitacije	138
5.2	Priprava raztopin in vzorcev	142
5.2.1.	Metilen modro	143
5.2.2.	Huminska kislina	146
5.2.3.	Mikroonesnažila	148
5.2.4.	Sintetična bazenska voda	152
5.3	Analizne metode	154
5.3.1.	UV-VIS spektroskopija	154
5.3.2.	Raztopljeni organski ogljik – DOC	154
5.3.3.	Mikroonesnažila	154
5.3.4.	Potenciali tvorjenja stranskih produktov pri naknadnem kloriranju vzorcev – AOX-FP, THM-FP in HAA-FP	155
5.4	Konfiguracije poskusov in parametri za oceno učinkovitosti postopkov	157
5.4.1.	Poskusi z barvilom metilen modro	157
5.4.2.	Poskusi s huminsko kislino	159
5.4.3.	Poskusi z mikroonesnažili	161
5.4.4.	Poskusi s sintetično bazensko vodo	163
5.5	Merila za vrednotenje učinkovitosti postopkov	165
5.6	Kalibracija fotolitskega UV sistema s CBD dozimetrom	167
6	REZULTATI IN DISKUSIJA	172

6.1	Razbarvanje vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo	172
6.1.1.	Doza H_2O_2 5 mg L ⁻¹	172
6.1.2.	Doza H_2O_2 10 mg L ⁻¹	174
6.1.3.	Vplivi geometrije generatorjev hidrodinamične kavitacije na izboljšanje razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP.....	175
6.1.4.	Vpliv hidrodinamične kavitacije na izboljšanje učinka razbarvanja	179
6.1.5.	Specifična poraba električne energije pri razbarvanju vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo	184
6.1.6.	Povzetek poskusov razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo	186
6.2	Odstranjevanje izbranih mikroonesnažil s H_2O_2 /O ₃ , O ₃ /UV ter H_2O_2 /UV napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo	187
6.2.1.	Odstranjevanje mikroonesnažil z samostojnimi AOP	187
6.2.2.	Vplivi hibridne HK na učinkovitost odstranjevanja izbranih mikroonesnažil	189
6.2.3.	Vplivi hibridne hidrodinamične kavitacije na pogoje obsevanosti v fotolitskem UV reaktorju pri odstranjevanju mikroonesnažil	190
6.2.4.	Specifična poraba električne energije za odstranjevanje mikroonesnažil	192
6.3	Odstranjevanje huminske kisline z ozoniranjem ter H_2O_2 /O ₃ , O ₃ /UV in H_2O_2 /UV napredno oksidacijo ter hibridno hidrodinamično kavitacijo.....	194
6.3.1.	Odstranjevanje huminske kisline z ozoniranjem in hibridno HK.....	197
6.3.2.	Odstranjevanje huminske kisline s H_2O_2 /O ₃ AOP in hibridno HK	198
6.3.3.	Odstranjevanje huminske kisline s O ₃ /UV AOP in hibridno HK.....	199
6.3.4.	Odstranjevanje huminske kisline s H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK.....	200
6.3.5.	Masne bilance ozona pri poskusih s huminsko kislino.....	201
6.3.6.	Vplivi hibridne hidrodinamične kavitacije na pogoje obsevanosti v fotolitskem UV reaktorju pri odstranjevanju huminske kisline.....	203
6.3.7.	Nastanek stranskih produktov oksidacije pri naknadnem kloriranju vzorcev s huminsko kislino	205
6.3.8.	Specifična poraba električne energije za odstranjevanje huminske kisline.....	208
6.4	Vpliv absorbance vzorca pri valovni dolžini 254 nm na učinek hibridne HK pri H_2O_2 /UV napredni oksidaciji	209
6.5	Oksidacija sintetične bazenske vode s H_2O_2 /O ₃ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo	210
6.6	Poškodbe generatorjev hidrodinamične kavitacije pri izvajanju poskusov.....	214
7	ZAKLJUČKI IN NADALJNJE DELO.....	216
8	SUMMARY	221
	LITERATURA IN VIRI	224

KAZALO SLIK

Slika 1: Razmerja med frakcijami celotnega organskega ogljika.	9
Slika 2: Primer strukture huminske kisline.	10
Slika 3: Značilno obarvanje vode zaradi huminske kisline (priprava vzorca HA pri eksperimentalnem delu).	12
Slika 4: Struktura molekule ozona.	43
Slika 5: Primer elektrode za proizvodnjo O_3 z obločno razelektritvijo.	44
Slika 6: Ilustracija proizvodnje O_3 v generatorjih z obločno razelektritvijo.	44
Slika 7: Parametri modela snovnega prenosa ozona preko filma plina in kapljevine (Lewis in Whitman, 1924).	46
Slika 8: Snovni prenos ozona in Henryjeva konstanta – koncentracije na faznih mejah ter v glavnem plinu in kapljevini.	49
Slika 9: Razmerja topnosti ozona »s« med ravnotežno koncentracijo v vodi in koncentracijo v plinu pri različni temperaturi vode.	51
Slika 10: Profili koncentracij ozona in snovi M v mejnem filmu kapljevine (vode) pri različnih kinetičnih režimih oksidacijskih reakcij.	54
Slika 11: Mehanizmi reakcij spontanega razpada ozona v »čisti« vodi.	61
Slika 12: Criegeejev mehanizem direktne oksidacije barvila indigo z O_3	62
Slika 13: Mehanizmi direktnih in indirektnih reakcij v vodi raztopljenega O_3 s snovjo M.	63
Slika 14: Mehanizmi reakcij O_3 v vodi s H_2O_2 in UV svetlobo (hv).	80
Slika 15: Shematski prikaz soodvisnosti mehanizmov fizikalnih procesov in kemijskih reakcij pri postopku O_3 /UV.	83
Slika 16: Ilustracija prehodnih faz pojava, rasti, krčenja, širjenja in implozije kavitacijskih mehurčkov pri hidromehanični kavitaciji.	101
Slika 17: Kinematična viskoznost in parni tlak čiste vode v odvisnosti od temperature pri tlaku 101,3 kPa.	103
Slika 18: Ilustracija tokovnih razmer pri kavitacijskem toku skozi Venturijevo zožitev ali zaslonko z odprtino.	104
Slika 19: Primer rezultatov matematičnega modela oscilacij premera in tlakov v kavitacijskih mehurčkih pri toku skozi Venturijevo zožitev pri $\eta = 0,69$, $P = 1$ bar, $\alpha_0 = 2 \cdot 10^{-6}$, $R_0 = 100 \mu m$ in $C_v = 0,9$	110
Slika 20: Vpliv geometrije zaslonk na parameter δ	114
Slika 21: Izbrani parametri, ki vplivajo na pojave pri hidrodinamični kavitaciji kot postopku za pripravo in čiščenje vode.	119
Slika 22: Soodvisnosti fizikalnih in kemijskih procesov pri reakcijah O_3 v vodi in vplivi hidromehanične kavitacije na le-te.	124

Slika 23: Shema eksperimenta.....	128
Slika 24: Sistem eksperimentalnih reaktorjev.	130
Slika 25: Fotografija pri eksperimentih uporabljenega krmilnega in SCADA sistema.....	132
Slika 26: Analizator koncentracije ozona v proizvedenem plinu iz generatorja ozona.....	133
Slika 27: Prerez fotolitskega UV reaktorja z vstavljenim generatorjem hidrodinamične kavitacije... 136	
Slika 28: Eksperimentalni fotolitski UV reaktor z nameščenimi in delujočimi UV svetili in generatorjem hidrodinamične kavitacije na vtoku.	137
Slika 29: Ilustracija obsevanosti in hitrostnega profila toka vode znotraj fotolitskega UV reaktorja – temni odtenki predstavljajo večjo obsevanost (z dovoljenjem Wedeco).	138
Slika 30: Geometrija uporabljenih generatorjev hidrodinamične kavitacije.	139
Slika 31: Fotolitski UV reaktor z generatorjem HK in UV senzor (na sredini levo).....	141
Slika 32: Generator HK v fotolitskem UV reaktorju.....	141
Slika 33: Šoba kot generator HK med kavitacijo.	141
Slika 34: Kavitacija v raztopini metilen modro.	141
Slika 35: Metilen modro – kemijska struktura v vodni raztopini	144
Slika 36: Filtracija suspenzije pri pripravi raztopin huminske kisline.....	147
Slika 37: Filtrat HA (levo); Suspenzija HA (desno).....	147
Slika 38: Filtrski papir po prvem filtriranju (levo); Filtrski papir po četrtem filtriranju (desno).	147
Slika 39: Temno rjavo obarvana raztopina HA.	147
Slika 40: Kemijska struktura ioheksola.	149
Slika 41: Kemijska struktura diatrizojske kisline.	151
Slika 42: Kemijska struktura metaldehida.....	152
Slika 43: Vzorci v laboratorijskem stresalniku pri reakcijah nastanka formacijskih potencialov stranskih produktov naknadnega kloriranja.....	156
Slika 44: CBD naprava med obsevanjem vzorca z barvilom metilen modro v petrijevki.....	167
Slika 45: Skica mreže točk, pri merjenju obsevanosti na CBD napravi.....	168
Slika 46: Petrijevka na podstavku z rastrom 0,5 cm med obsevanjem raztopine metilen modro (brez magnetov za mešanje).	169
Slika 47: Kalibracijska krivulja razbarvanja raztopine z barvilom metilen modro s H ₂ O ₂ /UV AOP, pridobljena s CBD dozimetrijo (doza H ₂ O ₂ 5 mg L ⁻¹); abscisa: doza UV svetlobe; ordinata: relativna vrednost absorpcijskega koeficienta pri valovni dolžini $\lambda = 610$ nm.	170
Slika 48: Razbarvanje vzorcev z barvilom metilen modro (doza H ₂ O ₂ 5 mg L ⁻¹); levo – vzorec pred eksperimentom (UV doza 0 mJ cm ⁻²), sredina – vzorec po 15 min reakciji (UV doza 1.000 mJ cm ⁻²), desno – vzorec po 30 min reakciji (UV doza 1.700 mJ cm ⁻²).	172
Slika 49: Kinetika razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H ₂ O ₂ /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo (doza H ₂ O ₂ 5 mg L ⁻¹).	173

Slika 50: Kinetika razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}).....	174
Slika 51: Vpliv geometrije generatorjev hibridne hidrodinamične kavitacije na kinetiko razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo (doza H_2O_2 5 mg L^{-1}); n – število odprtín pri uporabljenih generatorjih hidrodinamične kavitacije.....	176
Slika 52: Vpliv geometrije generatorjev hibridne hidrodinamične kavitacije na kinetiko razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}); n – število odprtín pri uporabljenih generatorjih hidrodinamične kavitacije.....	177
Slika 53: Ilustracija tokovnih razmer v fotolitskem UV reaktorju: a. pogoji čepastega toka vzdolž celotne dolžinske osi (prerezi 1–3) v primerih, ko hibridna HK ni uporabljena; b. izraziti prečni in protitočni turbulentni vrtinci v prerezi 1 in 2 pri uporabi hibridne HK; c. fotografija fotolitskega reaktorja (odstranjena UV svetila) z vidnim generatorjem HK in kavitacijskim curkom.	180
Slika 54: Fotografija območja generatorja HK v fotolitskem UV reaktorju pri dovajanju presežnih količin zraka v vodo med kavitacijo. Mehurčki, vidni v območju generatorja HK, ponazarjajo gibanje le-teh v izrazito turbulentnih pogojih toka v prečni in protitočni smeri glede na dolžinsko os fotolitskega UV reaktorja.	181
Slika 55: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK; doza H_2O_2 5 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0,168 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$	183
Slika 56: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje obarvanosti vzorcev z barvilom metilen modro za 90 % s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK z različno geometrijo generatorjev le-te pri dozi H_2O_2 5 mg L^{-1} in različnih dozah UV svetlobe.	184
Slika 57: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje obarvanosti vzorcev z barvilom metilen modro za 90 % s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK z različno geometrijo generatorjev le-te pri dozi H_2O_2 5 mg L^{-1} in različnih dozah UV svetlobe.	185
Slika 58: Odstranjevanje mikroonesnažil s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HK.	187
Slika 59: Odstranjevanje mikroonesnažil s O_3/UV AOP in hibridno HK.....	188
Slika 60: Odstranjevanje mikroonesnažil s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK, doza H_2O_2 10 mg L^{-1} ...	188
Slika 61: Merjena obsevanost z UV svetlobo pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ za poskuse z mikroonesnažili pri O_3/UV AOP in sklopitvi s hibridno HK (doza O_3 2 mg L^{-1}).	191
Slika 62: Merjena obsevanost z UV svetlobo pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ za poskuse z mikroonesnažili pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in sklopitvi s hibridno HK (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}).	192
Slika 63: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z ozoniranjem in hibridno HK..	197
Slika 64: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HK.	198

Slika 65: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z O ₃ /UV AOP in hibridno HK.....	199
Slika 66: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z H ₂ O ₂ /UV AOP in hibridno HK.....	200
Slika 67: Masne bilance O ₃ pri samostojnem ozoniranju in hibridni HK.	201
Slika 68: Masne bilance O ₃ pri H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridni HK.....	202
Slika 69: Masne bilance O ₃ pri O ₃ /UV AOP in hibridni HK.....	202
Slika 70: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi odstranjevanje huminske kisline s H ₂ O ₂ /UV AOP in hibridno HK; doza H ₂ O ₂ 12 mg L ⁻¹ , UVA ₂₅₄ = 0,050 ± 0,003 cm ⁻¹ pri UV dozi 0 mJ cm ⁻² in UVA ₂₅₄ = 0,036 ± 0,001 cm ⁻¹ pri UV dozi 600 mJ cm ⁻²	203
Slika 71: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi odstranjevanje huminske kisline z O ₃ /UV AOP in hibridno HK; doza dovedenega O ₃ 8 mg L ⁻¹ , UVA ₂₅₄ = 0,022 ± 0,003 cm ⁻¹ pri UV dozi 0 mJ cm ⁻² in UVA ₂₅₄ = 0,0013 ± 0,002 cm ⁻¹ pri UV dozi 600 mJ cm ⁻² ; dejanski odčitki in linearizirani trendi.	204
Slika 72: AOX-FP pri poskusih s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo AOX-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.....	205
Slika 73: THM-FP pri poskusih s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo THM-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.	206
Slika 74: HAA-FP za poskuse s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo HAA-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.....	207
Slika 75: Specifična poraba el. energije (E _{EO}) za znižanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino za 90 % z AOP in hibridno HK.....	208
Slika 76: Zmanjševanje DOC pri oksidaciji sintetične bazenske vode s H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H ₂ O ₂ :O ₃ = 1:2.....	210
Slika 77: Zmanjševanje UVA ₂₅₄ pri oksidaciji sintetične bazenske vode s H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H ₂ O ₂ :O ₃ = 1:2.....	211
Slika 78: AOX-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H ₂ O ₂ :O ₃ = 1:2.....	212
Slika 79: THM-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H ₂ O ₂ :O ₃ = 1:2.....	212
Slika 80: HAA-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H ₂ O ₂ /O ₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H ₂ O ₂ :O ₃ = 1:2.....	213
Slika 81: Fotografija zaslonke z 8 odprtini po 36 h kavitacije.	214
Slika 82: Fotografija odprtine na zaslonki z 8 odprtini po 36 h kavitacije; 40-kratna povečava pod mikroskopom; rdeča črtkana črta ustreza profilu nerabljenе zaslonke s premerom odprtine 0,88 mm.	215

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Skupine organskih snovi, razvrščenih po molekularni masi, hlapnosti, polarnosti ter hidrofilnosti/hidrofobnosti.....	7
Preglednica 2: Razpon običajnih koncentracij TOC v vodnih virih.....	8
Preglednica 3: Izbrane skupine, vrste in tipične predstavnice SOC v vodi ter literatura s področja odstranjevanja le-teh iz vode z ozonom, AOP in HK.....	15
Preglednica 4: Sestava ustreznika izločka telesnih tekočin (BFA) in vnos izbranih snovi na posameznega povprečnega kopalca.	19
Preglednica 5: Izbrani stranski produkti dezinfekcije v pitni vodi.....	21
Preglednica 6: Stranski produkti dezinfekcije v bazenih po trenutno veljavni slovenski zakonodaji...	33
Preglednica 7: Mejne vrednosti DBP v pitni vodi.....	34
Preglednica 8: Vpliv izbranih enotnih postopkov priprave in čiščenja vode na onesnažilo, ki ga želimo odstraniti; X – pretežni vpliv, (X) – delni vpliv.	38
Preglednica 9: Standardni oksidacijski potenciali izbranih oksidantov pri 25 °C.....	39
Preglednica 10: Primerjava konstant reakcij II. reda pri oksidaciji izbranih organskih onesnažil z O ₃ in HO•.....	40
Preglednica 11: Izbrane fizikalne lastnosti ozona.	43
Preglednica 12: Izbrane karakteristike različnih načinov proizvodnje O ₃	45
Preglednica 13: Parametri topnosti ozona v vodi.....	51
Preglednica 14: Značilne vrednosti <i>Ha</i> in <i>E</i> pri izbranih kinetičnih režimih snovnega prenosa ozona.	58
Preglednica 15: Primerjava učinkovitosti izbranih mehanizmov snovnega prenosa ozona.....	58
Preglednica 16: Povzetek lastnosti nekaterih alternativnih postopkov napredne oksidacije pri pripravi in čiščenju vode.	79
Preglednica 17: Primerjava izbranih lastnosti ultrazvočne in hidrodinamične kavitacije.....	100
Preglednica 18: Geometrijske karakteristike uporabljenih generatorjev hidrodinamične kavitacije. .	139
Preglednica 19: Odvisnost gostote in parnega tlaka čiste vode od temperature v območju 10–30 °C.	139
Preglednica 20: Hidravlične karakteristike generatorjev hidrodinamične kavitacije pri temperaturi vode 20 °C.....	140
Preglednica 21: Fizikalno-kemijski parametri vode za pripravo vzorcev pri eksperimentalnem delu.	143
Preglednica 22: Izbrane lastnosti barvila metilen modro.	144
Preglednica 23: Izbrane lastnosti ioheksola.....	149
Preglednica 24: Izbrane lastnosti diatrizojske kisline.	150
Preglednica 25: Izbrane lastnosti metaldehida.....	151
Preglednica 26: Sestava osnovne raztopine za pripravo sintetične bazenske vode.....	153
Preglednica 27: Parametri vzorcev pred začetkom razbarvanja barvila metilen modro s H ₂ O ₂ /UV napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo.	157

Preglednica 28: Konfiguracije poskusov razbarvanja barvila metilen modro s H_2O_2 /UV napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo.	157
Preglednica 29: Parametri hibridne hidrodinamične kavitacije pri razbarvanju barvila metilen modro (pri temperaturi vzorca 25 °C).	158
Preglednica 30: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov z barvilom metilen modro.	158
Preglednica 31: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov s huminsko kislino.	159
Preglednica 32: Doze oksidantov pri poskusih s huminsko kislino.	159
Preglednica 33: Karakteristike hibridne hidrodinamične kavitacije pri poskusih s huminsko kislino.	160
Preglednica 34: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov s huminsko kislino.	160
Preglednica 35: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov z mikroonesnažili.	161
Preglednica 36: Doze oksidantov pri eksperimentih z mikroonesnažili.	161
Preglednica 37: Karakteristike hibridne hidrodinamične kavitacije pri poskusih z mikroonesnažili.	162
Preglednica 38: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov z mikroonesnažili.	162
Preglednica 39: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov s sintetično bazensko vodo.	163
Preglednica 40: Doze oksidantov pri poskusih s sintetično bazensko vodo.	163
Preglednica 41: Parametri hibridne hidrodinamične kavitacije pri razbarvanju barvila metilen modro (pri temperaturi vzorca 20 °C).	164
Preglednica 42: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov s sintetično bazensko vodo.	164
Preglednica 43: Učinkovitost razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo ter kinetični parametri reakcij psevdoprvega reda (doza H_2O_2 5 mg L ⁻¹).	173
Preglednica 44: Učinkovitost razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo ter kinetični parametri reakcij psevdoprvega reda (doza H_2O_2 10 mg L ⁻¹).	175
Preglednica 45: Primerjava učinkovitosti razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in različnimi generatorji hibridne hidrodinamične kavitacije; podčrtani so najvišji učinki pri posameznih dozah H_2O_2 in UV svetlobe.	176
Preglednica 46: Zmanjšanje koncentracij izbranih mikroonesnažil (začetne koncentracije posameznih snovi v vzorcih 8,2–11,0 µg L ⁻¹) pri uporabi AOP in hibridne HK.	189
Preglednica 47: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje koncentracij izbranih mikroonesnažil za 90 % z AOP in hibridno HK pri izbranih dozah O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe.	192
Preglednica 48: Povprečno zmanjšanje koncentracij DOC v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino.	194
Preglednica 49: Povprečno zmanjšanje UVA_{254} v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino.	195

Preglednica 50: Povprečno zmanjšanje $SUVA_{254}$ v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino; negativne vrednosti predstavljajo naraščanje $SUVA_{254}$	196
Preglednica 51: Vpliv UVA_{254} pri H_2O_2/UV AOP na izboljšanje odstranjevanja tarčne snovi pri uporabi hibridne HK in izboljšanje specifične porabe el. energije (E_{EO}) pri uporabi hibridne HK (negativni predznak nakazuje na poslabšanje).	209

LIST OF FIGURES

Figure 1: Relationships between organic carbon fractions.....	9
Figure 2: Humic acid structure – example.....	10
Figure 3: Typical colourization of water containing HA.....	12
Figure 4: Ozone molecule structure.....	43
Figure 5: Dielectric barrier discharge electrode for O ₃ generation.....	44
Figure 6: Illustration of O ₃ generation inside dielectric barrier discharge generators.	44
Figure 7: Parameters of the two-film ozone mass transfer model	46
Figure 8: Ozone mass transfer and Henry's law constant – concentrations on the gas-liquid interface and in the bulk gas and liquid.	49
Figure 9: Ozone solubility ratios “s” between equilibrium concentration in water and concentration in the gas as a function of temperature	51
Figure 10: Ozone and the substance M concentration profiles in the liquid film under different kinetic reaction regimes of oxidation	54
Figure 11: Reaction mechanisms of ozone decomposition in “pure” water.	61
Figure 12: Direct O ₃ oxidation of indigo dye the Criegee mechanism.....	62
Figure 13: Direct and indirect reaction mechanisms of dissolved O ₃ with the substance M in water...	63
Figure 14: Mechanisms of O ₃ reactions with H ₂ O ₂ and UV irradiation (hν), (Glaze, 1986) [193].	80
Figure 15: Schematic representation of interdependent physical processes and chemical reactions involved in the O ₃ /UV process	83
Figure 16: Illustration of transitional phases of cavitation bubble formation, growth, compression, rarefaction and implosive collapse during hydrodynamic cavitation.	101
Figure 17: Temperature dependence of kinematic viscosity and vapour pressure of pure water at pressure of 101,3 kPa.	103
Figure 18: Illustration of flow conditions during cavitation at Venturi constriction or orifice plate, adopted from.	104
Figure 19: Example of mathematically modelled cavitation bubble radius and pressures in Venturi constriction discharge section at $\eta = 0,69$, $P = 1$ bar, $\alpha_0 = 2 \cdot 10^{-6}$, $R_0 = 100 \mu\text{m}$ and $C_v = 0,9$	110
Figure 20: Influence of orifice plate geometry on parameter δ	114
Figure 21: Selected parameters that influence occurrence of hydrodynamic cavitation as a water treatment process.	119
Figure 22: Interdependence of physical and chemical processes during O ₃ reactions in water in relation to the effects of the hydrodynamic cavitation.....	124
Figure 23: Schematic illustration of the experimental set-up.	128
Figure 24: Experimental reactor system.	130

Figure 25: Photo of experimental controller and SCADA system.....	132
Figure 26: Analyser of the ozone concentrations in the product gas from the ozone generator.	133
Figure 27: Photolytic UV reactor cross-section, inserted hydrodynamic cavitation generator.....	136
Figure 28: Experimental photolytic UV reactor with ignited UV lamps and hydrodynamic cavitation generator inserted at the inlet.	137
Figure 29: Illustration of fluence rate and water velocity profile inside the photolytic UV reactor – darker shades represent areas with higher fluence rate.....	138
Figure 30: Geometry of the applied hydrodynamic cavitation generators.....	139
Figure 31: Photolytic UV reactor with the HC generator, UV sensor (middle left).....	141
Figure 32: HC generator inside the photolytic UV reactor.	141
Figure 33: Nozzle type of HC generator during cavitation.	141
Figure 34: Cavitation in the methylene blue solution.	141
Figure 35: Methylene blue – chemical structure in aqueous solutions.	144
Figure 36: Filtration of the suspension during the preparation of the humic acid solution.....	147
Figure 37: HA filtrate (left); HA suspension (right).	147
Figure 38: Filter paper after the first filtration (left); Filter paper after the fourth filtration (right)....	147
Figure 39: Dark brown colour of the HA solution.	147
Figure 40: Chemical structure of iohexol.....	149
Figure 41: Chemical structure of diatrizoic acid.....	151
Figure 42: Chemical structure of metaldehyde	152
Figure 43: Samples in the laboratory shaker during reactions of the by-products formation potentials of subsequent chlorination.....	156
Figure 44: CBD apparatus during irradiation of methylene blue sample in Petri dishes.	167
Figure 45: Grid of points for the fluence rate measurements on the CBD apparatus - illustration.	168
Figure 46: Petri dish on the irradiation table with 0,5 cm grid during the treatment of methylene blue sample (without the stirrer magnet).....	169
Figure 47: Calibration curve for decolourization of methylene blue solution with H ₂ O ₂ /UV AOP, obtained with the CBD dosimeter (H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹); x-axis: UV dose; y-axis: relative absorption coefficient at a wavelength of 610 nm.....	170
Figure 48: Decolouration of the methylene blue samples (H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹); left – sample prior to the experiment (UV dose 0 mJ cm ⁻²); middle – sample after 15 min treatment (UV dose 1,000 mJ cm ⁻²); right – sample after 30 min treatment (UV dose 1,700 mJ cm ⁻²).	172
Figure 49: Methylene blue decolouration kinetics for H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid hydrodynamic cavitation (H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹).	173
Figure 50: Methylene blue decolouration kinetics for H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid hydrodynamic cavitation (H ₂ O ₂ dose 10 mg L ⁻¹).	174

Figure 51: Effects of different geometries of the hydrodynamic cavitation generators on methylene blue solution decolouration with H ₂ O ₂ /UV advanced oxidation (H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹); n – number of orifices of the applied hydrodynamic cavitation generator.	176
Figure 52: Effects of different geometries of the hydrodynamic cavitation generators on methylene blue solution decolouration with H ₂ O ₂ /UV advanced oxidation (H ₂ O ₂ dose 10 mg L ⁻¹); n – number of orifices of the applied hydrodynamic cavitation generator.	177
Figure 53: Illustration of the flow pattern conditions inside UV photolytic reactor: a. Plug-flow conditions throughout the longitudinal axis of the reactor (Sections 1–3); b. Severe radial and counter-current turbulence in Sections 1 and 2 during the hybrid HC application; c. Photo of the photolytic UV reactor (with the UV lamps removed) and a visible HC generator with a cavitation water jet.....	180
Figure 54: Photo of the HC generator proximity during excessive feed of air into the water during cavitation. Bubbles visible around the HC generator area represent intensively turbulent radial and counter-current motion thereof, with respect to the longitudinal axis of the photolytic UV reactor.	181
Figure 55: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for methylene blue decolouration experiments with H ₂ O ₂ /UV AOPs and hybrid HC; H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹ , UVA ₂₅₄ = 0.168 ± 0.015 cm ⁻¹	183
Figure 56: Electrical energy per order (E _{EO}) of decolouration of samples containing methylene blue dye with H ₂ O ₂ /UV AOPs and hybrid HC, using different HC generator geometries, under different UV doses and H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹	184
Figure 57: Electrical energy per order (E _{EO}) of decolouration of samples containing methylene blue dye with H ₂ O ₂ /UV AOPs and hybrid HC, using different HC generator geometries, under different UV doses and H ₂ O ₂ dose 10 mg L ⁻¹	185
Figure 58: Micropollutants removal by H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC.....	187
Figure 59: Micropollutants removal by O ₃ /UV AOP and hybrid HC.	188
Figure 60: Micropollutants removal by H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid HC, H ₂ O ₂ dose 10 mg L ⁻¹	188
Figure 61: Measured UV fluence rates at λ = 254 nm for oxidation of micropollutants by O ₃ /UV AOP and hybrid HC (O ₃ dose 2 mg L ⁻¹).	191
Figure 62: Measured UV fluence rates at λ = 254 nm for oxidation of micropollutants by H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid HC (H ₂ O ₂ dose 2 mg L ⁻¹).	192
Figure 63: DOC removal from humic acid samples during ozonation and hybrid HC.....	197
Figure 64: DOC removal from humic acid samples during H ₂ O ₂ /O ₃ AOPs and hybrid HC.....	198
Figure 65: DOC removal from humic acid samples during O ₃ /UV AOPs and hybrid HC.	199
Figure 66: DOC removal from humic acid samples during H ₂ O ₂ /UV AOPs and hybrid HC.....	200
Figure 67: Ozone mass balances O ₃ and hybrid HC experiments.	201
Figure 68: Ozone mass balances H ₂ O ₂ /O ₃ and hybrid HC experiments.....	202

Figure 69: Ozone mass balances O ₃ /UV and hybrid HC experiments.	202
Figure 70: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for humic acid removal with H ₂ O ₂ /UV AOPs and hybrid HC; H ₂ O ₂ dose 12 mg L ⁻¹ , UVA ₂₅₄ = 0.050 ± 0,003 cm ⁻¹ at UV dose of 0 mJ cm ⁻² and UVA ₂₅₄ = 0.036 ± 0,001 cm ⁻¹ at UV dose of 600 mJ cm ⁻²	203
Figure 71: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for humic acid removal with O ₃ /UV AOPs and hybrid HC; O ₃ dose 8 mg L ⁻¹ , UVA ₂₅₄ = 0.013 ± 0,002 cm ⁻¹ at UV dose of 0 mJ cm ⁻² and UVA ₂₅₄ = 0.013 ± 0,002 cm ⁻¹ at UV dose of 600 mJ cm ⁻² ; Actual sensor readings and linearized trends.	204
Figure 72: AOX-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference AOX-FP without treatment.	205
Figure 73: THM-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference THM-FP without treatment.	206
Figure 74: HAA-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference HAA-FP without treatment.	207
Figure 75: Electrical energy per order (E _{EO}) of DOC reduction in humic acid samples by AOPs and hybrid HC.	208
Figure 76: DOC reduction during synthetic swimming-pool water oxidation by H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC; H ₂ O ₂ to O ₃ ratio = 1:2.	210
Figure 77: UVA ₂₅₄ reduction during synthetic swimming-pool water oxidation by H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC; H ₂ O ₂ :O ₃ ratio = 1:2.	211
Figure 78: AOX-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC; H ₂ O ₂ :O ₃ ratio = 1:2.	212
Figure 79: THM-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC; H ₂ O ₂ :O ₃ ratio = 1:2.	212
Figure 80: HAA-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H ₂ O ₂ /O ₃ AOP and hybrid HC; H ₂ O ₂ :O ₃ ratio = 1:2.	213
Figure 81: Photo of the orifice plate with 8 openings after 36 h of cavitation.	214
Figure 82: Photo of an opening from the orifice plate with 8 openings after 36 h of exposure to cavitation; 40-fold magnification under the microscope; red hatched line corresponds to 0.88 mm opening diameter on the unused orifice plate.	215

LIST OF TABLES

Table 1: Some groups of organic compounds, classified by their molecular mass, volatility, polarity and hydrophilicity/hydrophobicity.....	7
Table 2: Ranges of TOC concentrations in various water sources.	8
Table 3: Selected groups, types and representative species of SOC in water, with the references to literature on removal of these with ozone, AOP and HC.....	15
Table 4: Body fluid analogue (BFA) composition and masses of the selected components by the average bather.....	19
Table 5: Selected disinfection by-products in drinking water.	21
Table 6: Disinfection by-products in swimming pools according to the Slovenian legislation].	33
Table 7: DBP regulatory and guideline values in drinking water.....	34
Table 8: Effects of the selected unit water treatment processes on the target pollutant; X – prevailing effect, (X) – partial effect; adopted from.....	38
Table 9: Standard oxidation potentials of the selected oxidants at 25 °C.....	39
Table 10: Comparison of the II. order reaction rate constants of the selected organic pollutants for oxidation with O_3 and $HO\bullet$	40
Table 11: Selected physical properties of ozone.	43
Table 12: Selected properties of different O_3 generators.....	45
Table 13: Parameters of ozone solubility in water	51
Table 14: Characteristic values of Ha and E of the selected kinetic regimes of O_3 mass transfer.	58
Table 15: Comparison of the efficiency of the selected ozone mass transfer mechanisms.....	58
Table 16: Summary of the features of the selected alternative advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.....	79
Table 17: Comparison of the selected properties between ultrasonic and hydrodynamic cavitation..	100
Table 18: Geometric characteristics of the applied hydrodynamic cavitation generators.....	139
Table 19: Temperature dependence of pure water density and vapour pressure in the range of 10–30 °C.	139
Table 20: Hydraulic characteristics of the hydrodynamic cavitation generators at 20 °C.....	140
Table 21: Physical and chemical parameters of the water for the experimental sample preparation..	143
Table 22: Selected properties of the methylene blue dye.....	144
Table 23: Selected properties of iohexol.....	149
Table 24: Selected properties of diatrizoic acid.....	150
Table 25: Selected properties of metaldehyde.....	151
Table 26: Composition of the stock solution for preparation of the synthetic swimming pool water samples.....	153

Table 27: Parameters of the methylene blue samples before the decolouration with H ₂ O ₂ /UV advanced oxidation and hybrid hydrodynamic cavitation.	157
Table 28: Configurations of the experimental conditions of methylene blue decolouration with H ₂ O ₂ /UV advanced oxidation and hybrid hydrodynamic cavitation.	157
Table 29: Parameters of hybrid hydrodynamic cavitation during methylene blue decolouration with hybrid hydrodynamic cavitation (parameters at the sample temperature of 25 °C).	158
Table 30: Electrical power consumption of the experimental set-up during decolouration of methylene blue.	158
Table 31: Parameters of the samples before the start of humic acid experiments.....	159
Table 32: Oxidants' dosages at experiments with humic acid.	159
Table 33: Characteristics of the hybrid hydrodynamic cavitation at experiments with humic acid....	160
Table 34: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with humic acid.	160
Table 35: Parameters of the samples before the start of the experiments with micropollutants.	161
Table 36: Oxidants' dosages at experiments with micropollutants.....	161
Table 37: Characteristics of the hybrid hydrodynamic cavitation at experiments with micropollutants.	162
Table 38: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with micropollutants.	162
Table 39: Parameters of the samples before the start of the experiments with synthetic swimming-pool water.	163
Table 40: Oxidants' dosages at experiments with synthetic swimming-pool water.	163
Table 41: Parameters of hybrid hydrodynamic cavitation during methylene blue decolouration with hybrid hydrodynamic cavitation (parameters at the sample temperature of 20 °C).	164
Table 42: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with synthetic swimming-pool water.	164
Table 43: Methylene blue decolourisation efficiency for H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid hydrodynamic cavitation and the parameters of the pseudo-first order reaction kinetics (H ₂ O ₂ dose 5 mg L ⁻¹).	173
Table 44: Methylene blue decolouration efficiency for H ₂ O ₂ /UV AOP and hybrid hydrodynamic cavitation with the parameters of the pseudo-first order reaction kinetics (H ₂ O ₂ dose 10 mg L ⁻¹).	175
Table 45: Comparison of the methylene blue decolouration by H ₂ O ₂ /UV AOPs, coupled with the hybrid hydrodynamic cavitation with different geometries of the HC generators; maximum efficiencies at given H ₂ O ₂ and UV doses are underlined.....	176
Table 46: Removal efficiency of the selected micropollutants (initial concentrations 8.2–11.0 µg L ⁻¹) by AOP and hybrid HC.....	189

Table 47: Electrical energy per order (E_{EO}) for removal of micropollutants by AOPs and hybrid HC at chosen O_3 , H_2O_2 and UV doses.....	192
Table 48: Average DOC reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples.	194
Table 49: Average UVA_{254} reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples.	195
Table 50: Average $SUVA_{254}$ reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples. Negative values designate $SUVA_{254}$ increase.....	196
Table 51: Influence of the sample UVA_{254} at H_2O_2 /UV AOPs on increased removal of the target compound by application of hybrid HC and improved specific electrical energy consumption (E_{EO}) by application of hybrid HC (negative values indicate decline in efficiency).....	209

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

a	razmerje med površino plinastih mehurčkov in prostornino kapljevine, stična površina na enoto prostornine
A	površina, površina fазne meje, prečni presek
A_λ	absorpcijski koeficient pri valovni dolžini λ
c	koncentracija
C_p	tlačni koeficient
C_v	kavitacijsko število
C_v'	modificirano kavitacijsko število
D	difuzivnost
D_{UV}	doza UV svetlobe
d	premer cevi, karakteristični premer
E	faktor pospešitve, enhancement factor
E_a	aktivacijska energija
E_S, E_0	povprečna obsevanost
E_{EO}	specifična poraba električne energije, poraba električne energije za znižanje vrednosti parametra za 90 % oz. za 10-krat; electrical energy per order
ΔE	vsota linijskih in lokalnih izgub pri toku pod tlakom, padec energije
f_r	koeficient tlačnih izgub v turbulentnem režimu toka
g	težni pospešek
H, h	višina, vertikalna razdalja
Ha	Hattovo število, modul Hatta
K	tlačni koeficient
L, L', L_k	dolžina, karakteristična dolžina
M, M_x, M_i	organsko onesnažilo
M	molekulska masa
P	relativni tlak
P	Moč
$P_{\check{c}}$	moč črpalke
P_f	faktor petrijevke
P_v	parni tlak

R	splošna plinska konstanta ($8,3144472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r, R	polmer
R_{ct}	parameter razmerja med indirektnimi in direktnimi reakcijami ozona
$R_{HO\cdot, UV}$	parameter razmerja med reakcijami s hidroksilnimi radikali in direktno fotolizo z UV svetlobo
Re	Reynoldsovo število
Sh	Sherwoodovo število
t	čas
t_{CB}	čas obsevanja vzorcev z UV svetlobo v petrijevki
U, u	komponenta trenutne hitrosti
V	prostornina
v	hitrost, povprečna hitrost
x, y, z	koordinate v kartezičnem koordinatnem sistemu
z_i	stehiometrični koeficient

Grške črke

α, β, γ	deleži, empirični koeficienti
$\alpha_0, \beta_0, \delta$	geometrijski parametri generatorjev hidrodinamične kavitacije
Δ	razlika, diferenca dveh količin
η	izkoristek
Γ	turbulentna difuzija
λ	valovna dolžina
μ	Dinamična viskoznost
ρ	gostota
ν	kinematična viskoznost
ν_t	turbulentna (vrtinčna) viskoznost
Θ	faktor vpliva temperature na snovno prestopnost
Ψ	skalarna količina (npr. temperatura, koncentracija neke snovi,...)
π	konstanta $\approx 3,14159$
σ	Thomovo število, kavitacijsko število
σ_t	turbulentno Schmidtovo število, tudi S_{Ct}

Indeks

0	začetno stanje
254	pri valovni dolžini 254 nm
i, i	zaporedno število
k	konstanta kemijske reakcije
L	tekoča faza
max	največji, maksimalni
min	najmanjši, minimalni
n	red reakcije
$oxid$	produkti direktnih reakcij onesnažil z ozonom
$'oxid$	produkti onesnžil s hidroksilnimi radikali
q	red reakcije v povezavi z raztopljenim ozonom
r	hitrost kemijske reakcije, hitrost porabe ozona
R	radikalska reakcija
T	temperatura
t	čas
x, y, z	koordinate v kartezičnem koordinatnem sistemu
w	red reakcije snovi M z ozonom

Krajšave

AOP	napredni oksidacijski postopki, napredna oksidacija, advanced oxidation processes
AOX	organsko vezani halogeni sposobni adsorpcije, adsorbabilni organohalogeni, adsorbable organic halides
CA	kloramini, chloramine
CBD	optična naprava z vzporednim snopom žarkov; collimated beam device
BAT	najboljše razpoložljive tehnologije, best available technologies
BDOC	biorazgradljivi raztopljeni organski ogljik, biodegradable dissolved organic carbon
BFA	ustreznik izločka telesnih tekočin, body fluid analogue
CAS	Chemical Abstract Service
DA	diatrizojska kislina, diatrizoic acid
DBP	stranski produkti dezinfekcije, disinfection by-products
DOC	raztopljeni organski ogljik, dissolved organic carbon

EDC	motilci endokrinega sistema, endocrine disrupting chemicals
FA	fulvične kisline, fulvic acid
FTIR	Fourier-jevo transformirana infrardeča spektroskopija, Fourier-transform infrared spectroscopy
FTICR	Fourier-jevo transformirana ionska ciklotronska resonanca, Fourier transform ion cyclotron resonance
GC-MS	plinska kromatografija z masno spektrometrijo, gas chromatography – mass spectrometry
HA	huminske kisline, humic acid
HAA	halogenirane očetne kisline, haloocetne kisline, halogenated acetic acids, haloacetic acids
HK	hidrodinamična kavitacija
ICM	jodirana kontrastna sredstva, iodinated X-ray contrast media
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-MS	tekočinska kromatografija z masno spektrometrijo, liquid chromatography – mass spectrometry
MB	metilen modro, methylene blue
MO	mikroorganizmi
MS	masna spektrometrija
MTBE	metil tert-butil eter
NDMA	<i>N</i> -nitrozodimetilamin
NMR	jedrska magnetna resonanca, nuclear magnetic resonance
NOM	naravne organske snovi, natural organic matter
PCP	sredstva za osebno nego, personal care products
POC	hlapni organski ogljik, purgeable organic carbon, tudi VOC
PtOC	neraztopljeni organski ogljik, particulate organic carbon
SOC	sintetične organske snovi, synthetic organic matter
SUVA	specifična UV absorbanca
THM	Trihalometani
TOC	celotni organski ogljik, total organic carbon
TOX	celotni organohalogeni, total organic halides
UK	ultrazvočna kavitacija
UV	ultravijolično
UVA	absorpcijski koeficient v UV spektru

VIS vidno, visible

VOC hlapni organski ogljik, volatile organic carbon, tudi POC

Prazna stran.

1 UVOD

Pitna voda je v svetovnem merilu zelo omejena dobrina, česar se v Sloveniji, zaradi njene relativno dobre dostopnosti, običajno premalo zavedamo. Okolje, tako naravno kot grajeno, postaja zaradi dejavnosti človeka čedalje bolj obremenjeno. Naraščanje svetovne populacije, industrializacija, urbanizacija, promet, sodobni načini kmetovanja, sodobna medicina in kozmetika predstavljajo le nekatere pritiske na vire pitne vode. Medtem, ko je »narava« lahko nekoč sama (z biološkimi in/ali biokemijskimi procesi) oz. vsaj ob pomoči konvencionalnih enotnih postopkov priprave oz. čiščenja vode (kosmičenje, usedanje, flotacija, precejanje, počasna biološka filtracija ipd.) opravila s tedaj prisotnim onesnaženjem, se v sodobnem času v vodnem ciklu kopičijo snovi antropogenega izvora. Predvsem sintetične organske snovi (angl. *Synthetic Organic Compounds* – SOC) so tiste, ki v procesih naravnega samočiščenja niso razgradljive. Sočasno ostajajo pod vprašajem izbire najprimernejše tehnologije priprave oz. čiščenja pitne vode, v katerih so v prekomernih količinah prisotne naravne organske snovi (angl. *Natural Organic Matter* – NOM) ter kovine kot npr. železo in mangan ter nekatere redkeje (težke) kovine in polkovine, npr. svinec, krom, arzen idr. Postopki priprave in čiščenja pitne vode zato postajajo čedalje bolj kompleksni in dragi.

S stališča zdravstvene hidrotehnike je, zaradi množične uporabe in izpostavljenosti tveganjem velikega števila uporabnikov, kakovost bazenske vode ravno tako izjemnega pomena. Zaradi običajnih hidravličnih pogojev bazenskih sistemov (relativno velike prostornine in dolgi zadrževalni časi, zelene čim manjše izgube vode,...), vnosa onesnažil v bazensko vodo s strani kopalcev in iz okolice (odprti bazeni oz. bazeni na prostem) ter dejstva, da so marsikdaj bazenske vode povsem po naravni poti obremenjene z visokimi koncentracijami organskih snovi (npr. morska voda, termalna voda v stiku z nafto ipd.), predstavljata vzdrževanje njene mikrobiološke (dezinfekcija) in kemijske kakovosti (npr. koncentracije stranskih produktov dezinfekcije) poseben izziv tako znanstveno-raziskovalnim kot inženirskim sredinam.

Redoks reakcije so uveljavljen postopek pri pripravi oz. čiščenju vode, predvsem za dezinfekcijo, pretvorbo kovinskih ionov v netopne oblike (npr. Fe in Mn) ter zmanjševanja koncentracij organskih snovi. Najpogosteje se kot oksidanti pojavljajo klor (plinski ali v obliki hipoklorove oz. klorove (I) kisline), klor dioksid, ozon in vodikov peroksid, redkeje tudi kloramini ali kalijev permanganat. Zaradi fotokemičnih učinkov, ki izražajo njene dezinfekcijske in fotooksidacijske lastnosti, lahko med sorodna sredstva prištevamo tudi UV svetlobo. Od nekaterih ostalih enotnih postopkov priprave in čiščenja vode (usedanje, precejanje, membranski postopki, biološki postopki idr.) se oksidacija v splošnem loči po tem, da so rezultat procesa kemijsko spremenjeni reaktanti, ki v izvorni obliki v vodi niso več prisotni, torej se ne koncentrirajo ali povzročajo tokov odpadnih snovi, ki bi jih bilo potrebno dodatno obdelovati (npr. kot gošče). Nasprotno pa oksidacija ne poteče vedno do popolne mineralizacije snovi, temveč

lahko iz izvornega reaktanta nastajajo stranski in vmesni produkti, ki so celo bolj nezaželeni kot snov, ki smo jo želeli z oksidacijo odstraniti. Poseben primer oksidacije so t.i. napredni oksidacijski postopki (angl. *Advanced Oxidation Processes* – AOP), ki potekajo v prisotnosti hidroksilnih radikalov ($\text{HO}\bullet$). Slednji so, z oksidacijskim potencialom 2,81 V, najmočnejši tehnično uporaben oksidant. Med več mogočimi načini generiranja $\text{HO}\bullet$ se za namene priprave pitne vode najpogosteje uporabljajo še postopki, v katerih se medsebojno kombinirajo močni oksidanti ali le-ti z UV svetlobo, kot npr. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ idr. Kot obliko AOP lahko štejemo tudi ozoniranje kot samostojen postopek, saj ozon v nevtralnem in alkalnem področju pH vrednosti v vodi spontano delno razpada na $\text{HO}\bullet$ v nizu verižnih reakcij. V zadnjih desetletjih se je z razvojem tehnike napredna oksidacija že uveljavila kot dopolnilen postopek priprave in čiščenja vode za praktične potrebe, predvsem v primerih, ko z ostalimi (klasičnimi) postopki in tehnologijami ni mogoče doseči zadovoljive kakovosti vode ali odstraniti nekaterih onesnažil (predvsem sintetičnih organskih snovi). Čeprav bolj učinkoviti v smislu odstranjevanja onesnažil, naštetih postopki napredne oksidacije zahtevajo visokotehnološko opremo ter vložke električne energije, ki zmanjšujejo njihovo praktičnost in ekonomičnost. Učinkovit snovni prenos, kratki zadrževalni časi ter tlaki in temperature blizu standardnim pogojem okolice (temperatura 298,15 K oz. 25 °C, absolutni tlak 1 bar = 10^5 Pa, po IUPAC) so med najpogostejšimi želenimi lastnostmi. Mnogo raziskovalnega dela na tem področju je zato namenjena optimizaciji, tako naprednih oksidacijskih postopkov samih, kot iskanju hibridnih postopkov, ki bi izboljšali celokupne učinke, predvsem snovne in energetske (znižana poraba na enoto doseženega cilja).

Kavitacija je na področjih hidromehanike in hidravlike pojav, ki se mu sicer želimo karseda izogniti, saj povzroča poškodbe na opremi in materialih (npr. ladijski vijaki, črpalke, ventili idr.). V zadnjih desetletjih pa je raziskovalno delo na tem področju pokazalo, da je mogoče učinke kavitacije tudi koristno uporabiti, saj ob dovolj visoki intenziteti prihaja poleg mehanskih sprememb tudi do nastanka $\text{HO}\bullet$ ter drugih oksidativnih radikalov in spojin. Akustična oz. ultrazvočna kavitacija se tako npr. že od 60. let 20. stoletja relativno intenzivno uporablja kot sonokemijski postopek npr. za: (i) sintezo ali razgradnjo snovi v različnih industrijskih procesih ter na področju okoljskega inženirstva, vključno s stabilizacijo ter dehidracijo odpadnega blata iz bioloških procesov; (ii) dezinfekcijo brez uporabe oksidantov ali izboljšanje učinkov pri dezinfekciji z biocidnimi sredstvi ali oksidanti; (iii) čiščenje oblog ter biofilma s površin (iv) medicinske, stomatološke ter kozmetične aplikacije,... Potenciali uporabe hidromehanične kavitacije (HK) kot sonokemijskega postopka so se začeli bolj intenzivno raziskovati v 80. in 90. letih 20. stoletja. Do sedaj izvedene raziskave so pokazale, da je hidrodinamična kavitacija lahko učinkovit: (i) samostojen postopek za oksidacijo organskih onesnažil v vodi; (ii) mehanizem za izboljšan snovni prenos drugih kemijskih spojin, vključno z oksidanti; (iii) hibridni postopek, ki s součinkovanjem izboljšuje ostale procese in postopke ter smo ga kot takšnega preučevali v kontekstu doktorske disertacije.

1.1 Znanstveno ozadje in pregled problematike na obravnavanem področju

Praktično vsi viri sladke pitne vode vsebujejo naravno prisotne suspendirane in raztopljene organske snovi [1]. Vodi dajejo značilno barvo (predvsem zelenkaste in rumenkasto-rjave odtenke), vonj in okus »po zemlji«. Kljub podobni policiklični in aromatski kemijski strukturi, se medsebojno bistveno razlikujejo po molekulski masi in funkcionalnih skupinah, ki jih sestavljajo [2–4], zato za določitev njihove koncentracije v vodi uporabljamo indikatorske parametre, kot sta npr. celotni in raztopljeni organski ogljik (angl. *total organic carbon* – TOC in *dissolved organic carbon* – DOC). Koncentracije NOM se med viri lokalno razlikujejo zaradi hidrogeoloških, geomorfoloških, meteoroloških in hidroloških pogojev, značilna pa je tudi njihova časovna spremenljivost, tako sezonska (letni časi), v primeru površinske vode in vodonosnikov v stiku s površjem pa tudi urna in zato kvantitativno in kvalitativno praktično niso napovedljive [2, 4, 5]. V podzemnih virih pitne vode koncentracije TOC običajno znašajo med 0,1 in 2,0 mg L⁻¹, v površinskih pa običajno med 1 in 20 mg L⁻¹ [6, 7], čeprav tudi višje niso neobičajne [8]. Trendi v zadnjih desetletjih kažejo, da koncentracije NOM v nekaterih virih pitne vode naraščajo, kar lahko deloma pripišemo tudi antropogenim dejavnikom, ki se izkazujejo v obliki spremenjenih meteoroloških in hidroloških režimov [1]. Problematika prekomerne prisotnosti NOM v virih pitne vode je izražena predvsem zaradi vplivov na njeno fizikalno-kemijsko in mikrobiološko kakovost: (i) NOM slabšajo organoleptične lastnosti pitne vode (barvo, vonj okus) [1, 7]; (ii) NOM reagirajo z ostalimi kemikalijami za pripravo pitne vode, tudi z oksidanti in dezinfekcijskimi sredstvi, nižajo njihovo učinkovitost ter višajo porabo za doseganje zelenih učinkov [1, 2, 7]; (iii) NOM tvorijo koordinacijske komplekse s težkimi kovinami in sintetičnimi organskimi snovmi, ki so zaradi tega lahko bolj topne in jih je težje odstraniti v postopkih priprave [1, 9]; (iv) NOM z oksidanti in dezinfekcijskimi sredstvi (predvsem klorom, vendar tudi ostalimi) tvorijo nezaželene in škodljive stranske produkte oksidacije/dezinfekcije – DBP (angl. *disinfection by-products*), ob tem pa se povečuje njihova biorazgradljivost v distribucijskem (vodovodnem) sistemu, kar lahko povzroči razrast mikroorganizmov (MO) [1, 2, 5, 10–12]. Zato velja, da je dodatna pozornost pri pripravi pitne vode zaradi prisotnosti NOM potrebna predvsem tam, kjer koncentracije TOC presegajo 2 mg L⁻¹ [2, 5, 13, 14].

Nekatere SOC se v razgrajujejo izredno počasi, saj je njihova pojavnost v okolju relativno nova in mikroorganizmi še niso razvili ustreznih mehanizmov za njihovo razgradnjo [15–17]. Njihovi učinki se kažejo kot večinoma dolgoročno škodljivi, saj so lahko karcinogeni, mutageni, motilci endokrinega sistema,... Ker so SOC prisotne v zelo nizkih koncentracijah (nekaj ng L⁻¹ ali µg L⁻¹), jih imenujemo mikroonesnažila. Zaradi sočasne prisotnosti mnogo različnih vrst SOC prihaja do sinergijskih učinkov, ko se škodljivost posameznih spojin medsebojno multiplicira v prisotnosti ostalih [17]. Njihova persistenca in bioakumulacija v okolju predstavljata dodatne izzive pri čiščenju pitne vode, saj se slabo odstranjujejo s tradicionalnimi enotnimi postopki priprave in čiščenja vode [15, 17, 18].

Priprava bazenske kopalne vode vključuje postopke, ki so primerljivi s tistimi za pitno vodo [19–23]. Zaradi zagotavljanja higienske ustreznosti v bazenih, se uporabi klor kot dezinfekcijskega sredstva z rezidualnim učinkom mnogokrat ne da izogniti [19, 24]. Zaradi vnosa organskih in suspendiranih snovi s strani kopalcev prihaja do reakcij le-teh s klorom in tvorjenja zdravju škodljivih stranskih produktov, predvsem trihalometanov (THM) in kloraminov, ki jih je po nastanku zelo težko odstraniti [19]. Za namene odstranjevanja predhodnikov (prekurzorjev) teh stranskih produktov in ponovno uporabo obdelane vode pa je smiselno uporabiti sodobne postopke napredne oksidacije [19, 21, 22, 25].

AOP samostojno ali v kombinaciji z ostalimi postopki izkazujejo visoke učinke odstranjevanja organskih onesnažil (tako pri pripravi pitne, kot tudi bazenske vode) zaradi nastanka hidroksilnih radikalov, ki do nekajkrat izboljšajo učinek in hitrost oksidacije v primerjavi s samostojno uporabljenimi oksidanti [1, 19, 26, 27]. Prednosti AOP z O_3 , H_2O_2 in UV svetlobo so predvsem v tem, da dosegajo visoke učinke že pri tlakih in temperaturah blizu standardnim pogojem okolice (25 °C, 1 bar) in nevtralnih pH vrednostih [7, 28–30]. Sočasno je pri AOP dodatno izražen dezinfekcijski učinek na mikroorganizme, kot v primeru oocist praživali *Cryptosporidium parvum* ali cist *Giardia lamblia* ter bakterij *Legionella* [2, 7, 29–31], slednje pa je še posebej pomembno v primeru bazenske vode. Posebna pozornost pri uporabi AOP za oksidacijo NOM mora biti namenjena potencialni tvorbi stranskih produktov naknadne dezinfekcije s klorom. Zaradi množice naravno pogojenih možnih sestav, velikega števila vplivnih parametrov in eksperimentalnih pogojev, rezultati raziskav z uporabo AOP za oksidacijo NOM medsebojno niso vedno primerljivi, konsistentni ter dokončni [2, 5, 12, 28, 32–35].

Zaradi stroškov oksidantov in energije je optimizacija pogojev AOP bistvena za ekonomičnost postopka, zato je zaželeno součinkovanje ostalih postopkov, ki bi prinesli izboljšanje snovnega prenosa, zvečali učinkovitost ter zmanjšali potrebne količine energije, uporabljenih reaktantov ter reakcijskega časa. Kot ena izmed obetavnih alternativ se pojavlja uporaba hidromehanske kavitacije, pri kateri poleg mehanskih vplivov (intenzivna turbulenca, disperzija,...), ugodnih za oksidacijske procese, nastanek in kolaps kavitacijskih mehurčkov dodatno prispeva k nastanku $HO\bullet$, značilnih za AOP [36–39]. Predhodne raziskave so pokazale, da je s hidrodinamično kavitacijo možno zmanjšati količine reaktantov napredne oksidacije ali AOP izvajati celo brez njih, zmanjšati nastajanje stranskih produktov ter znižati celokupno porabo energije [40–45].

1.2 Cilji in obseg raziskovalnega dela

Cilji raziskovalnega dela v skladu s temeljno hipotezo so bili preučiti, ali sklopitev naprednih oksidacijskih postopkov na osnovi ozona, UV svetlobe in vodikovega peroksida med seboj in s hidrodinamično kavitacijo zmanjšajo potrebne količine reaktantov in energije na enoto odstranjenega onesnažila pri oksidaciji organskih snovi iz pitne in bazenske vode v sistemih v povečanem merilu (angl. *scale up*).

Pri tem smo zasledovali vplive spreminjanja fizikalno-kemijskih parametrov vzorcev ter obratovalnih parametrov (npr. pretokov, tlakov, doz oksidantov, koncentracij onesnažil idr.) na učinke odstranjevanja izbranih organskih onesnažil, s poudarkom na doseganje učinkov v reakcijskih časih do 20 min. Pri raziskovalnem delu smo se osredotočali na postopke ozoniranja in napredne oksidacije s kombinacijami $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ter O_3/UV za odstranjevanje izbranih organskih onesnažil iz vzorcev pitne in sintetične kopalne vode. Kot mehanizem za optimizacijo procesa, smo naštetim AOP dodali stopnjo s hidrodinamično kavitacijo. Zaradi študija možnosti prenosa postopka hidrodinamične kavitacije iz laboratorijskega v večje merilo (angl. *scale up*) v povezavi z AOP [38, 46], se je eksperimentalno delo izvajalo na polkontinuirni testni napravi s prostornino 50–83 L, da bi se čim bolj približali pogojem obratovanja sistemov v polnem merilu. Kot tipična predstavica NOM v pitni vodi je bila izbrana huminska kislina. Ob odstranjevanju le-te smo spremljali formacijske potenciale trihalometanov (THM), haloocetnih kislin (HAA) in organsko vezanih halogenov, sposobnih adsorpcije (adsorbabilnih organohalogenov, AOX) kot stranskih produktov naknadne dezinfekcije s klorom ter jih primerjali pri uporabi samostojnih AOP ter le-teh sklopljenih s HK. Uporabljena so bila naslednja mikroonesnažila: metaldehid (pesticid) ter ioheksol in diatrizojska kislina (kontrastni barvili za rentgenska obsevanja v medicini). Merilo za umerjanje sistema pri postopku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ je bilo barvilo metilen-modro. Sintetična bazenska voda je bila pripravljena kot mešanica nekaterih najpogostejše prisotnih organskih snovi v dejanski bazenski vodi: sečnine, amonijevega hidroksida, kreatinina, keratina, mlečne, stearinske ter huminske kisline. V času izvajanja raziskovalnega dela so se raziskave drugih avtorjev na področju AOP, sklopljenih s HK, večinoma izvajale v laboratorijskem merilu. Povečanje merila predstavlja vmesno stopnjo do sistemov v pilotnem in nadalje polnem (angl. *full scale*) merilu in daje smernice za oceno izvedljivosti izven kontroliranih laboratorijskih pogojev. Raziskava se je osredotočila tudi na uporabo HK v cevnem fotolitskem UV reaktorju pod pretočnimi (*»plug-flow«*) pogoji, kar je njen izviren prispevek k znanosti na obravnavanem področju.

Doktorska disertacija je sestavljena najprej iz uvodnega poglavja, ki mu sledi teoretični del. V slednjem podajamo nekatere povezane informacije o organskih onesnažilih v pitni in bazenski vodi, njihovem izvoru, pojavnih oblikah in koncentracijah, s poudarkom na stranskih produktih dezinfekcije in njihovih vplivih na zdravje in okolje. V tretjem in četrtem poglavju pozornost namenjamo lastnostim AOP in posameznim oksidantom ter lastnostim hidrodinamične kavitacije. Peto poglavje je namenjeno opisu eksperimentalnega dela raziskave. V šestem poglavju podajamo rezultate eksperimentalnega dela z interpretacijo. Osredotočamo se na vplive HK na posamezne uporabljene AOP s stališča učinkovitosti odstranjevanja izbranih organskih onesnažil, nastanek stranskih produktov in porabo energije ter podajamo ključne informacije o možnostih optimizacije postopkov napredne oksidacije s hidrodinamično kavitacijo z upoštevanjem ugotovitev raziskovalnega dela. V sedmem poglavju podajamo zaključke in smernice za nadaljnje raziskovalno delo.

2 ORGANSKE SNOVI V PITNI IN BAZENSKI VODI

Pod imenom »organske snovi« razumemo kemijske spojine, v katerih je na atom ogljika (C) neposredno vezan atom vodika (H), zato jih imenujemo tudi ogljikovodiki. Praviloma vsebujejo organske molekule malo elementov, poleg ogljika in vodika predvsem kisik (O), dušik (N), žveplo (S), fosfor (P) in halogene, to so fluor (F), klor (Cl), brom (Br) ter jod (I). Načeloma pa lahko, razen žlahtnih plinov, v organskih spojinah nastopajo tudi drugi elementi [47]. Ne glede na majhno število elementov, ki tvorijo organske spojine, je število organskih spojin bistveno večje kot število anorganskih. Danes poznamo prek 126 milijonov organskih in anorganskih spojin, katerim se dnevno pridruži okoli 15.000 novih (CAS, Chemical abstract service; <https://www.cas.org/content/chemical-substances>, 26.1.2017). Poimenovanje snovi kot organskih izvira iz zgodnjih dni razvoja kemije kot znanosti, ko so bile za anorganske snovi označene tiste, ki so jih pridobili iz mineralnih virov, za organske pa tiste, ki so jih pridobili iz živih organizmov. Ne smemo pa misliti, da na področja organske kemije spadajo samo t.i. "naravne snovi", ki jih tvorijo živali in rastline, saj sintetično pridobivamo mnoge organske snovi, pa tudi precej takšnih, ki so po strukturi podobne naravnim snovem [7, 48].

Posamezne lastnosti organskih snovi so še posebej pomembne s stališča reaktivnosti le-teh z oksidanti ter mehanizmi, ki se sprožajo ob pojavu hidrodinamične kavitacije – HK. Molekulska masa, hlapnost, polarnost in hidrofilnost oz. hidrofobnost so nekatere med njimi. Primeri organskih snovi, razvrščenih po teh parametrih, so zato predstavljeni v preglednici 1.

S stališča priprave in čiščenja pitne ter bazenske vode, lahko ločimo naslednje vire organskih snovi:

- naravne organske snovi – NOM (angl. *natural organic matter*);
- sintetične organske snovi – SOC (angl. *synthetic organic compounds*) oz. organske snovi antropogenega izvora (industrija, kmetijstvo, promet, medicina, kozmetika, izdelki za osebno nego, sredstva za uporabo v gospodinjstvih,...);
- organske snovi, ki se pojavljajo kot stranski produkti med postopki priprave in čiščenja voda ter dezinfekcije; slednje običajno s kratico poimenujemo DBP (angl. *disinfection by-products*);
- organske snovi, ki se vodi dodajajo ali nastajajo v postopkih priprave, čiščenja in distribucije.

Preglednica 1: Skupine organskih snovi, razvrščenih po molekulski masi, hlapnosti, polarnosti ter hidrofilnosti/hidrofobnosti (povzeto po [7, 48, 49]).

Table 1: Some groups of organic compounds, classified by their molecular mass, volatility, polarity and hydrophilicity/hydrophobicity (adopted from [7, 48, 49]).

		Hlapnost				
		Hlapne snovi	Polhlapne snovi	Nehlapne snovi		
Polarnost	Polarne snovi	Alkoholi, ketoni, karboksilne kisline,...	Alkoholi, ketoni, karboksilne kisline, fenoli...	Polielektroliti, ogljikovi hidrati, fulvične kisline,...		
	Semipolarne snovi	Etri, estri, aldehidi,...	Etri, estri, aldehidi, epoksidi, heterociklični ogljikovodiki,...	Beljakovine, ogljikovi hidrati, huminske kisline,...		
	Nepolarne snovi	Alifatske in aromatske organske snovi,...	Alifatske, aliciklične, aromatske organske snovi, areni...	Neionski polimeri, lignini, ulmična (himatomelanska) kislina,...		
		Nizka	Srednja	Visoka	padajoča ← Hidrofilnost → naraščajoča	naraščajoča ← Hidrofobnost → padajoča
		Molekulska masa				

2.1 Naravne organske snovi v vodi

2.1.1. Izvor, pojavnost in koncentracije

NOM najdemo v praktično vseh naravnih in grajenih vodnih telesih [1, 4, 7, 50, 51], kar vključuje tudi bazene. V vodnih virih so NOM prisotne kot produkti fizikalne, kemijske in (mikro)biološke razgradnje živih organizmov, rastlinskih delcev in snovi, ki se nahajajo v zemljinah, vključno s celičnim materialom in presnovnimi produkti rastlin, bakterij, alg, praživali ter organizmov višjih oblik [7, 48]. NOM se v vode spirajo pretežno iz zaledja, kjer nastajajo v prisotnosti kopenskih rastlin in živali ter v zemljinah [52]. Obširna paleta snovi, ki izvirajo iz naravnih, (mikro)bioloških procesov sinteze in razgradnje, vodi do dejstva, da je NOM kompleksna in heterogena mešanica mnogoterih kemijskih spojin, ki se lahko med seboj po strukturi, sestavi in količinah (koncentracijah) zelo razlikujejo glede na časovne ter krajevne klimatske, meteorološke, hidrološke, geomorfološke, pedogeološke in (mikro)biološke danosti [1, 7, 48, 50, 52]. V povprečju sestavlja NOM med 45 % in 60 % ogljika, od 4 % do 5 % vodika, 35 % do 40 % kisika in 1 % dušika [7], pri čemer so prisotne tako zelo enostavne, alifatske, nizko molekularne spojine (npr. metan, molekulska masa 26 Da), polimerne spojine (npr. polisaharidi, pektini,...) kot tudi policiklične makromolekule z aromatskimi funkcionalnimi skupinami (npr. tanini, lignini, različne beljakovine in huminske snovi; slednje z molekulsko maso tudi do 800 kDa) [4, 48, 50, 52, 53].

90 % molekul NOM ima molekulsko maso med pribl. 500 in 3.000 Da [7]. Večinoma imajo negativen naboj z več anionskimi funkcionalnimi skupinami [7, 48, 50], kar jim daje polielektrolitske lastnosti [7, 53]. NOM povečini niso hlapne, so precej dobro topne in se ne obarjajo tudi v koncentracijah nad 1000 mg L⁻¹ [7]. Sestavljajo jih hidrofozne in hidrofilne frakcije, pri čemer imajo v splošnem hidrofozne kisline prevladujoč delež in sestavljajo pribl. 50 % celotnega organskega ogljika [1]. Raznolikost in vseprisotnost NOM narekujeta, da je kvantitativna, strukturna in funkcionalna karakterizacija NOM v vodi izjemno zahtevna [2, 3, 5, 52] in zato za praktične namene (v realnem času) neizvedljiva. Koncentracija NOM se zato običajno izraža kot celotni organski ogljik – TOC (angl. *total organic carbon*). V preglednici 2 so navedene nekatere značilne v vodi izmerjene koncentracije TOC.

Preglednica 2: Razpon običajnih koncentracij TOC v vodnih virih [7, 48, 54].

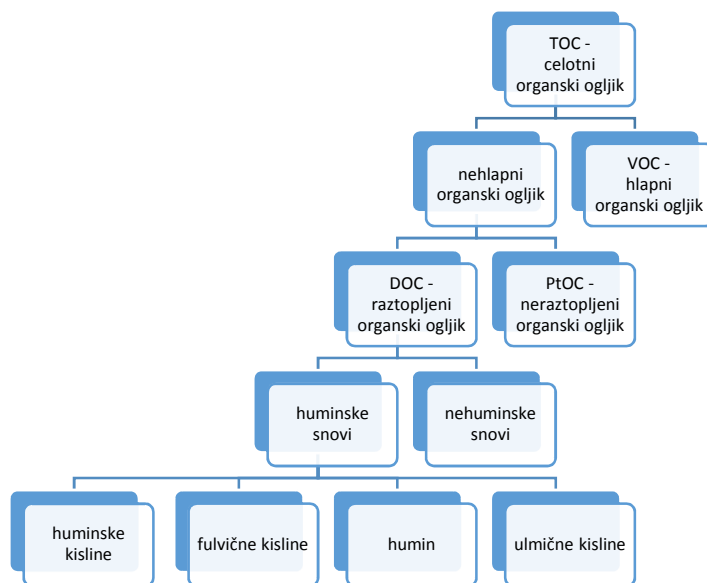
Table 2: Ranges of TOC concentrations in various water sources [7, 48, 54].

Vodni vir	Tipična koncentracija TOC (mg L ⁻¹)
Podzemna voda (večina)	0,1–2,0
Morska voda	0,5–5,0
Površinska sladka voda	1–20
Močvirska voda	70–250
Odpadna voda	50–1.000
Iztoki iz bioloških čistilnih naprav	5–20

Koncentracijo v vodi raztopljenega organskega ogljika – DOC (angl. *dissolved organic carbon*), določamo ga tako, da izmerimo količino organskega ogljika, ki ostane v vodnem vzorcu po filtraciji, običajno skozi filter z največjo odprtino 0,2 µm ali 0,45 µm [7, 53]. V primerih vode z nizko vsebnostjo neraztopljenih snovi sta koncentraciji TOC in DOC praktično enaki [7]. Preostanek organskega ogljika v vodi sestavlja hlapni organski ogljik – VOC (tudi označen kot POC, angl. *volatile/purgeable organic carbon*) in neraztopljeni organski ogljik – PtOC (angl. *particulate organic carbon*). Razmerja med frakcijami TOC so ponazorjena na sliki 1.

2.1.2. Huminske snovi

Glede na sestavo, DOC nadalje delimo na ne-huminske in huminske frakcije (slika 1). Med ne-huminske frakcije uvrščamo sladkorje (preproste in polisaharide), maščobe, voske, alkane, peptide, celulozo ipd. [4, 52], pri čemer predstavljajo bolj hidrofilen del NOM [1]. Precej bolj pomemben del DOC predstavljajo t.i. huminske snovi, ki jim lahko pripišemo bolj hidrofozni del NOM [1]. Poimenovanje izvira iz pojma humus (vrhnja plast tal, ki vsebuje veliko razkrojenih organskih snovi) in humifikacija (spreminjanje v humus). Nastajajo kot produkti pri razpadanju tanina, terpenov, aminokislin, beljakovin, spojin z dušikom in žveplom,... [7, 48, 52]. Sestavljajo 60–80 % vse mase organskih snovi v vodi in sedimentih [48].



Slika 1: Razmerja med frakcijami celotnega organskega ogljika [1, 7, 48, 52].

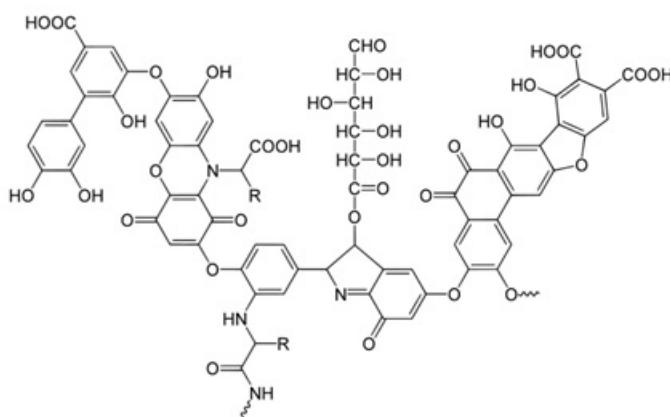
Figure 1: Relationships between organic carbon fractions [1, 7, 48, 52].

Huminske snovi imajo lastnosti organskih kislin ter dajejo zemljinam in vodi značilno rumenkasto-rjavo do črno barvo. V vodi se povečini slabo raztapljajo oz. so netopne. Njihova biološka razgradnja poteka relativno zelo počasi. Podobno kot v splošnem velja za NOM, imajo huminske snovi zelo raznoliko kemijsko strukturo. Njihovo natančno sestavo je, zaradi skoraj neomejenih mehanizmov nastanka ter posledičnih možnih pojavnih oblik, praktično nemogoče predvidevati, saj se ne pojavlja v ponovljivih količinah, kemijskih strukturah ter zgradbi z identičnimi lastnostmi [2, 3, 5, 7, 48]. Na podlagi njihove topnosti v razredčenih kislinah, bazah, alkoholu ali v vodi pri nevtralni pH vrednosti ločimo [7, 48, 52]:

- Huminske kisline – HA (angl. *humic acid*), ki so topne alkalnih raztopinah (bazah) in netopne v mineralnih kislinah pri $\text{pH} < 2$ ali alkoholu, njihova običajna molekulska masa v vodi v naravi znaša 1.500–5.000 Da, identificirane pa so tudi molekule z molsko maso okoli 200.000 Da. Vsebujejo več fenolnih in aromatskih funkcionalnih skupin ter daljše alifatske verige, zato so nekoliko bolj nepolarne in manj topne v vodi;
- Fulvične kisline – FA (angl. *fulvic acid*), ki so topne tako v kislih ($\text{pH} \approx 1$) kot alkalnih raztopinah, njihova običajna molekulska masa v vodi v naravi znaša 600–1000 Da. Vsebujejo več karboksilnih ($-\text{COOH}$) funkcionalnih skupin in kisikovih atomov, so bolj polarne in bolj topne v vodi;
- Humine, ki se v vodi ne pojavljajo, saj so netopni ne glede na pH vrednosti;
- Himatomelanske ali ulmične kisline (angl. *hymatomelanic acid* ali *ulmic acid*), ki so topne v alkoholu ali alkalnih raztopinah, vendar niso topne v raztopinah mineralnih kislin.

2.1.3. Huminske kisline

Poudariti velja, da »huminske snovi«, »huminske kisline« in »fulvične kisline« ne predstavljajo med seboj bistveno različnih snovi, saj imajo vse dokaj podobno kemijsko zgradbo in lastnosti. Zato običajno za te frakcije NOM privzamemo poimenovanje »huminske kisline« in ga kot takšnega uporabljamo v nadaljevanju disertacije. Enako kot za huminske snovi na splošno tudi za huminske kisline velja, da imajo zelo heterogeno strukturo. Posplošeno lahko rečemo, da jih sestavlja jedro poli-hetero organskih snovi, na katere so periferno vezane različne funkcionalne skupine, najpogostejše karboksilna, karbonilna, fenolna, alkoholna, metoksilna, etrska, estrska idr. [1, 48, 52]. Primer strukture je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Primer strukture huminske kisline (vir: https://en.wikipedia.org/wiki/Humic_acid).

Figure 2: Humic acid structure – example (from: https://en.wikipedia.org/wiki/Humic_acid).

Podobno kot velja za NOM, v splošnem tudi za HA vnaprej ne poznamo vsakokratne natančne sestave. Z veliko verjetnostjo lahko trdimo, da dveh identičnih molekul HA v naravi ne moremo najti [2, 3, 5]. Navedeno vpliva na dejstvo, da je brez izvajanja podrobnejših kemijskih analiz, pri pripravi in čiščenju vode (še posebej v primeru uporabe oksidacijskih sredstev) praktično nemogoče poznati vmesne, končne in stranske produkte razpada molekul HA. Obstaja več pristopov za karakterizacijo frakcij HA in porazdelitev molekulskih mas, med njimi spektroskopske (npr. fluorescenca, UV-VIS, FTIR, NMR) in kromatografske metode ter metode z masno spektrometrijo (LC-MS, GC-MS, FTICR MS) [3, 5, 10, 12, 50, 55], ki pa so relativno zahtevne, zamudne in drage. Posledično za poenostavljen opis količine (koncentracije) HA uporabljamo parametra za celotni in raztopljeni organski ogljik – TOC in DOC. Ta dva parametra pa ničesar ne povesta o sami sestavi in lastnostih prisotne HA. V kombinaciji s spektroskopskimi metodami so zato izpeljani nekateri parametri, ki poleg količine podajajo tudi določene lastnosti v vzorcu prisotne HA.

Kot relativno enostavna metoda opisa koncentracij in osnovnih lastnosti NOM in še posebej HA, se uporablja t.i. specifična UV absorbanca $SUVA_{254}$ ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$) [1, 2, 5, 7, 50, 56]:

$$SUVA_{254} = \frac{UVA_{254} \cdot 100}{DOC} \quad (1)$$

V enačbi (1) UVA_{254} predstavlja spektralni absorpcijski koeficient (cm^{-1}) pri valovni dolžini $\lambda = 254\ nm$ (redkeje se uporablja tudi valovna dolžina $\lambda = 280\ nm$, ki pa poda nekoliko več informacij o prisotnosti policikličnih ter aromatskih spojin [57]), DOC pa koncentracijo raztopljenega organskega ogljika ($mg\ L^{-1}$), čeprav se marsikdaj uporablja tudi koncentracija celotnega organskega ogljika (TOC) [1, 2, 5]. Stroge ločnice med vrednostmi $SUVA_{254}$ ni mogoče potegniti, v splošnem pa velja [50, 53]:

- $SUVA_{254} > 4\ L\ mg^{-1}\ m^{-1}$ – organske snovi sestavljajo pretežno hidrofobne in aromatske frakcije ter molekule z višjo molekulsko maso;
- $3\ L\ mg^{-1}\ m^{-1} < SUVA_{254} < 4\ L\ mg^{-1}\ m^{-1}$ – frakcije organskih snovi so dokaj enakomerno porazdeljene med hidrofobne in hidrofilne.
- $SUVA_{254} < 3\ L\ mg^{-1}\ m^{-1}$ – organske snovi sestavljajo pretežno hidrofilne frakcije in molekule z nižjo molekulsko maso.

Določitev $SUVA_{254}$ je pri pripravi in čiščenju vode zato možno uporabiti kot nadomesten parameter za opisovanje aromatičnosti DOC in HA ter s tem posredno tudi reaktivnosti le-teh z oksidanti (ozonom, klorom idr.) ter učinkovitost pri drugih postopkih odstranjevanja organskih snovi (npr. koagulacija, flokulacija, adsorpcija) [1, 56, 58]. Kljub relativno dobri informaciji glede sestave DOC, $SUVA_{254}$ zaradi kompleksnosti, raznolikosti in neponovljivosti sestave še vedno ne podaja vseh lastnosti le-tega ter ne more napovedati učinkovitosti priprave ali čiščenja vode, kar velja tudi in predvsem za oksidante. Ravno zato izsledki navedenih raziskav na tem področju niso dokončni in v celoti konsistentni. Prednost tega parametra je predvsem v dejstvu, da je možno UVA_{254} in DOC dovolj natančno in točno meriti v dejanskem času s pomočjo merilnih inštrumentov (*on-line*), kar tudi pri vodnem viru z dokaj spremenljivimi parametri kakovosti pomeni, da je možno za izbrani primer izdelati zelo zanesljive, čeprav robustne, korelacije med temi spremenljivkami.

Iz do sedaj navedenega izhaja, da sestava v vodi prisotnih naravnih organskih spojin v procese vnaša relativno visoko mero nedoločenosti. Prav zaradi tega dejstva ne obstaja enotna rešitev oz. enoten proces ali zaporedje procesov priprave in čiščenja vode, ki bi splošno, zanesljivo in vedno reševali problematiko NOM (HA) na več različnih vodnih virih ali celo na enem samem vodnem viru skozi daljše časovno obdobje.

2.1.4. *Vplivi naravnih organskih snovi na lastnosti pitne in bazenske vode pri pripravi in čiščenju*

Najopaznejši vpliv v vodi imajo NOM in HA na njene organoleptične lastnosti:

- Voda se, odvisno od koncentracije NOM in HA, obarva značilno rumenkasto-rjavo do črno;
- Voda ima značilen vonj in okus »po zemlji«.

Čeprav senzorično moteč, vpliv NOM in HA na barvo, vonj in okus nima neposrednih zdravstvenih posledic za uživalce [7] (lahko celo nekoliko pripomore k bolj »polnemu« okusu vode, če le koncentracije niso previsoke). Vseeno se smatra, da je zaradi NOM in HA obarvana voda moteča iz estetskih razlogov. Obarvanost zato običajno odstranjujemo s postopki koagulacije, flokulacije in oksidacije, čeprav v evropskih in slovenskih predpisih s področja pitne vode za ta parameter ne obstajajo omejitve in se navaja zgolj kot indikatorski parameter »sprejemljiva za potrošnike in brez neobičajnih sprememb« [59].



Slika 3: Značilno obarvanje vode zaradi huminske kisline (priprava vzorca HA pri eksperimentalnem delu).

Figure 3: Typical colourization of water containing HA (sample preparation during the experiments).

Precej bolj pomembni vplivi NOM in HA na kakovost pitne in bazenske vode se izražajo zaradi vplivov na ostale postopke priprave in čiščenja le-te. Predvsem so pomembni naslednji vidiki prisotnosti NOM in HA:

- Reagirajo z oksidacijskimi dezinfekcijskimi sredstvi (npr. klor, klordioksid, ozon), jih reducirajo in s tem znižujejo njihov dezinfekcijski učinek. Posledično je za doseganje enakega dezinfekcijskega učinka potrebna višja doza oksidantov;
- Z oksidacijskimi dezinfekcijskimi sredstvi tvorijo stranske produkte dezinfekcije – DBP (angl. *disinfection by-products*), ki imajo povečini zdravju škodljive učinke [1, 2, 5, 12, 60, 61]. Ta vidik je še posebej pereč in zato tej vrsti snovi posvečamo posebno poglavje;

- S (težkimi) kovinami in organskimi mikroonesnažili tvorijo stabilne komplekse, ki so dobro topni ter s tem zelo mobilni in se nato slabše odstranjujejo z ostalimi enotnimi postopki priprave in čiščenja vode oz. ostajajo v vodi tudi po tem [1, 7, 9, 53];
- Vplivajo na druge enotne postopke – povečujejo porabo ostalih sredstev za pripravo in čiščenje vode (npr. koagulantov), mašijo pore membran (npr. pri ultrafiltraciji), znižujejo adsorpcijsko kapaciteto aktivnega oglja za ostale snovi (npr. organska mikroonesnažila, težke kovine ipd.) [7, 9, 53],... Našteto večinoma slabšalno vpliva na kakovost vode po pripravi, hkrati pa znižuje ekonomičnost postopkov;
- Vplivajo na korozijske procese [53];
- Pri reakcijah z oksidanti tvorijo nizkomolekularne frakcije DOC, ki so biološko veliko bolj razgradljive ter lahko v distribucijskem sistemu služijo kot hrana za mikroorganizme, kar lahko privede do razrasti ali ponovne rasti mikroorganizmov, kar slabša kakovost vode in se lahko izrazi tudi v mikrobiološki neskladnosti le-te [1, 3, 5, 7, 10, 60].

Na kakovost, stabilnost (tako fizikalno-kemijsko kot tudi mikrobiološko) od vodnega vira skozi postopke priprave in čiščenja, distribucijski sistem do končnega uporabnika in ustreznost (predvsem pitne) vode torej bistveno vplivajo snovi, ki so v le-tej prisotne po povsem naravni poti. Zgoraj navedena dejstva je torej potrebno upoštevati pri vrednotenju in odločitvah, kateri postopki priprave in čiščenja so učinkoviti, hkrati pa ustrezni v smislu čim manjšega vpliva na kakovosti vode. Predvsem je našteto pomembno ob dejstvu, da različne študije v zadnjih nekaj desetletjih kažejo na naraščanje koncentracij TOC v naravni vodi zaradi spremenjenih meteoroloških in hidroloških režimov, spremenjene rabe tal,... [1, 8]. Lokalna, časovna, količinska in kakovostna spremenljivost NOM in HA je zelo izrazita, v splošnem pa velja, da je izziv pravilne priprave in čiščenja (predvsem pitne) vode skoraj vedno prisoten, ko so koncentracije TOC večje od 2 mg L^{-1} [2, 5, 7, 14]. Evropski in s tem tudi slovenski predpisi sicer ne omejujejo koncentracij TOC v pitni vodi. Naveden je kot indikatorski parameter, mejna vrednost pa ni določena. Koncentracija naj bi bila le »brez neobičajnih« sprememb«, pri čemer pa upravljavec ni dolžan meriti le-te pri sistemih za oskrbo s pitno vodo, ki zagotavljajo manj kot 10.000 m^3 na dan [62]. Ob tem tudi niso določeni ukrepi ali pristopi (tehnologije priprave in čiščenja), ki naj bi se opravili za doseganje skladnosti s predpisi. Za razliko od evropske prakse pa imajo v Združenih državah Amerike, predvsem zaradi vpliva na nastanek kloriranih DBP, v smernicah za pitno vodo navedeno vrednost 2 mg L^{-1} TOC kot zgornjo mejno vrednost pri kateri naj se primarna dezinfekcija s klorom ne bi opravljala, za višje koncentracije pa so podana priporočila za pripravo vode in ustrezne ukrepe [14, 63].

V primeru bazenske kopalne vode so NOM in HA prav tako prisotne iz naravnih virov, še posebej v primerih uporabe površinske vode, termalne vode v stiku z vodonosniki v stiku z nafto ipd., zato so lahko koncentracije TOC do nekajkrat večje kot v primeru pitne vode, četudi zanemarimo vnos s strani kopalcev in okolja [25, 51, 64].

Praksa na področju predpisov znotraj EU ne regulira koncentracij NOM ali HA in so predpisi s tega področja prepuščeni posameznim članicam. V Sloveniji velja, da se TOC kot nadomestni parameter za količino organskih snovi in parameter kakovosti bazenske vode v predpisih sicer ne pojavlja in ni reguliran [65], posredno pa vpliva na koncentracijo trihalometanov (THM), čemur namenjamo posebno poglavje.

2.2 Sintetične organske snovi in mikroonesnažila v vodi

Sintetične organske snovi – SOC (angl. *synthetic organic compounds*) večinoma nastajajo kot derivati surove nafte, premoga in olesenelih delov višjih rastlinskih vrst. Le-te so se v veliki večini pojavile v zadnjih nekaj več kot dveh stoletjih kot posledica industrializacije, spremenjenega načina kmetovanja, prometa, bistveno povečanega števila prebivalstva in spremenjene poseljenosti in načina bivanja – urbanizacije. Industrija, kmetijstvo, promet, medicina, osebna nega raba vseh oz. dandanes vse s človekom povezane dejavnosti, prispevajo v okolje velike količine alohtonih oz. sintetičnih organskih snovi. Približno ena tretjina vseh proizvedenih sintetičnih organskih snovi se sprostí nazaj v okolje [48]. Medtem, ko so industrijski viri možnih emisij točkovni ter s tem relativno dobro obvladljivi, pretežen del ostalih emisij v okolje in vodo izvira iz razpršenih (difuznih) virov (sem sodijo npr. kmetijstvo, promet idr., še posebej izrazito v primeru bazenske vode pa kozmetika in izdelki za osebno nego) [7]. V vodnih okoljih jih najdemo v zelo nizkih koncentracijah, merjenih v $\mu\text{g L}^{-1}$ ali ng L^{-1} , zato jih imenujemo mikroonesnažila. Takšna množica zelo razredčenih snovi v zelo veliki prostornini vode je težavna že v smislu same identifikacije in kvantifikacije. Precej bolj problematična pa je s stališča vplivov na žive organizme, saj se zaradi relativno poznega kronološkega pojava v naravnem okolju, (mikro)biološki mehanizmi za razgradnjo teh snovi niso mogli tako hitro razviti [15–17]. Prav povečini slaba in počasna biološka razgradljivost ter bioakumulacija (kopičenje snovi v tkivih živih organizmov) sta razlog, da imajo nekatere SOC in mikroonesnažila na žive organizme dolgoročno (kronično) škodljive oz. strupene učinke. Našteti se izražajo v karcinogenih, mutagenih, genotoksičnih, citostatičnih in drugih učinkih ter so motilci endokrinega sistema – EDC (angl. *endocrine disrupting chemicals*) [15–18, 66]. Izražen je tudi sinergistični učinek (t.i. »koktejl efekt«), ko se zaradi mešanice različnih kemikalij škodljivi učinki le-teh na (vodne) organizme in človeka medsebojno pomnožujejo ter jih še vedno ne poznamo in razumemo dovolj dobro [18, 66]. Dodatno skrb povzroča tudi dejstvo, da se najbolj problematične SOC in mikroonesnažila relativno slabo odstranjujejo z uveljavljenimi (klasičnimi, »tradicionalnimi«) enotnimi postopki priprave in čiščenja vode (npr. koagulacija, flokulacija, oksidacija, filtracija, ultrafiltracija, biološko čiščenje), ki so najpogostejše v uporabi [7, 15, 17, 18, 67]. Nadalje, pri adsorpciji na aktivno oglje ali druge tipe adsorbentov zgolj zamenjamo medij v katerem se SOC nahajajo ter problemu iz vode odstranjenih onesnažil zamenjamo agregatno stanje, saj se pojavlja problem ravnanja z odpadkom, ki onesnažilo vsebuje.

V preglednici 3 so našteje glavne skupine in vrste sintetičnih organskih snovi, katerih problematika je s stališča pitne vode najbolj pereča. Tekom disertacije se sklicujemo na številne raziskave s področja odstranjevanja SOC iz pitne in odpadne vode z ozonom, AOP in HK. V preglednici 3 zato poleg skupin, vrst in nekaterih tipičnih predstavnic SOC, podajamo tudi reference, kjer so podane podrobnejše informacije o možnostih odstranjevanja le-teh z naštetimi postopki, pri čemer je za nekatere snovi podatkov o odstranjevanju s HK zelo malo ali pa jih praktično (še) ni.

Preglednica 3: Izbrane skupine, vrste in tipične predstavnice SOC v vodi ter literatura s področja odstranjevanja le-teh iz vode z ozonom, AOP in HK.

Table 3: Selected groups, types and representative species of SOC in water, with the references to literature on removal of these with ozone, AOP and HC.

Skupine SOC	Nekatere vrste SOC	Tipične predstavnice	Reference – odstranjevanje z ozonom in/ali AOP	Reference – odstranjevanje s HK
Zdravilne učinkovine oz. farmacevtiki za uporabo v humani medicini	antibiotiki	penicilini, sulfonamidi, fluorokinoloni, makrolidi, kinoloni, tetraciklini,...	[7, 15, 16, 29, 30, 66–72]	[73]
	hormoni, hormonska kontracepcijska sredstva in steroidi	estrogeni, gestageni, androgeni,...	[16, 29, 30, 66–70, 72, 74–76]	/
	protivnetna, protibolečinska (analgetiki) in zdravila za zniževanje telesne temperature (antipiretiki)	ibuprofen, naproksen, ketoprofen, diklofenak, paracetamol, acetilsalicilna kislina,...	[15, 16, 29–31, 66, 67, 69, 70, 77–81]	[82–86]
	zdravila za zniževanje povišanega krvnega tlaka (antihipertenzivi)	atenolol, amlodipin, perindopril, indapamid, hidroklorotiazid,...		
	antidepresivi	fluoksetin, sertralin, venlafaksin, bupropion, citalopram,...		
	antiepileptiki	karbamazepin,...		
	kemoterapevtiki	citostatiki, antimetaboliti, antraciklini, alkaloidi,...	[15, 66, 67, 69, 77, 80]	[87]
	kontrastna sredstva za rentgenska obsevanja	ioheksol, diatrizojska kislina,...		
Veterinarski farmacevtiki in antibiotiki	Podobno kot za uporabo v humani medicini.	Podobno kot za uporabo v humani medicini.	[7, 15, 16, 18, 29, 30, 66–72, 80, 88, 89]	[82–86]

se nadaljuje ...

... nadaljevanje Preglednice 3

Sredstva za osebno nego (angl. <i>personal care products</i> – PCP)	kozmetika, kozmetični pripomočki, dezodoranti, dišave, losjoni, kreme, mila šamponi, zobne paste, kreme za zaščito pred UV žarki idr.	anionske površinsko aktivne snovi, maščobne kisline (trigliceridi, npr. stearinska kislina), parafini, voski, olja, dišavna olja, organska topila (aceton),...	[2, 15, 16, 19, 22, 32, 67–70, 75, 77, 80, 83, 88, 90–95]	[83, 84, 96, 97]
Sredstva za zaščito rastlin (fitofarmacevtska sredstva)	pesticidi (baktericidi, herbicidi, insekticidi, algicidi, virucidi, rodenticidi, nematicidi, moluskicidi,...)	metaldehid, atrazin, lindan, alaklor, simazin, imakloprid, metolaklor,...	[15, 17, 18, 28, 66, 67, 70, 72, 75, 90, 92, 98–103]	[44, 83, 84, 87, 103–108]
Industrijske kemikalije, petrokemija, gradbeništvo, promet, deponije odpadkov, gospodinjstva raba...	Naftni derivati, barvila, pigmenti, lepila, smole, proizvodi iz gume oz. vulkanizirane gume, topila, detergenti, plastifikatorji, razmaščevala, katalizatorji, inhibitorji, sredstva za zaščito lesa, laki, premazi in prevleke, sredstva za gašenje, zaviralci gorenja, dezodoranti, čistila,...	Benzeni, fenoli, 1,2-dikloroetilen, etil benzen, metilen klorid (diklorometan), metil tert-butil eter (MTBE), diklorobenzeni, tetrakloroetilen, toluen, etilen diklorid, vinil klorid, ksileni... metilen modro,...	[7, 28–30, 72, 109–114]	[39, 44–46, 83, 90, 105, 106, 108, 115–124]

Za praktično vse SOC (razen redkih, katerih prisotnost je poledica naravnih ali pol-sintetičnih procesov, npr. penicilin, frakcije surove nafte ipd.) lahko smatramo, da so t.i. nova onesnažila (angl. *emerging pollutants*). SOC so strukturno povečini zapletene alifatske strukture z dolgimi verigami ali policiklične, aromatske, z veliko raznolikostjo vezanih funkcionalnih skupin in z relativno visoko molekulsko maso. S slednjega stališča nekoliko spominjajo na NOM in HA. Te lastnosti zelo vplivajo na njihovo mobilnost v vodnem okolju. Zaradi nizke biorazgradljivosti in obstojnosti v okolju ostajajo, se kopičijo ter vstopajo v biološke procese. S stališča priprave in čiščenja vode so problematične zato, ker jih konvencionalni (»klasični«) enotni postopki zelo slabo odstranjujejo/razgrajujejo ali pa so pri tem neekonomični. Slednje je posledica dejstva, da se SOC dobro absorbirajo na površine delcev (koloidov), tvorijo komplekse s kovinami in polkovinami, nekatere med njimi niso dobro topne (ne reagirajo pri fizikalno-kemijskem ali biološkem čiščenju vode), pri tem pa so netopni delci lahko premajhni, da bi se zaustavljali na fizičnih preprekah (filtrih, membranah) itd. Enako kot smo ugotovili v primeru NOM in HA tudi za SOC velja, da je potrebno za njihovo učinkovito, ekonomično in varno odstranjevanje iz vode skoraj brez izjeme izbrati ustrezno kombinacijo enotnih postopkov priprave in čiščenja.

Pri raziskovalnem delu smo kot indikator učinkovitosti AOP in HK uporabljali 4 izbrane SOC (metilen modro, ioheksol, diatrizojska kislina in metaldehid), katerih lastnosti so podrobneje predstavljene v poglavju 5.2.

2.3 Organske snovi v bazenski vodi

V tem poglavju bomo v povezavi z bazensko vodo uporabljali terminologijo, ki je v rabi v Republiki Sloveniji s Pravilnikom o minimalnih higienskih zahtevah, ki jih morajo izpolnjevati kopališča in kopalna voda v bazenih [65]. Po tipu polnilne vode ločimo bazene s sladko, morsko in naravno mineralno vodo. Za bazene so značilne relativno velike prostornine vode ter dolgi hidravlični zadrževalni časi. Otroški bazeni so običajno prostornine od nekaj 10 m³ do nekaj 100 m³, plavalni bazeni in bazeni olimpijskih dimenzij pa tudi preko 2000 m³ [125, 126]. Velike količine bazenske vode so s stališča zagotavljanja ustrezne kakovosti vode ter ekonomike obratovanja kopališč zelo pomembne, če upoštevamo, da predpisi zahtevajo najmanj 30 L sveže polnilne vode na kopalca na dan [65], večje količine polnilne vode pa so potrebne v primeru neskladnosti fizikalno-kemijskih parametrov, saj je dodajanje neobremenjene polnilna voda z redčenjem bazenske vode velikokrat edini način zagotavljanja neoporečnosti, če je ni možno doseči s tehnološkimi postopki priprave vode [64]. Toliko bolj pomembno je to tedaj, ko je potrebno polnilno vodo predhodno ogrevati ali kako drugače tehnološko pripravljati.

Vsebnost naravno prisotnih organskih spojin (NOM) v polnilni vodi je najnižja v sladki vodi (običajno do 2 mg/L TOC), razen iz obremenjenih površinskih virov (do 20 mg L⁻¹ TOC). Morska voda vsebuje zaradi planktonskih organizmov več organskega ogljika (do 5 mg L⁻¹), mineralne vode pa bodisi vsebujejo izjemno malo organskega ogljika (vodonosne plasti niso v stiku z organskimi depoziti) bodisi veliko v primeru stika termalne vode s plastmi, ki vsebujejo premog, nafto, šoto ali zemeljski plin [6–8]. V slovesnem prostoru takšen primer predstavljajo termalne vode v Pomurju, zaradi katerih je, v primerjavi z ostalimi regijami z drugačnimi hidrogeološkimi lastnostmi vodonosnikov kot virov polnilne vode, največ oporečnih vzorcev bazenske vode zaradi prisotnosti kloriranih stranskih produktov dezinfekcije, predvsem trihalometanov (THM) [127].

Sorazmerno bistveno večji delež TOC/DOC lahko v bazenske vode prispeva vnos s strani kopalcev, ki je sicer povečini prevladujoč [127]. Koncentracije TOC v bazenih, polnjenih s sladko vodo, se tako razlikujejo glede na lokalne značilnosti le-te, zato jih lahko najdemo v zelo širokem razponu z običajnimi vrednostmi 1–8 mg L⁻¹ [19, 25, 64, 128, 129]. Obvladovanje mikrobiološke ustreznosti kopalne vode je zaradi velikega števila potencialno prizadetih uporabnikov še posebej pomembno. Poleg akutnih vplivov na zdravje kopalcev zaradi možnosti okužb je problematika organskih snovi v bazenski vodi izražena predvsem zaradi možnosti tvorjenja stranskih produktov dezinfekcije (DBP) s klorom, ki je najpogosteje uporabljeno dezinfekcijsko sredstvo za tovrstno uporabo [25, 127, 129, 130], še posebej zaradi relativno visokih koncentracij TOC/DOC.

2.3.1. Viri organskih snovi v bazenski vodi

Organsko onesnaženje v bazenski vodi, poleg organskega ogljika, pretežno predstavljajo dušikove organske spojine. Poleg v vodnih virih vseprisotnih NOM, organske snovi v bazensko vodo prihajajo povečini s strani kopalcev, v odprtih (nepokritih) bazenih pa tudi iz okolice (listje, prah, aerosoli idr.). Kopalci v bazensko vodo najpogosteje vnašajo naslednja onesnažila [21, 22, 127, 130, 131]:

- Sredstva za osebno nego, predvsem za nego kože in obraza, za zaščito pred UV žarki, ostanke mil, krem, losjonov, olj idr., ki jih splošno uvrščamo v skupino PCP (angl. *personal care products*);
- Suspendirane snovi: mineralne (pesek, melj in glina) delce zemljin, humus, delce antropogenega izvora (drobni koščki plastike, kovin ipd.), prah, dlake, lase, delce kože, strjeno sluz ali kri idr.;
- Telesne izločke: znoj, urin, slino, nosno, črevesno in genitalno sluz, redkeje oz. izjemoma kri idr.;
- Mikroorganizme s kože, iz sline, prebavil in genitalij, med katerimi so lahko tudi patogeni, ki povzročajo dermatitis (ekceme), vnetja ušes, prebavil idr.

Izdelki za osebno nego (mila, šamponi, losjoni, kreme idr.) imajo zelo raznovrstno sestavo, običajno pa vsebujejo stearinsko kislino in soli ostalih maščobnih kislin (trigliceridov). Človeške dlake in lase pretežno sestavljajo beljakovine – keratini, ki so tudi ena glavnih sestavin kože (povrhnjice, ki se najpogosteje izloča v bazensko vodo) in nohtov.

Najpogostejši prisotni spojin, ki jih vnašajo kopalci in sta pomembni pri reakcijah s klorom, sta sečnina (poglavitno iz znoja in urina) in kreatinin (poglavitno iz kože) [19]. Ostale poglavitne dušikove spojine v urinu in znoju so še amonijak, kreatinin, aminokisline in ostale beljakovine ter hormoni. Znoj vsebuje tudi soli mlečne kisline (laktate) in anorganske soli. Po podatkih iz literature je ocenjen povprečni urni vnos na kopalca na 25,0–77,5 mL h⁻¹ urina in 200–1000 mL h⁻¹ znoja [21, 51], kar predstavlja koncentracijo 50 mL m⁻³ urina in 200 mL m⁻³ znoja v bazenski vodi [23]. Ta dva telesna izločka vsebujeta velik delež dušika (N), katerega vnos v kopalno vodo je ocenjen na 0,85 g h⁻¹ na kopalca. Sečnina (CO(NH₂)₂) je končni produkt metabolizma beljakovin in je glavni vir dušika v kopalnih bazenih s strani kopalcev. Ocenjeno je, da kopalec v povprečju v bazenski sitem prispeva pribl. 1,34 g sečnine v obdobju 2 h [20] oz. pribl. 0,8–1,5 g sečnine na uro [21]. Delež dušika, ki propada sečnini v urinu znaša približno 84 % (oz. 20 g L⁻¹ celotnega N v urinu) ter v znoju približno 68 % (oz. 1,5 g L⁻¹ celotnega N dušika v znoju). Tipične koncentracije sečnine v bazenski vodi znašajo 0,5–3,0 mg L⁻¹, izmerjene pa so bile tudi do 6 mg L⁻¹ in doprinesejo povprečno okoli 6 % ter tudi do 15 % TOC v bazenski vodi [21].

2.3.2. Sestava organskih snovi v bazenski vodi

V polnilni vodi prisotne NOM je kot TOC ali DOC relativno enostavno določiti s postopki, ki so identični kot v primeru pitne vode. Več izzivov predstavlja določevanje obremenitve, ki jo v bazene vnašajo kopalci, saj je le-ta podvržena subjektivnim dejavnikom ter vsakokratnim dinamičnim okoliščinam. Razvit je bil npr. ustreznik izločka telesnih tekočin – BFA (angl. *body fluid analogue*), ki zajema najpogostejše prisotne organske in anorganske komponente, ki jih v bazensko vodo vnašajo kopalci zaradi potenja in uhajanja urina. BFA ne zajema vnosa ostalih snovi kot so maščobe ali sintetične organske spojine – kozmetika, izdelki za osebno nego (kreme, losjoni, olja idr. – PCP). Urna obremenitev enega kopalca ustreza 25 mL BFA [23]. Posamezne komponente BFA naštevamo v preglednici 4. Poudariti velja, da se sestava BFA nanaša na »povprečnega kopalca«, ki seveda ne obstaja, saj smo ljudje pri rekreaciji različno aktivni, uporabljamo različne tehnike plavanja itd., bazeni pa se razlikujejo glede na vir in sestavo vode (sladka, morska, mineralna), temperaturo vode (ki močno vpliva na aktivnost kopalca v bazenu in izločanje znoja) in druge objektivne ter subjektivne dejavnike [132].

Preglednica 4: Sestava ustreznika izločka telesnih tekočin (BFA) in vnos izbranih snovi na posameznega povprečnega kopalca [23, 51, 132, 133].

Table 4: Body fluid analogue (BFA) composition and masses of the selected components by the average bather [23, 51, 132, 133].

Komponenta BFA	Koncentracija BFA (g L ⁻¹)	Masa na kopalca (mg)	TOC na kopalca (mg-TOC)	Reducirane oblike N na kopalca (mg-N)
NaCl	17,14	429	/	/
Na ₂ HPO ₄	8,62	216	/	/
Na ₂ SO ₄	6,14	154	/	/
NaHCO ₃	2,24	56	/	/
KCl	9,26	232	/	/
CaCl ₂	1,32	33	/	/
MgCl ₂	1,77	44	/	/
Amonijak (NH ₃)	4,08	102	/	84
Sečnina (CH ₄ N ₂ O)	29,6	740	148	345
Kreatinin (C ₄ H ₇ N ₃ O)	3,62	91	38	34
Histidin (C ₆ H ₉ N ₃ O ₂)	2,42	61	28	16
Hipurna kislina (C ₉ H ₉ NO ₃)	3,42	86	52	7
Sečna kislina (C ₅ H ₄ N ₄ O ₃)	0,98	25	9	8
Citronska kislina (C ₆ H ₈ O ₇)	1,24	31	12	/
Skupaj na kopalca [mg h ⁻¹]	/	/	287	494

Z upoštevanjem vnosa maščob in izločkov žlez lojnic (sebum) s kože je urni vnos povprečnega plavalca, izražen kot TOC, večji kot ga navajamo v preglednici 4 in dejansko znaša okoli 500 mg [132]. Snovi, ki jih kopalci vnašajo z izdelki za osebno nego (PCP), je zaradi individualnosti izbire in količine nanosa težko natančno določevati oz. se ocenjujejo na podlagi posameznih primerov.

2.4 Stranski produkti oksidacije in dezinfekcije pitne in bazenske vode – DBP

Pod pojmom dezinfekcija (razkuževanje) sicer razumemo odstranjevanje oz. zmanjševanje števila, uničevanje ali deaktivacijo (patogenih) mikroorganizmov (slednje je rezultat kemične in fotokemične oksidacije). Oksidacija s klorom je v svetovnem merilu ter tudi v Sloveniji še vedno najbolj široko uporabljen način dezinfekcije pitne [7, 60] in bazenske vode [25, 127, 129, 130, 133]. Poleg klora se za dezinfekcijo pitne vode najpogosteje uporabljajo še klorov dioksid, ozon in UV svetloba [7].

Pri oksidaciji organskih snovi reakcije potekajo od višjemolekularnih (policikličnih, aromatskih, z več dvojnimi in/ali trojnimi vezmi) proti nižjemolekularnim (manj aromatskim, enostavnejšim cikličnim, ali alifatskim, z malo ali brez dvojnih ali trojnih vezi) frakcijam. Težavo predstavlja dejstvo, da se organske snovi le redko popolnoma mineralizirajo (npr. v H_2O in CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} itd.). Za mnogo reaktantov ne poznamo vseh njihovih transformacijskih produktov in v splošnem vedno ne vemo, do katere mere reakcije potekajo (kje se oksidacija ustavi), saj je poleg vrste, lastnosti in koncentracij oksidantov ter reaktantov na našeto vplivajo tudi pogoji, v katerih reakcije potekajo (npr. pH, temperatura, redoks potencial idr.) in prisotnost drugih snovi, ki reakcije inhibirajo, katalizirajo ali tekmujejo z reaktanti, ki jih želimo odstraniti.

Za O_3 (praktično najmočnejši oksidant, razen $\text{HO}\bullet$) npr. velja, da je stopnja mineralizacije DOC le reda velikosti 10 % pri razmerju koncentracij $\text{O}_3 : \text{DOC} = 1:1$ [72]. Transformacijski in končni produkti oksidacije in dezinfekcije s katerimkoli sredstvom so lahko:

- Manj nezaželeni kot reaktanti (se npr. popolnoma mineralizirajo ali pa izgubijo strupene lastnosti, izgubijo vpliv na organoleptične lastnosti, se oborijo oz. lažje izločijo v procesu priprave in čiščenja itd.);
- Bolj nezaželeni kot reaktanti, njihova strupenost se poveča (npr. produkti oksidacije nekaterih SOC, npr. antibiotikov), reagirajo z drugimi snovmi v vodi ali sredstvi, ki se uporabljajo za pripravo vode, tvorijo DBP (npr. primer nastanka trihalometanov) idr.

Vsak oksidant ima svoje specifične lastnosti ter optimalna področja in pogoje uporabe. V splošnem velja, da vsako dezinfekcijsko sredstvo lahko povzroči nastanek DBP. Slednji so lahko:

- ostanki dezinfekcijskega sredstva samega (prebitek, rezidual; ne velja za UV svetlobo);
- transformacijski produkti le-tega (disociirane oblike, vezane oblike; ne velja za UV svetlobo);
- spojine dezinfekcijskega sredstva z v vodi prisotnimi snovmi (velja za vsa kemična sredstva);
- modificirane organske molekule kot posledica direktne fotolize pri dezinfekciji z UV svetlobo.

Razlog, da stranskim produktom oksidacije in dezinfekcije namenimo posebno pozornost je v dejstvu, da so nekateri (v splošnem pa še posebej halogenirani) DBP dokazano strupeni za žive organizme, imajo karcinogene in mutagene učinke, so motilci endokrinega sistema, škodljivo vplivajo na razmnoževanje idr. Za mnoge še vedno nimamo na voljo dovolj podatkov, da bi lahko zanesljivo sklepali na njihove dejanske učinke [2, 7, 60, 61].

2.4.1. DBP v pitni vodi

V pitni vodi je identificiranih preko 700 različnih DBP. zaradi globalno še vedno najbolj razširjene uporabe klora so halogenirani DBP med najpogostejše prisotnimi [1, 60]. V preglednici 5 naštevamo nekaj najpogostejše obravnavanih DBP ter vrsto dezinfekcijskega sredstva, s katerimi le-ti nastajajo.

Preglednica 5: Izbrani stranski produkti dezinfekcije v pitni vodi [3, 7, 60].

Table 5: Selected disinfection by-products in drinking water [3, 7, 60].

Skupina DBP	Najbolj značilni DBP	Kemijska formula	Dezinfekcijsko sredstvo
Halogenirani organski DBP			
trihalometani – THM ¹	triklorometan (kloroform)	CHCl ₃	Cl ₂ , CA ²
	bromodiklorometan dibromoklorometan	CHBrCl ₂ CHBr ₂ Cl	
	tribromometan (bromoform)	CHBr ₃	O ₃ , Cl ₂ , CA
halogenirane očetne (haloočetne) kisline – HAA ³	trikloroocetna kislina	Cl ₃ COOH	Cl ₂ , CA
	dikloroocetna kislina	Cl ₂ CHCOOH	
	kloroocetna kislina	ClCH ₂ COOH	
	bromokloroocetna kislina	BrClCHCOOH	
	bromodikloroocetna kislina	BrCl ₂ CCOOH	
	klorodibromoocetna kislina	Br ₂ ClCCOOH	
	tribromoocetna kislina	Br ₃ COOH	
	dibromoocetna kislina bromoocetna kislina	Br ₂ CHCOOH BrCH ₂ COOH	

se nadaljuje ...

¹ Obstajajo tudi spojine THM in HAA oz. v splošnem vseh halogeniranih DBP z jodom (I) in fluorom (F), vendar jih v kontekstu pojava DBP v pitni in bazenski vodi redkeje srečujemo. Pojavljajo se v primerih vodonosnikov s specifično geološko sestavo, bogato z I oz. F, vodonosnikov v stiku z morskovo vodo [60, 154], kot posledica nekontroliranih antropogenih emisij ali pa njihov pojav, lastnosti in vplivi niso dovolj podrobno raziskani [14, 60] ter jih zato v preglednici 9 ne navajamo. Jodirani THM in HAA se npr. v okolju pojavljajo zaradi kloriranja bolnišnične odpadne vode zaradi uporabe jodiranih kontrastnih sredstev za rentgenska obsevanja. Uvrščamo med t.i. nova onesnažila (angl. *emerging pollutants*). Več informacij je navedenih v literaturi [60, 92, 126, 159, 281, 291, 292, 295, 297, 329, 330].

² S kratico CA poimenujemo kloramine (angl. *chloramine*), ki jih v nekaterih delih sveta (predvsem ZDA, Avstralija, zelo redko v Evropi) uporabljajo kot sekundarno dezinfekcijsko sredstvo [7, 60]. Proizvajajo se z mešanjem amonijaka in klora. Njihova prednost je zelo dolga obstojnost (razpolovna doba), zato so primerni za distribucijske sisteme z dolgimi zadrževalnimi časi. CA ne smemo zamenjevati s kloramini, ki se kot DBP pojavljajo v bazenski vodi (poglavje 2.4.2) ali v primerih, ko klorirana voda v distribucijskem sistemu pitne vode prihaja v stik z amonijakom zaradi vdora fekalnega onesnaženja (npr. zaradi loma cevovodov ali drugih izrednih dogodkov).

³ Glej opombi ¹ in ² ter [60, 295, 297].

... nadaljevanje Preglednice 5

haloacetonitrili – HAN	trikloroacetonitril dikloroacetonitril bromokloroacetonitril dibromoacetonitril ...	$\text{CCl}_3\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{CHBrClC}\equiv\text{N}$ $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$...	Cl_2 , CA
haloketoni – HK	1,1-dikloropropanon 1,1,1-trikloropropanon ...	$\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$ $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$...	Cl_2
halonitrometani – HNM	trikloronitrometan (kloropikrin) bromodikloronitrometan dibromokloronitrometan tribromonitrometan ...	CCl_3NO_2 $\text{CBrCl}_2\text{NO}_2$ $\text{CBr}_2\text{ClNO}_2$ CBr_3NO_2 ...	Cl_2 , CA
haloacetamidi – HAM	trikloroacetamid dikloroacetamid kloroacetamid dibromoacetamid ...	$\text{CCl}_3\text{CONH}_2$ $\text{CHCl}_2\text{CONH}_2$ $\text{CH}_2\text{ClCONH}_2$ $\text{CHBr}_2\text{CONH}_2$...	Cl_2 , CA
haloacetaldehidi – HAL	kloralhidrat ...	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$...	Cl_2
cianogeni halidi – CNX	cianogen klorid cianogen bromid ...	$\text{C}\equiv\text{NCl}$ $\text{C}\equiv\text{NBr}$...	Cl_2 , CA
halogenirani furanoni – MX	3-kloro-5-(diklorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (mutagen X) ...	$\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$...	Cl_2
halobenzokinoni	2,6-dikloro-1,4-benzokinon ...	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$...	Cl_2 , CA
Nehalogenirani organski DBP			
aldehidi	formaldehid acetaldehid oksaldehid propanal butanal ...	HCHO CH_3CHO OHCCHO $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$...	O_3 , Cl_2 , ClO_2
karboksilne in aldo/ketokislina	butanojska (maslena) kislina pentanojska (valerenska) kislina heksanojska (kaprojska) kislina heptanojska (heptojska) kislina oktanojska (kaprilna) kislina oksalna kislina malonska kislina piruvična kislina ...	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$...	O_3 , ClO_2
N-nitrozamini	N-nitrosodimetilamin ...	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$...	Cl_2

se nadaljuje ...

... nadaljevanje Preglednice 5

Anorganski DBP			
oksihalidi	klorat	ClO_3^-	ClO_2
	klorit	ClO_2^-	
anioni šibkih kislin	bromat	BrO_3^-	O_3
	nitrit	NO_2^-	UV ⁴
Ostanki dezinfekcijskih sredstev (prebitek, rezidual)			
prosti klor	hipoklorova / klorova (I) kislina	HOCl	Cl_2
	hipokloritni ion	OCl^-	
kloramini	monokloramin	NH_2Cl	CA
	dikloramin	NHCl_2	
	trikloramin	NCl_3	
klorov dioksid	klorov dioksid	ClO_2	ClO_2

Za praktično uporabo je določanje posamezne vrste DBP zamudno in neekonomično. Halogenirane DBP je sicer možno določiti z uporabo plinske ali tekočinske kromatografije (LC/GC). Le-ti se povečini dobro adsorbirajo na aktivno oglje. To lastnost lahko izkoristimo za spremljanje t.i. organsko vezanih halogenov, sposobnih adsorpcije (adsorblijivih organohalogenov) oz. AOX (angl. *absorbable organic halides*). Zaradi lastnosti analitske metode, ki pri pripravi vzorca temelji na adsorpciji, tehnično gledano AOX hkrati izraža vse določljive oz. celotne organohalogene TOX (angl. *total organic halides*) kot skupni parameter, ki pa podrobnejše sestave ne podaja. Sodobnejše metode omogočajo tudi določevanje specifičnih AOX (kloriranih, bromiranih ali jodiranih, ne pa tudi fluoriranih). Običajno se AOX izražajo kot koncentracija kloridov, določenih z mikrokolorimetrično titracijo. V klorirani vodi posamezni izmerjeni DBP prispevajo le 40–70 % vseh AOX, medtem ko je pri uporabi CA ta delež < 20 % [60].

Pomemben DBP predstavlja t.i. biorazgradljivi raztopljeni organski ogljik – BDOC (angl. *biodegradable dissolved organic carbon*). Mehanizmi oksidacije, ki kompleksnejše polimerne, ciklične in aromatske molekule oz. funkcionalne skupine v NOM oz. HA z molekulsko maso 10.000 Da in več, ki niso biorazgradljive oz. jih mikroorganizmi ne morejo asimilirati, razgrajujejo na preprostejše molekule z molekulsko maso < 300 Da, ki vsebujejo predvsem karbonilne ($\text{C}=\text{O}$) in karboksilne ($\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) funkcionalne skupine, ki pa jih mikroorganizmi lahko asimilirajo – postanejo biorazgradljive [10, 134, 135]. To lahko omogoča nezaželeno razrast mikroorganizmov v distribucijskih sistemih pitne vode in pojav biofilma. Pojav BDOC je lahko posledica uporabe kateregakoli oksidanta, nastaja tudi pri uporabi ClO_2 , zaradi posebej močnega oksidacijskega potenciala pa je izrazit predvsem pri uporabi ozona [60]. Pri razmerjih doze O_3 in koncentracije DOC od 1:1 do 3:1, je naraščanje nizkomolekularnih, hidrofilnih frakcij sorazmerno z dozo O_3 , kar lahko v nekaterih primerih poveča koncentracije BDOC tudi za več kot 50 % [134].

⁴ Pri uporabi srednjetačnih (polikromatskih) UV svetil [2, 150].

2.4.2. *DBP v bazenski vodi*

V bazenski vodi lahko najdemo vse DBP, ki so značilni za pitno vodo in jih naštevamo v preglednici 5, saj v praktično vseh virih polnilne vode najdemo NOM, prav tako pa za pripravo in čiščenje polnilne in bazenske vode uporabljamo enotne postopke, ki so identični ali zelo podobni postopkom priprave pitne vode. Še posebej je pri pripravi bazenske vode pomembna njena mikrobiološka ustreznost. Le-ta narekuje uporabo tehnologij in dezinfekcijskih sredstev, ki preprečujejo akutne okužbe kopalcev. V svoji študiji Drev in sod. [127] poudarjajo pomene izbire ustreznih kombinacij enotnih postopkov priprave in dezinfekcije bazenske vode, saj le ustrezna kombinacija le-teh zagotavlja tako fizikalno-kemijsko kot mikrobiološko skladnost, ob tem pa minimizira problematiko pojava DBP.

Velja, da je dezinfekcija s klorom še vedno najbolj razširjena oblika dezinfekcije bazenske vode, v Sloveniji ter marsikateri drugi državi pa tudi predpisana oz. se priporoča po smernicah Svetovne zdravstvene organizacije [127]. V primerjavi s pitno vodo je, zaradi vnosa TOC s strani kopalcev, v bazenski vodi poraba oksidantov za doseganje istega oksidacijskega ali dezinfekcijskega učinka večja, kar se odraža tudi v višjih koncentracijah DBP. Vnos kopalcev predstavlja tudi bistveno večje koncentracije reduciranih oblik dušika (preglednica 4), kot je to običajno za vire pitne vode, zato so, poleg sicer najpogostejše obravnavanih THM in HAA, v bazenski vodi zelo pomembni DBP z dušikovimi spojinami.

Parameter, ki posredno opisuje količino kloriranih organskih spojin v bazenski vodi je t.i. vezani klor. V primeru, da se omejimo na slovensko zakonodajo in veljavni Pravilnik o minimalnih zahtevah, ki jih morajo izpolnjevati kopališča in kopalna voda v bazenih [65], koncentracija vezanega klora ne sme presegati $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, pri čemer je parameter kvantitativen in ne opisuje sestave tega parametra. Za uporabo v povezavi z bazensko vodo, množico različnih kloriranih ogljikovodikov z nizkimi koncentracijami opisujemo tudi s parametrom AOX, ki ravno tako kvantitativno opredeljuje množino teh spojin, nič pa ne pove o njihovi sestavi [19] in ni reguliran [65].

Pri reakcijah amonijaka in sečnine nastajajo kloramini. Pri $\text{pH} > 7$ so prisotni pretežno kot monokloramini (NH_2Cl), pri pH pribl. 4–7 tudi kot dikloramini (NHCl_2), pri $\text{pH} < 4$ pa nastajajo trikloramini (NCl_3). Gre za relativno dobro hlapne snovi, ki sicer ne izkazujejo toksičnih učinkov, so pa glavni povzročitelji tipičnega »vonja po bazenih«, pekočih in srbečih oči ter nosne sluznice, draženja dihal in dermatitisa pri uporabnikih bazena, še posebej pri astmatikih in obiskovalcih bazenov z alergijami [19, 21, 22, 136, 137].

Ostali pomembnejši hlapni klorirani ogljikovodiki, ki so dokazano zdravju škodljivi, so še cianogenkloridi (CNCl), dikloroacetonitrili (CNCHCl₂), diklorometilamin (CH₃NCl₂) idr. Potencialno še posebej škodljivi so NDMA in MX (mutagen X) [22, 126, 136, 138, 139], čeprav so prisotni v bistveno nižjih koncentracijah in jih je v vodi marsikdaj težko analitsko določevati. Raziskava, ki so jo opravili Kim in sod. [64], je primerjala nastanek kloroforma, bromodiklorometana, kloralhidrata, dikloroacetonitrila in 1,1,1-tri-kloropropanona pri pH = 7 in dodajanju 6 mg L⁻¹ celotnega klora (vezanega in rezidualnega) ter reakcijah z najpogostejše prisotnimi organskimi predhodniki (prekursorji) DBP v bazenski vodi, ki so človeškega izvora: lasmi, kožo, slino, urinom, kozmetičnimi sredstvi in mešanico naštetega. Rezultati so pokazali, da med DBP prevladujejo kloroform, kloralhidrat in bromodiklorometan.

Med snovmi, iz katerih našteti stranski produkti nastajajo, so najpomembnejši slina, urin in koža, kar kaže na pomemben in nezanemarljiv vpliv kopalcev na nastanek DBP. Koncentracije stranskih produktov so višje v bazenski vodi iz površinske vode, kar je pričakovano glede na višjo vsebnost naravno prisotnih organskih snovi kot v podtalnici.

Več raziskav, med njimi [19, 22, 23, 25, 125, 136, 137, 140–144], se je osredotočalo na način vnosa hlapnih organskih kloriranih spojin, še posebej THM in HAA, v telesa uporabnikov bazenov. Za THM velja, da vdihavanje hlapnih spojin izkazuje največji delež vnosa (> 50 %), sledi vpijanje preko kože (pribl. 30–40 %), najmanjši delež vnosa pa predstavlja zaužitje vode (preostalo, predvsem pri otrocih). Poleg teh, na zdravju škodljive učinke za ljudi vplivajo tudi subjektivni dejavniki: telesna masa, površina kože, pogostost in trajanje obiskov bazenov, specifične lastnosti kloriranih organskih spojin (hlapnost, sposobnost prehajanja skozi kožo) idr.

Verjetnost obolevanja za rakom se zaradi izpostavljenosti THM povečuje pri:

- Izpostavljenosti kloroformu (CHCl₃);
- Daljšem trajanje izpostavljenosti, kjer je zaradi narave dela najbolj izpostavljeno osebje, ki se zadržuje na bazenu, npr. reševalci iz vode, plavalni učitelji, vzdrževalci idr., sami obiskovalci bazena pa so pri tem manj izpostavljeni;
- Plavalcih (tako otrocih in odraslih), saj zaradi plavanja (intenzivnega mešanja in škropljenja vode), povečujejo izhlapevanje THM v primerjavi z neplavalci;
- Vdihavanju hlapnih DBP/THM, pri čem so koncentracije THM v krvi v dobri korelaciji s koncentracijami THM v zraku in slabši korelaciji s koncentracijami THM v vodi. Kar 98,5 % tveganja za obolevanje za rakom v povezavi z izpostavljenostjo THM na bazenih se pripisuje vdihavanju THM. Ustrezno prezračevanje notranjih bazenov je med ključnimi spremenljivkami, ki znižujejo izpostavljenost kopalcev in predvsem osebja.

2.4.3. *DBP s Cl₂*

Dezinfekcijska sredstva reagirajo z organskimi molekulami (DOC) s substitucijskimi in oksidacijskimi mehanizmi. Te organske molekule so lahko naravnega (NOM) ali sintetičnega izvora (SOC). Še posebej reaktivni so aromatski obroči z amino (R_1-NH_2 , R_2-NH , R_3-N) in hidroksi ($-OH$) funkcionalnimi skupinami, hidrofobne in kisle frakcije NOM. Pri uporabi klora takšne reakcije v končni fazi privedejo do nastanka halogeniranih alifatskih molekul z 1–3 molekulami C, halogeniranih kislin, aldehydov in ketonov [60, 135, 145].

V primerih, ko se pred primarno in rezidualno (sekundarno) dezinfekcijo s klorom uporabljajo drugi enotni postopki priprave in čiščenja vode, le-ti lahko vplivajo na strukturo DOC. Koagulacija, flokulacija, oksidacija in/ali dezinfekcija z alternativnimi dezinfekcijskimi sredstvi (ClO_2 , O_3 , UV, ...) lahko npr. vplivajo na pretvorbe DOC iz višjemolekularnih, bolj hidrofobnih frakcij v nižjemolekularne, bolj hidrofilne, kisle frakcije. Takšen primer je lahko tudi uporaba ozona, UV svetlobe ali AOP, ki tvorijo $HO\bullet$, ki je najmočnejši od vseh oksidantov in povzroča opisano pretvorbo. V primeru naknadne – rezidualne (sekundarne) dezinfekcije s klorom je lahko poraba le-tega zaradi takšnih pretvorb večja in zato lahko prihaja do povečanega tvorjenja kloriranih DBP, kot npr. THM in HAA [2, 60]. Zaradi zaostrovanja predpisov glede DBP in vedno večje razširjenosti alternativnih dezinfekcijskih sredstev (namesto klora) ter njihovih kombinacij, kar je relativno nov pristop, je potrebno mehanizme nastanka DBP še naprej raziskovati in upoštevati v smislu tveganja vplivov na zdravje uporabnikov.

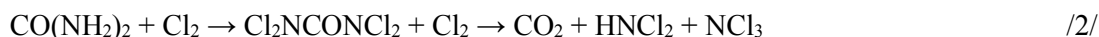
Hitrosti nastanka DBP se razlikujejo glede na posamezne vrste le-teh. Raziskave, ki so se ukvarjale s kinetiko nastanka DBP so pokazale, da npr. nastanek THM poteka v dveh fazah: (i) začetna, takojšnja reakcija organskih molekul s klorom, ki predstavlja večji delež vseh nastalih THM; (ii) počasen nastanek v distribucijskem cevovodu zaradi sekundarne dezinfekcije. Zato koncentracije THM, v splošnem pa tudi ostalih DBP, v pitni vodi (distribucijskem sistemu) naraščajo s hidravličnim zadrževalnim časom, če je prisoten prebitok klora, če so prisotne organske snovi, ki še niso oksidirale, to pa poteka vse dokler voda ni porabljena. Nekateri DBP z dušikom (npr. HAN, NDMA, CNX) se sčasoma razgrajujejo v prisotnosti prebitnih koncentracij klora, njihova koncentracija v pitni vodi pa je v ravnotežju z razgrajenimi in novonastalimi spojinami [60].

V bazenski vodi je nastanek THM ter vseh AOX (TOX) navzven videti počasnejši, izrazit porast koncentracij se pojavi šele 24–48 h po stiku klora z organskimi snovmi. K temu dejstvu bolj kot mehanizem in kinetika samega nastanka DBP prispeva dejstvo, da je število potrebnih hidravličnih ciklov za doseganje želenih koncentracij klora relativno veliko, saj se klorira le del vode v obtoku, ta pa potrebuje daljši čas, da se po relativno veliki prostornini bazena enakomerno razporedi in premeša ter s tem vzpostavi relativno homogeno koncentracijo [126]. Upoštevati je potrebno, da se snovi (tudi DBP) v bazenskih sistemih koncentrirajo, saj je dotok polnilne (sveže, neobremenjene) vode običajno zelo majhen v glede na prostornino in hidravlični zadrževalni čas vode v sistemu, vnos onesnažil s strani kopalcev pulzen, vendar stalen (v času obratovanja bazena), doziranje dezinfekcijskih sredstev ter s tem nastanek DBP pa praktično stalni.

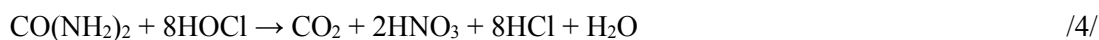
Za bazensko vodo so poleg THM in HAA zelo pomembni tudi DBP z dušikom, predvsem kloramini. nastajajo pri reakcijah sečnine oz. amonijaka s klorom. Mehanizem pretvorbe amonijaka v monokloramin je ponazorjen z reakcijo /1/:



V povezavi s kloramini najpogosteje uporabljamo zvezo »vezani klor« [136]. Mehanizmi pretvorb sečnine v kloramine in nadalje mineralizacija do dušika oz. nitratov in ogljikove kisline niso natančno poznani oz. dokumentirani, so pa močno odvisni od pH vrednosti vode, koncentracije prostega klora in kontaktnega časa, ki mora biti relativno dolg (24 h in več). Če je na voljo dovolj klora in je kontaktni čas s sečnino oz. kloramini dovolj dolg (nekaj deset ur), lahko poteče popolna mineralizacija v anorganske oblike dušika. Pri oksidaciji sečnine pri pH vrednostih $4,5 \pm 1,0$ ter dozi klora 5 mol Cl_2 na mol sečnine, poteče popolna oksidacija organskega ogljika v CO_2 , nastajajo pa ekvivalentne količine di- in tri-kloraminov, kot je simbolno ponazorjeno z reakcijo /2/ (enačba ni urejena, saj stehiometrija reakcije ni vedno determinirana) [21]:



V nevtralnem področju pH (pribl. 7,5), mineralizacija sečnine v CO_2 , nitrate in dušik poteče pri razmerju med 3 in 8 mol Cl_2 na mol sečnine, kot je ponazorjeno z reakcijama /3/ in /4/:



Težavo predstavlja dejstvo, da je za mineralizacijo sečnine potreben daljši čas, v katerem ob obratovanju bazena prihaja do vedno novega vnosa sečnine v vodo in se reakcija ne zaključí.

Večina problematičnih DBP, kot je navedeno v preglednici 5, nastaja pri uporabi klora oz. spadajo v skupino halogeniranih DBP, kar je posledica dejstva, da so klor in kloramini globalno najpogostejše uporabljena dezinfekcijska sredstva [60]. Kljub temu kloru ne smemo neupravičeno pripisovati zgolj slabih lastnosti. Navkljub tvorjenju DBP uporaba le-tega marsikdaj odtehta potencialna tveganja zaradi nastanka DBP oz. je potencialno akutno tveganje za pojav hidričnih bolezni bistveno večje, če klora ne bi uporabili. Kloriranje je zato v mnogih primerih upravičeno in zanesljivo zaradi [7, 60]:

- Širokega spektra učinkovanja na zelo različne vrste patogenih mikroorganizmov (razen cist in oocist parazitov ter endospor) – klor je relativno neselektiven;
- Primernosti za uporabo kot primarnega in sekundarnega (rezidualnega) dezinfekcijskega sredstva – klor je večnamenski;
- Dolgotrajnega dezinfekcijskega učinka prebitka (reziduala), ki ohranja mikrobiološko ustreznost vode skozi distribucijski sistem tudi več dni – klor je relativno trajno in obstojno dezinfekcijsko sredstvo z merljivim prebitkom in rezidualnim učinkom (kar je med dezinfekcijskimi sredstvi prej redkost kot splošno razširjena lastnost);
- Zaradi razširjenosti in dolgoletne uporabe je tehnika za njegovo uporabo relativno široko dostopna – klor je relativno dobro preizkušen in v splošnem relativno ekonomičen.

2.4.4. DBP s ClO_2

Uporaba klorovega dioksida ne povzroča nastanka halogeniranih DBP, kot dokazano zdravstveno sporna DBP nastopata le anorganska klorit in klorat. Pazljivost glede možnosti tvorjenja THM in HAA ni odveč v nekaterih primerih, ko je elementarni klor prisoten kot stranski produkt generiranja ClO_2 ali pa se Cl_2 uporablja za rezidualno dezinfekcijo, kar lahko vodi do nastanka halogeniranih DBP [7, 60, 146]. Drugi organski DBP so zelo podobni kot pri ozoniranju (BDOC, aldehidi, karboksilne kisline itd.), vendar nastajajo v nižjih koncentracijah [3]. ClO_2 ima tudi sicer lastnosti zelo dobrega dezinfekcijskega sredstva s širokim spektrom delovanja.

Njegovo bolj splošno razširjenost in uporabo pa zavirajo relativno visoki stroški tehnologije (še posebej v primerjavi s klorom) ter krajši razpolovni čas, kar zmanjšuje njegovo uporabnost kot sekundarnega (rezidualnega) dezinfekcijskega sredstva za pitno vodo [3, 7, 147]. Poleg navedenega, hlapnost ClO_2 in potreba po rezidualni dezinfekciji s klorom (ki lahko reagira z oksidiranimi organskimi predhodniki ter tvori halogenirane DBP) [139, 148, 149] prispeva k razlogom, da kot dezinfekcijsko sredstvo, čeprav zelo učinkovito, ni pogosteje uporabljeno za bazensko vodo.

2.4.5. DBP pri uporabi UV svetlobe

UV dezinfekcija pri običajnih dozah za dezinfekcijo pitne vode (40 mJ cm^{-2}) praktično ne tvori pomembnih DBP. Izjemoma se lahko pojavijo sledovi nitrita (NO_2^-) v vodi, ki vsebuje nitrat (NO_3^-). Slednji dobro absorbira UV svetlobo pri $\lambda < 240 \text{ nm}$, ki je značilna za uporabo srednjetačnih (polikromatskih) UV svetil [150]. Nizkotlačna (monokromatska) UV svetila izsevajo fotone le pri $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ v UV-C spektru, zato zanje ta pojav ni značilen. Ostali produkti fotolitske razgradnje z UV svetlobo pri dezinfekciji pitne vode z dozami 40 mJ cm^{-2} se na podlagi sedaj do razpoložljivih informacij ter znanja uvrščajo med nepomembne [7, 60, 150].

Pri bistveno večjih UV dozah (reda velikosti 1000 mJ cm^{-2} in več), ki so značilne za fotolitske procese in napredno oksidacijo z UV svetlobo, obsevanje z UV svetlobo lahko povzroči fotolitske reakcije z $\text{HO}\cdot$ radikali (značilne za AOP), ki reagirajo s prisotnimi NOM ter jih razgrajujejo v nižjemolekularne frakcije. V primeru naknadne dezinfekcije s klorom se lahko poraba le-tega v vodi poveča zaradi reaktivnosti predhodno fotooksidiranih NOM, ki se posledično lahko odrazi v povečanih koncentracijah DBP. Po raziskavi, ki so jo opravili Dotson in sod. [2], je obsevanje z nizkotlačnimi (monokromatskimi, $\lambda = 253,7 \text{ nm}$) UV sevali pri dozi 1000 mJ cm^{-2} povečalo porabo klora pri naknadni dezinfekciji za pribl. $0,35 \text{ mg L}^{-1}$, kar se je odrazilo v povečani produkciji THM ($< 4 \mu\text{g na mg DOC}$), vendar brez vpliva na nastanek TOX ali HAA. Obsevanje s srednjetačnimi (polikromatskimi) UV svetili pri isti UV dozi je porabo klora povečalo bistveno bolj (pribl. $0,75 \text{ mg L}^{-1}$), za več kot 25 % je narasla produkcija THM ($< 33 \mu\text{g na mg DOC}$), poleg tega pa so narasle tudi koncentracije HAA (20–100 %, odvisno od vrste).

Uporaba UV svetlobe za pripravo in čiščenje bazenske vode ni zgolj v funkciji dezinfekcije. Zelo pogosto se uporablja kot fotolitski postopek, saj UV svetloba učinkovito razgrajuje kloramine. Za ta namen se uporabljajo doze, večje od 60 mJ cm^{-2} , bolj pogoste pa so izvedbe s srednjetačnimi (polikromatskimi) UV svetili. Mehanizmi reakcij med fotoni UV svetlobe, kloramini in prisotnim prostim klorom vse do danes niso povsem poznani in pojasnjeni, očitno pa je, da te reakcije povzročajo nastanek drugih DBP, predvsem THM [148, 151]. Zaradi prisotnosti nitrata v bazenski vodi (zabeležene koncentracije pribl. $1\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$) ob prisotnosti fotonov UV pri $\lambda < 240 \text{ nm}$ svetlobe poteka redukcija nitrata v nitrit, pri čemer nastajajo tudi $\text{HO}\cdot$, kot prikazuje reakcija /5/. Ob stiku nitrita s klorom se le-ta ponovno oksidira v nitrat [148].



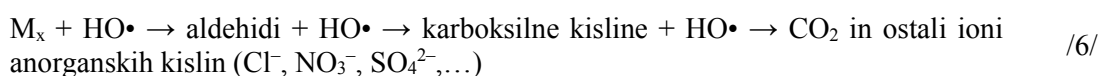
Reakcije nitrata in klora, katera sta v bazenski vodi običajno vedno prisotna v znatni količini, s polikromatsko UV svetlobo, še posebej pri $\lambda < 240 \text{ nm}$, vodijo k nastanku $\text{HO}\cdot$, kar je značilno za AOP. $\text{HO}\cdot$ lahko s prisotnimi organskimi snovmi tvori s klorom reaktivne frakcije, ki povečajo nastanek halogeniranih DBP. UV fotoliza sama ne prispeva DBP, vendar v bazenski vodi s kloramini, nitrati in prostim klorom v kombinaciji z organskimi snovmi lahko poveča formacijske potenciale drugih DBP (predvsem THM in HAA). Oksidacija, hidroksilacija in reakcije z dušikovimi spojinami ter ostalimi organskimi snovmi v bazenih pri odstranjevanju kloraminov zato lahko potekajo preko kompleksnih in nepoznanih mehanizmov, ki ob zmanjšanju koncentracij ene skupine DBP (kloraminov) lahko sproži povečanje koncentracij drugih (npr. THM, HAA) [148, 151]. Posebna pozornost, namenjena uporabi UV fotolize ali AOP v bazenski tehniki, je zato prav tako potrebna.

2.4.6. DBP pri reakcijah z ozonom in hidroksilnimi radikali

Ozon z organskimi spojinami tvori skoraj izključno nehalogenirane DBP, povečini aldehide in ketokislina (preglednica 5). Predvsem s tega stališča smatramo, da pri ozoniranju nastali organski DBP praktično nimajo pomembnih za zdravje škodljivih lastnosti. Izjeme predstavljajo primeri prisotnosti bromida (Br^-), s katerim O_3 proizvaja anorganski DBP bromat (BrO_3^-), ki je domnevno karcinogen (tveganje obolevanja za rakom 10^{-6} pri koncentraciji $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) ter hkrati edini DBP z O_3 , ki je reguliran z zakonodajo [31]. Zgornja mejna koncentracija bromata v pitni vodi je $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, določena tako s smernicami Svetovne zdravstvene organizacije [152] ter zakonodajo v EU, vključno s Slovenijo [31, 59] in v ZDA [14, 31, 69]. Pomembnejša organska DBP, ki izvirata zgolj iz uporabe O_3 , sta bromamin (NH_2Br , ki nastaja v prisotnosti bromida in amonijaka (NH_3)) ter bromoform (CHBr_3 , nastaja kot rezultat kombinacije bromove (I) kisline (HOBr), ki je v ravnotežju z hipobromitnim ionom (OBr^- , vmesna stopnja pri tvorjenju bromata) in NOM).

V kontekstu stranskih produktov dezinfekcije in oksidacije z ozonom le-tega obravnavamo skupaj s hidroksilnimi radikali ($\text{HO}\bullet$). Kot podrobneje pojasnjujemo v poglavju 3.2.7., pri pH v rahlo kislem, nevtralnem in alkalnem področju, torej pri pH, značilnem za pitno vodo ($\text{pH} = 6,5\text{--}8,5$) [59], niz verižnih reakcij pri razgradnji/razpadu ozona v vodnih raztopinah delno (pri $\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$) do pretežno (pri $\text{pH} 7,5\text{--}8,5$) vodi do nastanka $\text{HO}\bullet$. Slednjega primarno smatramo kot oksidant, zaradi oksidativnega učinka na celične membrane in strukture, značilnega za npr. klor in molekularni O_3 , pa ima tudi močan dezinfekcijski učinek, čeprav ga s tem namenom običajno ne uporabljamo.

Reakcije nekega organskega onesnažila M_x s $\text{HO}\bullet$ pri $\text{pH} \geq 6,5$ v splošnem sledijo vzorcu, ki ga prikazujemo z reakcijo /6/ [7]:



Do katere stopnje reakcije potečejo (reakcija /6/), je odvisno od pogojev oksidacije (koncentracij ciljnih reaktantov in ostalih snovi v vodi, koncentracij oz. doz oksidantov, fizikalno-kemijskih lastnosti vode itd.). Karboksilne kisline so najpogostejši produkt oksidacije s $\text{HO}\bullet$. Mineralizacijo nekaterih R (predvsem nizkomolekularnih NOM in SOC) je sicer možno doseči tudi stopnje, večje od 99% (merjeno kot TOC), če so pogoji oksidacije ustrezni – dovolj visoka doza $\text{HO}\bullet$ in dovolj dolg reakcijski čas [7].

Halogenirani DBP kot neposredna posledica reakcij s $\text{HO}\bullet$ so možni v primeru oksidacije nekaterih halogeniranih SOC kot npr. trikloroetena (C_2HCl_3), iz katerega nastanejo halogenirane očetne kisline (HAA) [7]. Podobno kot velja za ozon, prisotnost bromida v kombinaciji s $\text{HO}\bullet$ povzroča nastanek bromata. Pri tem pa $\text{HO}\bullet$ povzroči večje koncentracije BrO_3^- kot oksidacija z molekularnim O_3 . Naknadna dezinfekcija s klorom običajno povzroči večji nastanek halogeniranih DBP, če reakcije potekajo pretežno preko mehanizmov s $\text{HO}\bullet$ (pH v bolj alkalnem področju) kot v primeru oksidacije z molekularnim O_3 (nevtralno do kislo področje pH) [34, 72, 153, 154].

2.4.7. *Preprečevanje nastanka in odstranjevanje DBP*

THM in HAA je, kot tipične predstavnike DBP, po nastanku zelo težko oziroma praktično nemogoče odstranjevati, vsaj ne iz celotne prostornine vode. Vodo je sicer mogoče na mestu uporabe (po distribuciji) filtrirati na filtrih z aktivnim ogljem ali uporabiti membrane z reverzno osmozo, ki zadržijo tudi več kot 80 % teh DBP, vendar se pri uporabi teh metod pojavi problem sekundarnih, odpadnih tokov koncentriranega onesnažila v obliki izrabljenega aktivnega oglja kot trdnega odpadka ali koncentrata reverzne osmoze kot tekočega odpadka. Ta dva pristopa praktično zgolj spremenita »agregatno stanje« problema, za praktično uporabo pa sta občutno ekonomsko neupravičena z redkimi izjemami industrijskih aplikacij [7, 60, 72].

Ekonomsko in učinkovito reševanje problematike DBP je praktično možno le na naslednje načine [7, 60]:

- Ukrepi administrativne in aktivne zaščite vodnih virov pitne vode in bazenov pred organskim onesnaženjem, iz katerega se lahko tvorijo DBP – preprečevanje vstopa predhodnikov DBP v sistem (kar seveda običajno ni možno za NOM);
- Preprečevanje nastanka DBP z odstranjevanjem ali spreminjanje predhodnikov kot npr. NOM, HA ali SOC s kombinacijo enotnih fizikalnih, kemijskih ali bioloških načinov priprave in/ali čiščenja vode. Najpogosteje k tem prištevamo koagulacijo in flokulacijo z usedanjem in/ali flotacijo, filtracijo na zrnatih medijih (peščenih filtrih, filtrih z aktiviranimi katalitskimi polnili ipd.), ultrafiltracijo, adsorpcijo (najpogosteje na aktivno oglje) ter oksidacijo, pri kateri ozon običajno izkazuje najboljše tovrstne učinke [72]. V tem pogledu se tudi ostali postopki napredne oksidacije (AOP) že izkazujejo kot mogoča, učinkovita ter ekonomsko sprejemljiva alternativa;
- Uporaba alternativnega dezinfekcijskega sredstva ali kombinacije alternativnih dezinfekcijskih sredstev. Širše gledano je pogosta uporaba UV kot primarne dezinfekcije ali kombinacije UV in ClO_2 (slednji z rezidualnim učinkom) oz. Cl_2 v nižjih koncentracijah (ker je primarna dezinfekcija opravljena z UV svetlobo). Marsikje ultrafiltracija zaradi lastnosti izločanja praktično vseh koloidov in dela visokomolekularnih raztopljenih (predvsem organskih) snovi, kar vključuje praktično tudi vse mikroorganizme, kot postopek (fizičnega) odstranjevanja zamenjuje primarno dezinfekcijo. Uporaba alternativnih postopkov dezinfekcije pa mora vsebovati tudi večparametrsko oceno vplivov na spremembe fizikalno-kemijskih in mikrobioloških lastnosti vode, vključno z možnim nastankom drugih DBP.

Kadarkoli govorimo o alternativnih pristopih k dezinfekciji, je potrebno pozornost posvetiti dejstvu, da dezinfekcijsko sredstvo, ki hkrati izkazuje širok spekter učinkovanja na različne mikroorganizme pri različni fizikalno-kemijski sestavi vode, ne vpliva na organoleptične lastnosti vode, ne tvori DBP, še posebej nevarnih, škodljivih ali strupenih, je enostavno in varno pri rokovanju, je dobro in enostavno sledljivo z analitskimi postopki, z rezidualnim učinkom zagotavlja mikrobiološko stabilnost celotnega vodooskrbnega sistema brez kakršnegakoli negativnega učinka nanj in je povrh vsega še ekonomično... preprosto ne obstaja.

Izogibanje nastanku DBP z neuporabo preverjenih in učinkovitih dezinfekcijskih sredstev ni rešitev, saj lahko povzroči povečana tveganja zaradi posledičnega mikrobiološkega onesnaženja vode. Prav tako uporaba inovativnih, nepreverjenih sredstev lahko uporabnike izpostavi tveganju zaradi prisotnosti nekega kemičnega sredstva ter nepoznavanja mehanizmov tvorjenja DBP.

Nobeno od uveljavljenih ter preverjenih dezinfekcijskih sredstev ni popolno v smislu, da je hkrati učinkovito, ekonomično, enostavno za uporabo, nenevarno za upravljavca sistema in uporabnika ter ne predstavlja potencialnega tveganja tvorjenja DBP. Vendar pa za takšna sredstva zaradi dolgoletne uporabe poznamo prednosti in pomanjkljivosti, informacije o le-teh pa so povečini lahko dostopne in poznane širši strokovni javnosti, česar za nepreverjene rešitve ne moremo trditi. Posebna pozornost mora biti namenjena celostnemu poznavanju vira, sistema priprave in distribucije vode ter predvsem fizikalno-kemijskim in mikrobiološkim lastnostim slednje. Šele na podlagi navedenega je izbira dezinfekcijskega sredstva lahko utemeljena in optimalna.

2.4.8. *Mejne vrednosti DBP v pitni in bazenski vodi*

V primeru bazenske vode se veljavni predpisi v obliki pravilnikov in smernic pojavljajo pretežno kot nacionalna oz. regionalna zakonodaja. V Nemčij standarde za kakovost bazenske vode predpisuje standard DIN19643 [19, 130]. Slovenska zakonodaja [65] v veliki meri povzema nemške standarde. Pri nas veljavne vrednosti DBP v konvencionalnih bazenih povzemamo v preglednici 6.

Preglednica 6: Stranski produkti dezinfekcije v bazenih po trenutno veljavni slovenski zakonodaji [65].

Table 6: Disinfection by-products in swimming pools according to the Slovenian legislation [65].

Parameter	Mejna vrednost (mg L ⁻¹)
Prosti klor	0,3–0,6
Vezani klor	≤ 0,3
THM ⁵	0,050
Klorit ⁶	0,1
Ozon ⁷	0,05
Cianurna kislina ⁸	50

Različne države po svetu so problematiko DBP prepoznavale v različnih časovnih obdobjih in z različno hitrostjo, kar je zelo odvisno od uveljavljenih ter prevladujočih pristopov k načinom priprave in čiščenja vode, predvsem pitne. V ZDA npr. prevladuje rezidualna (sekundarna) dezinfekcija s klorom ali kloramini, zato so tam med prvimi pozornost posvečali problematiki halogeniranih DBP, predvsem THM in HAA [7, 14, 60]. Mejne vrednosti DBP v pitni vodi se razlikujejo tudi glede na način regulativne ureditve – ponekod so mejne vrednosti podane v obliki smernic (npr. priporočila Svetovne zdravstvene organizacije – WHO [152]), drugod pa v smislu pravilnikov oz. uredb kot najvišje dovoljene mejne vrednosti, kar je npr. značilno za EU in ZDA [14, 59]. Trenutno veljavne mejne vrednosti reguliranih DBP po posameznih izbranih državah so zbrane v preglednici 7.

⁵ Vsota triklorometana, tribromometana, bromodiklorometana in dibromoklorometana.

⁶ Če se pri pripravi vode uporablja ClO₂.

⁷ Če se pri pripravi vode uporablja O₃.

⁸ Če se pri pripravi vode uporabljajo kloroizocianurati.

Preglednica 7: Mejne vrednosti DBP v pitni vodi [14, 59, 60, 152].

Table 7: DBP regulatory and guideline values in drinking water [14, 59, 60, 152].

Država oz. organizacija	DBP	Mejna vrednost oz. smernica ($\mu\text{g L}^{-1}$)
EU in Slovenija	celotni THM	100
	bromat	10
ZDA – EPA	celotni THM	80
	HAA5 ⁹	60
	bromat	10
	klorit	1000
Kanada	celotni THM	100
	HHA5	80
	bromat	10
	klorat	1000
	klorit	1000
	<i>N</i> -nitrozodimetilamin	0,04
Avstralija	celotni THM	250
	monokloroocetna kislina	150
	dikloroocetna kislina	100
	trikloroocetna kislina	100
	trikloroacetaldehid	20
	cianogen klorid	80
	bromat	20
	klorit	800
	cianogen klorid	80
	<i>N</i> -nitrozodimetilamin	0,1
Japonska	celotni THM	100
	kloroform	60
	bromodiklorometan	30
	klorodibromometan	100
	bromoform	90
	bromat	10
	monokloroocetna kislina	20
	dikloroocetna kislina	40
	trikloroocetna kislina	200
	formaldehid	80
Svetovna zdravstvena organizacija - WHO	kloroform	300
	bromodiklorometan	60
	klorodibromometan	100
	bromoform	100
	monokloroocetna kislina	20
	dikloroocetna kislina	50
	trikloroocetna kislina	200
	bromat	10
	klorat	700
	klorit	700
	dikloroacetonitril	20
	dibromoacetonitril	70
	<i>N</i> -nitrozodimetilamin	0,1

⁹ Vsota koncentracij monokloroocetne, dikloroocetne, trikloroocetne, monobromoocetne in dibromoocetne kisline.

2.5 Čistilne naprave kot vir organskih snovi

Komunalne čistilne naprave (ČN) v obratovanju so večinoma prilagojene čiščenju relativno lahko biološko razgradljivega organskega onesnaženja in hranil (dušika, fosforja) ter ponekod vključujejo tudi dezinfekcijo odpadne vode. V smislu odstranjevanja mikroonesnažil so učinki čiščenja praktično zanemarljivi, saj konvencionalni fizikalno-kemijski in biološki postopki ne vključujejo mehanizmov, ki bi omogočili razgradnjo le-teh. Na ta način so izpusti iz ČN vir konstantnih emisij mikroonesnažil, ki tako vstopajo v procese kroženja vode in so v okolju podvrženi disperziji (redčenju), mešanju in (bio)akumulaciji. Škoda, ki se s tem povzroča ekosistemom v obliki strupenosti, je marsikje vidna v spremembah populacij (mikro)organizmov, vplivih na reprodukcijo in porušitvi predhodnega stanja le-teh. Razredčene mešanice mikroonesnažil prej ali slej pridejo v stik tudi z vodonosniki, ki jih uporabljamo kot vire pitne vode, od koder pa jih le stežka učinkovito in ekonomično odstranjujemo. Škodljivi učinki mikroonesnažil oz. v splošnem onesnaženja, ki ga obravnavamo v poglavju 2.2, so dolgoročni (kronični). Zaradi relativno kratkega obdobja spremljanja njihovih učinkov in nepoznavanja vseh mehanizmov vpliva na žive organizme, vseh nezaželenih lastnosti še ne poznamo. Hkrati narašča število raziskav na področju odstranjevanja mikroonesnažil iz odpadne vode ter uporaba oksidacije z ozonom in napredne oksidacije v polnem merilu, predvsem v razvitem delu sveta (npr. Švica, Nemčija, Francija, Italija) ter še posebej na sušnih oz. vododeficitarnih območjih (npr. Avstralija, Španija) in močno poseljenih območjih (npr. razviti deli jugovzhodne in vzhodne Azije). Ozon pri t.i. naprednem čiščenju zaenkrat izstopa zaradi svojih relativno ugodnih učinkov, tako v smislu odstranjevanja onesnažil, kot ekonomike procesa, s trendom izboljšanja v prihodnje [7, 29, 66, 72, 79, 102, 155, 156].

Industrijske ČN so običajno bolj prilagojene odstranjevanju specifičnih onesnažil, ki izvirajo iz procesov in so zato lahko tudi bolj učinkovite. Predvsem predstavljajo točkovne vire potencialnih emisij v relativno visokih koncentracijah, vendar v relativno majhnih količinah, zato so s stališča učinkovitosti odstranjevanja, ekonomike in nadzora bolj obvladljive, vseeno pa trdovratno onesnaženje zahteva visokotehnološke rešitve [90, 99, 108, 155]. Posebne vrste odpadne vode, ki predstavljajo možen točkovni vir onesnaženja s strupenimi snovmi, mikroonesnažili, težkimi kovinami in množico slabo razgradljivih organskih snovi, so deponijske izcedne vode [157, 158]. Podoben problem predstavljajo tudi bolnišnične odpadne vode, polne aktivnih farmacevtskih učinkovin [159–162]. ČN za tovrstne vode so še posebej zapletene in relativno drage.

Zaradi obsežne problematike, ki presega obsege te disertacije, na tem mestu ČN zgolj omenjamo kot eno izmed točk, kjer je že in bo v bodoče še posebej potrebno zagotoviti ustrezno čiščenje odpadne vode, blata in drugih ostankov. Izmed možnih tehnoloških rešitev je napredna oksidacija [29, 30, 66, 72, 79, 102, 157, 158] in (hidrodinamična) kavitacija (kot hibridni postopek) [83, 84, 90, 108, 120, 123, 163, 164], ki ju obravnavamo v nadaljevanju disertacije, izkazujeta visoke učinke in potencialne ter postajata z razvojem tehnike tudi ekonomsko izvedljivi in upravičljivi.

3 OKSIDACIJA Z OZONOM IN NAPREDNA OKSIDACIJA

3.1 Oksidacija in oksidanti v postopkih priprave in čiščenja vode

3.1.1. *Vloga oksidacije kot enotnega postopka priprave in čiščenja vode*

Fizikalno-kemijski in mikrobiološki parametri surove vode narekujejo izbiro enotnih postopkov priprave in čiščenja vode. Standardi kakovosti (zdravstvene ustreznosti) pripravljene pitne in bazenske vode so regulirani v obliki predpisov (direktiv, zakonskih in podzakonskih aktov, npr. Direktive EU o kakovosti pitne vode [59], ki je osnova za slovenski Pravilnik o pitni vodi, na področju bazenske vode pa Pravilnik o minimalnih higienskih zahtevah, ki jih morajo izpolnjevati kopališča in kopalna voda v bazenih [65]), standardov (npr. DIN, EN, ISO) in smernic (npr. nemških ATV, DVGW, ameriških EPA, smernic svetovne zdravstvene organizacije – WHO in drugih [63, 152, 165]). Navedeni in drugi predpisi, standardi ter smernice, glede na lastnosti surove vode, narekujejo izbiro enotnih postopkov priprave in čiščenja vode. Le-ti so le redko uporabljeni le kot samostojen postopek, pač pa se običajno tehnologije kombinirajo glede na vrsto (npr. suspendirane ali raztopljene snovi, anorganske ali organske snovi, mikroorganizmi – dezinfekcija) in količino (koncentracije) onesnažil v vodi, ki jih je določen postopek sposoben odstranjevati oz. čistiti. Pri pripravi pitne in bazenske vode najpogosteje uporabljamo kombinacije naslednjih konvencionalnih (uveljavljenih) enotnih postopkov [7, 166]:

- Koagulacija in flokulacija – kosmičenje suspendiranih snovi ter tudi dela raztopljenih organskih snovi ob dodatku kovinskih soli ali polimernih snovi. Po koagulaciji in flokulaciji se večji skupki (agregati) lažje odstranjujejo z drugimi postopki (npr. usedanjem, flotacijo, filtracijo);
- Usedanje, flotacija, centrifugiranje – fizikalna metoda ločevanja netopnih snovi iz vode, običajno se kombinira s koagulacijo in flokulacijo;
- Filtracija – odstranjevanje suspendiranih snovi na mediju, ki ločuje trdno in tekočo fazo do stopnje, ki je odvisna od poroznosti filtrov. Kot filterni medij za pripravo pitne in bazenske vode se najpogosteje uporablja kremenov pesek, lahko pa se uporabljajo tudi filtri z različnimi polimernimi tkaninami ali membranami;
- Membranski postopki – pri ultrafiltraciji gre za absolutno mehansko filtracijo, pri nanofiltraciji in reverzni osmozi (npr. v postopkih razsoljevanja) pa gre za odstranjevanje raztopljenih snovi;
- Adsorpcija – najpogosteje se kot adsorbent uporablja aktivno oglje, ki npr. veže raztopljena organska onesnažila, težke kovine ipd.;
- Ionska izmenjava – odstranjevanje raztopljenih snovi, npr. arzena, nitratov, mehčanje vode ipd.;
- Oksidacija in redukcija – redoks reakcije;
- Dezinfekcija – odstranjevanje (z usedanjem, flotacijo, filtracijo oz. membransko filtracijo) ali deaktivacija mikroorganizmov, običajno z oksidanti ali UV svetlobo, na mestu uporabe pa tudi s prekuhavanjem.

Med najboljše razpoložljive tehnologije – BAT (angl. *best available technologies*) prištevamo ultrafiltracijo, postopek, ki se za sodobno pripravo pitne in bazenske vode vse pogosteje uporablja. Njena bistvena prednost je praktično popolno odstranjevanje suspendiranih snovi, tudi mikroorganizmov (vključno z virusi), pri čemer ne nastajajo DBP. Vendar pa je tovrstni učinek zagotovljen le na iztoku iz membran (primarna dezinfekcija), zato je za zagotavljanje mikrobiološke ustreznosti pri distribuciji in uporabi običajno potrebno zagotoviti sekundarno dezinfekcijo z rezidualnim učinkom, ki pa je še vedno najpogosteje ena od oblik klora (tako pri pitni kot tudi bazenski vodi). V kategorijo BAT za pripravo in čiščenje pitne in bazenske vode lahko uvrstimo tudi napredno oksidacijo in oksidacijo z ozonom [7, 29, 34, 72, 127, 166].

Reakcije oksidacije in redukcije, t.i. redoks reakcije, v tehnologiji vode izkoriščamo za obdelavo organskih in anorganskih snovi, ki jih želimo spremeniti v neškodljive ali manj nezaželeni oblike. Osnovni cilji kemijske oksidacije pri pripravi in čiščenju pitne ter bazenske vode so najpogosteje [7, 35, 48, 72, 166]:

- Odstranjevanje obarvanosti, vonja in okusa (večinoma jih povzročajo NOM, Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S ipd.);
- Oksidacija vodikovega sulfida (H_2S), ki je strupena snov, v bolj nevtralne sulfate (SO_4^{2-}) ali žveplo (S);
- Izboljšanje učinkov drugih enotnih postopkov, kot npr. koagulacije, flokulacije, filtracije ipd.;
- Odstranjevanje nekaterih kovin, najbolj pogosto Fe in Mn (sicer topne kovinske spojine ali komplekse spremenimo v netopno obliko in nato izločimo z usedanjem, filtracijo ali kakšnim drugim fizikalnim postopkom);
- Dezinfekcija;
- Odstranjevanje organskega onesnaženja, kamor spadajo tako NOM kot predhodnice DBP ter SOC – mikroonesnažila.

V primeru, da so produkti oksidacije ter intermediati manj nezaželeni ali popolnoma izgubijo nezaželene lastnosti (npr. strupenost, vpliv na organoleptične lastnosti ipd.), smatramo postopek za učinkovit. Končni cilj oksidacije organskih onesnažil v vodi je sicer njihova mineralizacija, ki pa ne poteče vedno. V nekaterih primerih le-ta zahteva tako velike doze oksidantov in/ali tako dolge reakcijske čase, da takšni postopki niso tehnično in/ali ekonomsko upravičeni. Običajno, v odvisnosti od pogojev oksidacije, nastajajo vmesni in stranski produkti – intermediati ter končni produkti, ki so razgrajene organske snovi ter le nek manjši delež mineraliziranih snovi [7, 35, 72, 167].

Oksidacijo od večine drugih enotnih fizikalno-kemijskih postopkov priprave in čiščenja vode loči predvsem to, da so prevladujoči (primarni) produkti oksidacije spremenjene izhodiščne spojine (npr. popolna oksidacija organske snovi do mineralizacije) in ne koncentrirane izhodiščne spojine, kar je značilno npr. za postopke koagulacije, flokulacije, usedanja, flotacije, filtracije, membranskih postopkov, ionske izmenjave ipd., ki so lahko prisotne v vodi ali pa se pojavljajo kot stranski proizvodi, koncentracije oz. odpadki, ki jih je potrebno posebej obdelovati.

Sekundarni pojav oksidacije so lahko netopne oblike, oborine in gošče snovi, ki so se iz vode odstranile (npr. pri odstranjevanju Fe, Mn ter pri Fentonovem postopku, homogeni fotolizi s TiO_2 idr.), ki jih je potrebno obdelovati in lahko predstavljajo večjo težavo kot odstranjevanje izhodiščnih spojin. Primerjava vpliva oksidacije ter nekaterih ostalih enotnih postopkov na izhodiščno onesnažilo je predstavljena v preglednici 8.

Preglednica 8: Vpliv izbranih enotnih postopkov priprave in čiščenja vode na onesnažilo, ki ga želimo odstraniti;
X – pretežni vpliv, (X) – delni vpliv; povzeto po [7, 47, 48, 166].

Table 8: Effects of the selected unit water treatment processes on the target pollutant;
X – prevailing effect, (X) – partial effect; adopted from [7, 47, 48, 166].

Tehnologija	Postopki	Primarni vpliv na onesnažilo	
		Ločevanje in/ali koncentriranje	Razgradnja in/ali pretvorba
biološko čiščenje	aerobni in/ali anaerobni		X
	koagulacija/flokulacija	X	(X)
	usedanje	X	(X)
	plavljenje (flotacija)	X	
	filtracija	X	
	prepihovanje	X	
adsorpcija	aktivno oglje	X	
ionska izmenjava		X	
membranski postopki	ultrafiltracija	X	
	nanofiltracija	X	
	reverzna osmoza	X	
elektroliza		X	
ekstrakcija		X	
termični procesi	evaporacija,	X	
	katalitska mokra oksidacija (mokri sežig), superkritična oksidacija		X

3.1.2. Vrste oksidantov in oksidacijski potenciali

Običajni oksidanti, ki jih srečujemo pri pripravi in čiščenju vode, so anorganski: kisik (O_2), ozon (O_3), klor (Cl_2 ali v disociirani obliki kot hipokloritni ion OCl^-), klorov dioksid (ClO_2), vodikov peroksid (H_2O_2) in permanganat (MnO_4^-). V preglednici 9 naštevamo nekatere za pripravo vode najpogosteje uporabljene oksidante. Dobro oksidirajo anorganske snovi ter do neke mere tudi organske snovi (NOM), vendar imajo premajhen oksidacijski potencial, da bi se spopadli s celo kopico trdovratnih sintetičnih organskih snovi oz. mikroonesnažil. Poseben primer oksidacije je fotooksidacija oz. fotoliza oz. oksidacija z UV svetlobo, saj fotoni UV svetlobe ($\lambda = 200\text{--}400\text{ nm}$) lahko cepijo vezi v nenasičenih, cikličnih in (poli-)aromatskih organskih molekulah ter jih na ta način razgrajujejo.

Preglednica 9: Standardni oksidacijski potenciali izbranih oksidantov pri 25 °C [7, 30].

Table 9: Standard oxidation potentials of the selected oxidants at 25 °C [7, 30].

Oksidant	Simbol	Oksidacijski potencial (V)
fluor	F	3,03
hidroksilni radikal	$HO\bullet$	2,80
kisik – atomarni (radikal)	$O\bullet$	2,42
ozon	O_3	2,07
vodikov peroksid	H_2O_2	1,78
(hidro)peroksilni radikal	$HO_2\bullet$	1,70
permanganat	MnO_4^-	1,68
hipobromova kislina (bromova (I) kislina)	$HOBr$	1,59
klorov dioksid	ClO_2	1,57
hipoklorova kislina (klorova (I) kislina)	$HOCl$	1,49
klor – vodna raztopina	$Cl_{2(aq)}$	1,36
kisik – vodna raztopina	$O_{2(aq)}$	1,27

Fluor je sicer najmočnejši oksidant, vendar se zaradi potencialnih vplivov na zdravje uporabnikov (fluorid v pitni vodi je omejen na $1,5\text{ mg L}^{-1}$ [152, 168–170] in ga je potrebno odstranjevati pri višjih koncentracijah), nevarnosti pri poklicni izpostavljenosti (F je zelo strupen, močno oksidativen in hlapen), redkih primerov uporabe ter posledične neekonomičnosti, za namene oksidacije praktično ne uporablja. Več močnih oksidantov uvrščamo med t.i. proste radikale. Hidroksilni radikal ($HO\bullet$) je za fluorom najmočnejši oksidant (preglednica 9) [30]. Zato je $HO\bullet$ najmočnejši oksidant, ki ga je v tehničnem smislu mogoče uporabiti. $HO\bullet$ kot samostojna spojina sicer ne obstaja, vedno ga je, enako kot ozon, potrebno proizvesti *in-situ*. Atomarni kisik se v vodnih raztopinah pojavlja v nizu verižnih reakcij razpada ozona v vodnih raztopinah, ki vodijo tudi do nastanka $HO\bullet$ [120, 171]. Ozon lahko torej smatramo kot najmočnejši »samostojen« oksidant ter tudi vir nastanka močnih oksidantov v obliki prostih radikalov.

3.1.3. Hidroksilni radikal – HO•

Oksidacijskim postopkom, ki potekajo s hidroksilnimi radikali, pravimo napredna oksidacija – AOP (angl. *advanced oxidation processes*). Hidroksilni radikal je visoko reaktiven in zato neobstoje – vedno ga je potrebno proizvajati *in-situ* (na mestu uporabe). Je reaktivni elektrofil – sprejema elektrone, te pa dobi od molekule, ki jo oksidira. Organske molekule so "bogate" z elektroni, zato hitro reagirajo s hidroksilnim radikalom. Konstante reakcij HO• z večino organskih onesnažil so velikostnega reda med 10^6 – 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹ [80], kar za 3 do 4 rede velikosti presega konstante (hitrosti) reakcij istih onesnažil s katerikoli drugim oksidantom. Slikovita je npr. primerjava med konstantami reakcij nekaterih organskih onesnažil z O₃ in HO•, podanih v preglednici 10, ki potrjujejo prej napisano [30].

Preglednica 10: Primerjava konstant reakcij II. reda pri oksidaciji izbranih organskih onesnažil z O₃ in HO• [30].

Table 10: Comparison of the II. order reaction rate constants of the selected organic pollutants for oxidation with O₃ and HO• [30].

Organsko onesnažilo	Konstanta reakcije II. reda (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	
	O ₃	HO•
benzen	2	$7,8 \cdot 10^9$
toluen	14	$7,8 \cdot 10^9$
klorobenzen	0,75	$4 \cdot 10^9$
trikloroetilen	17	$4 \cdot 10^9$
tetrakloroetilen	< 0,1	$1,7 \cdot 10^9$
<i>n</i> -butanol	0,6	$4,6 \cdot 10^9$
<i>t</i> -butanol	0,03	$0,4 \cdot 10^9$

Nastanek HO• zaradi homolitske cepitve H₂O lahko povzroči npr. povišana temperatura kot je značilno za mokro, superkritično in katalitsko oksidacijo. Vendar takšen način priprave zaradi ogromne količine potrebne energije (toplote) ni primeren za pripravo in čiščenje večjih prostornin oz. pretokov vode.

Za širšo uporabo AOP v postopkih priprave in čiščenja vode se uporabljajo medsebojne kombinacije močnih oksidantov (najpogostejše O₃ in H₂O₂), kombinacije drugih aktiviranih oksidantov (npr. Fe²⁺ in H₂O₂ – Fentonov postopek) ter kombinacije naštetih z UV svetlobo, fotokataliza (npr. TiO₂ + UV, foto-Fentonov postopek). Pri tem velja, da nastanek HO• ni povezan s povišanjem temperature ali tlaka, ki vodi do termičnega razpada molekul H₂O, pač pa se le-ti tvorijo pri tlakih in temperaturah, blizu standardnim pogojem okolice (temperatura 298,15 K oz. 25 °C, absolutni tlak 1 bar = 10⁵ Pa, po IUPAC).

HO• sprožijo niz velikega števila relativno enostavnih reakcij, ki pa v kemijskem smislu tvorijo kompleksen sistem, saj je možnih reakcij in transformacijskih mehanizmov mnogo. Zato je pri AOP relativno težko napovedati produkte oksidacije in njihova količinska razmerja.

3.2 Ozon

3.2.1. *Kratka zgodovina uporabe ozona za pripravo in čiščenje vode*

Ozon se v troposferi (pri tleh) pojavlja kot posledica naravnih procesov pri bliskanju (strelah) ob nevihtah, ko pri razelektritvi le-ta nastaja iz kisika. Ta vonj je bil zaznan in opisan že v antičnih časih. Najverjetneje je novem veku ozon prvi opisal nizozemski znanstvenik Martinus van Marum (1750–1837), ko je leta 1785 zaznal značilen »vonj po elektriki« med eksperimenti z razelektritvijo statične elektrike v kisiku, čeprav tega vonja ni pripisal tedaj neznani snovi [29]. Christian Friderik Schönbein (1799–1868) velja za odkritelja ozona kot molekule kisika s tremi atomi (O_3).

Pri eksperimentalnem delu – elektrolizi razredčene žveplove (IV) kisline (H_2SO_4), je 1839 na anodi zaznal značilen vonj ozona, ki ga je prepoznal kot novo kemijsko spojino ter mu dal ime. Poimenovanje izhaja iz grške besede »ózein«, kar dobesedno pomeni »smrdljiv«. Prepoznal je njegovo visoko reaktivnost in ga po tej lastnosti ločil od kisika, kot je zapisal v pismu Michaelu Faradayu: »*We can no longer doubt the fact that oxygen exists in two different states, an active and an inactive one, in the ozonic and normal state*«. Schönbein je v letih do 1845 poročal o močnih oksidacijskih lastnostih ozona, podobnih kloru. Preizkušal je sposobnosti O_3 za razbarvanje in na miših testiral njegovo strupenost pri vdihavanju. Leta 1857 je Werner von Siemens izumil t.i. »ozonsko cev« – cev z elektrodo, v kateri poteka obročna razelektritev in iz toka zraka oz. kisika skozi cev nastaja določena koncentracija ozona. Odkritje je omogočilo razvoj industrijskih aplikacij ozona. Ta princip se še danes najpogosteje uporablja v generatorjih ozona pri pripravi in čiščenju vode. Švicarski kemik Jacques–Louis Soret je leta 1865 na podlagi eksperimentalnega dela zaključil, da je ozon alotropna oblika kisika z molekulsko formulo O_3 [29, 72].

Prvi patent povezan z industrijsko rabo ozona za beljenje tekstilnih vlaken, tkanin, preje in sukancev iz lanu, bombaža in ostalih rastlinskih vlaken, sega v leto 1868 v Anglijo. Raziskave z ozonom so razkrile široke možnosti njegove uporabe: dezinfekcija pitne (1886) in odpadne vode, uničevanje mikroorganizmov (1873), umetno staranje žganih pijač (1890), konzerviranje hrane (1909), izboljševanje prezračevanja v stavbah (1912) itd. Leta 1893 so v nizozemskem mestu Oudshoorn ozon prvič uporabili za dezinfekcijo pitne vode (površinski vodni vir, boj proti epidemijam tifusa in kolere). Zaradi prepoznavanja dobrih učinkov in razvoja tehnike so kmalu sledile naprave za pripravo pitne vode v Parizu (Francija, 1898, $Q = 12.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$), Wiesbadnu (Nemčija, 1901, $Q = 6.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) ter z večjo kapaciteto ponovno v Parizu (Francija, 1909, $Q = 90.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) in St. Peterburgu (Rusija, 1910, $Q = 47.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$). Do leta 1915 je tako obratovalo že okrog 50 naprav za pripravo in čiščenje pitne vode z ozonom [29, 72].

V desetletjih od 1920 do pribl. 1960 oz. 1970 je ozon marsikje izpodrinila uporaba klora, predvsem zaradi bistveno nižje cene le-tega ter enostavnejše opreme za doziranje glede na tedanje stanje tehnike. Velike količine razpoložljivega klora so bile posledice industrijske sinteze NaOH, kjer je nastajal kot odpadni produkt, pri tem da ga je bilo možno uskladiščiti in prepeljati na mesto uporabe, česar ni možno pri uporabi ozona – le-ta se še vedno proizvaja izključno *in-situ*.

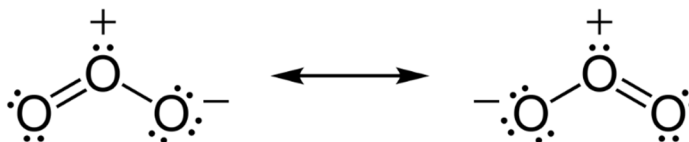
Ozon je ponovno začel pridobivati na veljavi po l. 1960 zaradi odkritja halogeniranih DBP, ki nastajajo pri kloriranju ter neučinkovitosti klora pri dezinfekciji parazitov, predvsem cist *Giardia* ter oocist *Cryptosporidium*, proti katerim je O₃ bistveno bolj učinkovit. Hkrati se je ozoniranje kot tehnologija oz. enotni postopek premaknilo od zadnje stopnje priprave (dezinfekcija) proti začetnim stopnjam priprave pitne vode, saj so bili ugotovljeni njegovi pozitivni učinki na oksidacijo Fe in Mn, koagulacijo, flokulacijo, usedanje ter flotacijo (v tem primeru postopku pravimo pred-ozoniranje), izboljševanje organoleptičnih lastnosti (razbarvanje, odstranjevanje vonja in okusa), izboljševanje učinkov filtracije (v tem primeru postopku pravimo vmesno ozoniranje) ter odstranjevanje predhodnic DBP in mikroonesnažil. Nadalje, kombinacije ozoniranja in biološke filtracije so zelo učinkovite pri odstranjevanju prevelikih koncentracij DOC.

Z uveljavljanjem zakonodaje (poglavje 2.4.8., preglednica 7 in [14, 172]), ki v pitni vodi regulira tudi koncentracije spojin, na katere ozon posredno in neposredno vpliva v smislu izboljšanja parametra, le-ta v zadnjih desetletjih v svetovnem merilu postaja ena izmed t.i. najboljših razpoložljivih tehnologij – BAT (angl. *best available technologies*) [7, 29, 72].

Zaradi pozitivnih učinkov ozoniranja na biološko razgradljivost komunalne in industrijske odpadne vode, odstranjevanje mikroonesnažil ter zmanjševanje ostankov čiščenja (blata), ta tehnologija vedno bolj pridobiva na veljavi tudi na področju čiščenja odpadne vode. Enako velja za kombinacijo bioloških in fizikalno-kemijskih procesov priprave in čiščenja odpadne vode za namene ponovne uporabe (angl. *water re-use*), predvsem v sušnih predelih sveta [29, 155, 156, 173].

3.2.2. Fizikalne lastnosti ozona

Molekulo ozona sestavljajo 3 atomi kisika (slika 4). Centralni atom O ima nevezan elektronski par, s stranskima atomoma pa tvori resonančni hibrid (z enim stranskim atomom je izmenično povezan z enojno, z drugim pa z dvojno vezjo. Ravno ta lastnost mu daje hkrati zelo visoko reaktivnost in nestabilnost [72]. Pomembnejše fizikalne lastnosti ozona podajamo v preglednici 11.



Slika 4: Struktura molekule ozona (<https://en.wikipedia.org/wiki/Ozone>).

Figure 4: Ozone molecule structure (<https://en.wikipedia.org/wiki/Ozone>).

V plinastem agregatnem stanju (fazi) je, odvisno od koncentracije, brezbarven do rahlo moder. Je približno 2-krat gostejši od zraka (preglednica 11). V vodi je brezbarven do koncentracij 20 mg L⁻¹, pri višjih koncentracijah pa tvori vijolično-modro barvo.

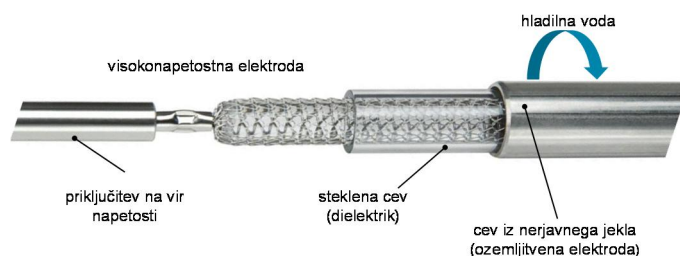
Preglednica 11: Izbrane fizikalne lastnosti ozona [29, 72].

Table 11: Selected physical properties of ozone [29, 72].

Lastnost	Vrednost	Opomba
molekulska masa (Da)	48	/
dipolni moment (Debye)	0,537	/
dolžina vezi (Å)	1,28	/
kot med vezmi (°)	117	/
tališče (°C)	-192,7	/
vrelišče (°C)	-111,3	pri 101,3 kPa
gostota (g L ⁻¹)	2,144	pri 0 °C
difuzijski koeficient (m ² s ⁻¹)	(1,26–1,82) · 10 ⁻⁹	pri 20 °C
molarni ekstinkcijski koeficient ε v	3300	pri λ = 254 nm
vodni raztopini (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	3150	pri λ = 258 nm
standardni oksidacijski potencial (V)	+ 2,07	pri 25 °C

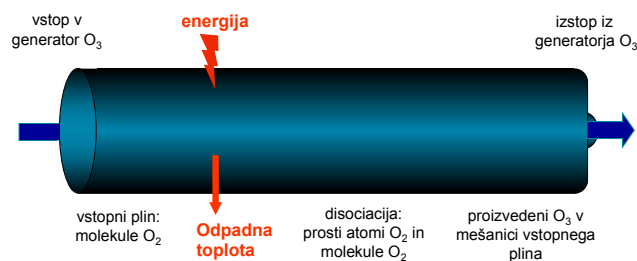
3.2.3. *Proizvajanje ozona*

Ozon se proizvaja izključno *in-situ*. Običajen način proizvodnje je s t.i. obločno razelektritvijo skozi dielektrik, ki je najpogosteje steklo ali keramika. Na eni strani je elektroda priključena na vir visoke napetosti (običajno 4.000–10.000 V s frekvenco do pribl. 1.000 Hz), v ozkem prostoru (1–2 mm) med dielektrikom in ozemljitveno elektrodo (slika 5) pa teče plin, ki vsebuje kisik. Poenostavljeno, v takšnem električnem polju tok elektronov povzroči ionizacijo plina (plazmo), ki ob trku z molekulo O_2 povzroči razpad na posamezne atome O, ki se z nedisociiranimi molekulami O_2 v manjšem deležu združujejo v molekule O_3 (sliki 9 in 10). Sočasno potekajo tudi reakcije, pri katerih O in zaradi elektronov vzbujene oblike O_2^* ali O_3^* , povzročajo razpad O_3 . Te reakcije so v stalni kompeticiji, zato je za optimalno proizvodnjo O_3 potrebno vzdrževati ugodna razmerja med naštetimi oblikami [29].



Slika 5: Primer elektrode za proizvodnjo O_3 z obločno razelektritvijo (Wedeco, arhiv avtorja).

Figure 5: Dielectric barrier discharge electrode for O_3 generation (Wedeco, author's archive).



Slika 6: Ilustracija proizvodnje O_3 v generatorjih z obločno razelektritvijo.

Figure 6: Illustration of O_3 generation inside dielectric barrier discharge generators.

Kemijske reakcije pri sintezi ozona so sicer zapletene in se nekoliko razlikujejo glede na čistost O_2 v vstopnem plinu [29, 72]. V primeru uporabe O_2 kot vstopnega plina se lahko le-ta proizvaja *in-situ* z metodami ločevanja O_2 iz zraka z molekularnimi siti (tehnologija tlačne ali vakuumske adsorpcije, PSA ali VPSA, angl. (*vacuum*) *pressure swing adsorption*) ali pa se dobavlja kot tekoči kisik – LOX (angl. *liquid oxygen*). Ne glede na izbiro vstopnega plina (zrak ali kisik), mora biti le-ta suh (točka rosišča vsaj $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, predvsem v sistemih s proizvodno kapaciteto $> 1\text{ g-}O_3\text{ h}^{-1}$), brez prisotnih mehanskih nečistoč ter brez prisotnosti olj in maščob (ki bi lahko oksidirale oz. gorele). Molekule N, Ar in CO_2 pri razcepu O_2 delujejo kot dodatna mesta, ki povzročijo trk in posledični razpad na posamezne atome O.

Izkoristek sodobnih komercialnih generatorjev, pri katerih je napajalni plin kisik (koncentracija O_2 v plinu $> 93\%$), je običajno med 7–15 ut. % O_3 . Stanje tehnike že omogoča koncentracije v višini 20–23 ut. % O_3 , vendar predstavljajo morebitno nevarnost zaradi potencialne eksplozivnosti takšne mešanice in se razen v laboratorijskih pogojih praktično (še) ne uporabljajo. V primeru, ko se za proizvodnjo ozona uporablja atmosferski zrak (koncentracija O_2 v mešanici plinov le pribl. 20,95 vol. % oz. 23,135 ut. %), so dosežene koncentracije ozona le okoli 3–5 ut. % O_3 . Način proizvodnje ozona iz zraka je izrazito energijsko neučinkovit. Neodvisno od vrste napajalnega plina se le do največ 25 % dovedene električne energije koristno pretvori v ozon, zaradi česar je potrebno kontinuirano odvajanje presežne toplote iz generatorjev. Našteto je vzrok relativno visokih stroškov proizvodnje O_3 (preglednica 12).

Elektrolitsko proizvedeni ozon (Schönbein) se danes uporablja zgolj v laboratorijskih in manjših industrijskih aplikacijah. Ozon pri tem načinu nastaja iz kisika zaradi elektrolize H_2O , proizvodnja pa je učinkovita zgolj v sistemih demineralizirane (ultračiste) vode (ni primesi, ki bi ovirale elektrolizo). Drugi načini proizvodnje ozona – fotokemični s svetlobo $\lambda < 185\text{ nm}$, obsevanje z gama žarki in termični – se uporabljajo izključno v raziskovalne namene.

Preglednica 12: Izbrane karakteristike različnih načinov proizvodnje O_3 [29].

Table 12: Selected properties of different O_3 generators [29].

Parameter	Generatorji O_3 z obločno razelektritvijo – vstopni plin: kisik	Generatorji O_3 z obločno razelektritvijo – vstopni plin: zrak	Elektrolitski generatorji O_3
koncentracija proizvedenega O_3	10–15 ut. %	3–5 ut. %	do 25 g m^{-3} v vodi
specifična poraba el. energije	6–10 kWh kgO_3^{-1}	15–20 kWh kgO_3^{-1}	$\sim 200\text{ kWh }kgO_3^{-1}$

3.2.4. Snovni prenos in topnost ozona v vodnih raztopinah

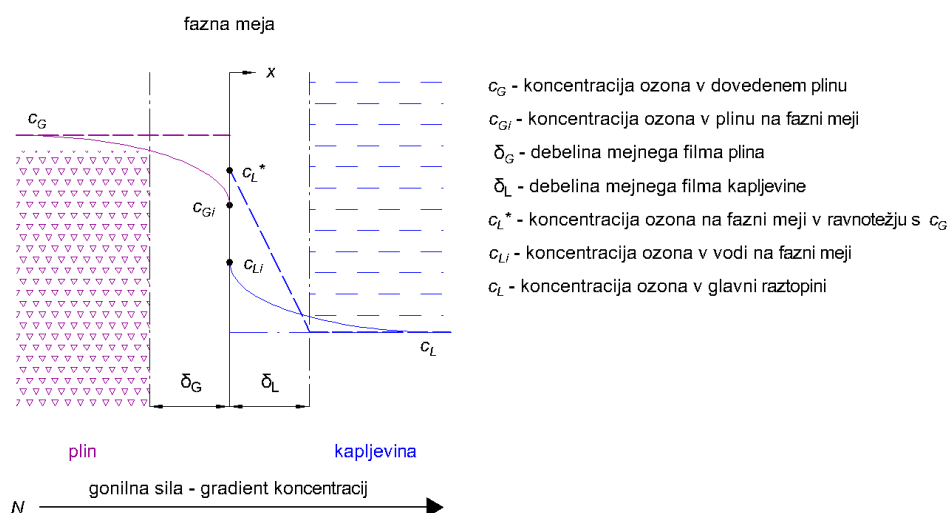
Pri normalnih in standardnih pogojih okolice je ozon plin. Za pripravo in čiščenje vode je zaželeno, da se čim več proizvedenega plina v vodi raztopi in je s tem na voljo za reakcije. Opravka imamo torej z dvofaznim sistemom plin-kapljevina. Dodatno kompleksnost v sisteme raztapljanja ozona vnaša dejstvo, da nekatere reakcije razgradnje ozona (spontane ali v prisotnosti drugih snovi) potekajo že v plinasti fazi oz. na mejni plasti med plinom in raztopino, še preden pride do ravnotežnih koncentracij v raztopini [7, 29, 174–180].

- *Snovni prenos ozona – splošno*

Prenos ozona iz plinaste v tekočo fazo poteka z molekularno difuzijo in gibanjem mase – konvekcijo, ki je posledica turbulence v sistemu (mešanja). Pri prenosu snovi iz ene faze (plin) v drugo (kapljevina) skozi fazno mejo (mejno plast), ki ju ločuje, nastajajo gradienti koncentracij te snovi v vsaki fazi, ki predstavljajo gonilno silo procesa. Molski fluks v tekoči fazi N ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) je v stacionarnem stanju proporcionalen koeficientu snovne prestopnosti v tekoči fazi k_L (m s^{-1}) in gradientu koncentracij oz. razliki med koncentracijo ozona na fazni meji v tekoči fazi (c_{Li} , mol m^{-3} , ki je v ravnotežju z molsko koncentracijo v plinu na fazni meji c_{Gi}) in molsko koncentracijo ozona v raztopini (c_L , mol m^{-3}), dovolj daleč od fazne meje [29, 177]:

$$N = k_L(c_{Li} - c_L) \quad (2)$$

Pomen posameznih oznak v enačbi (2) je ponazorjen na sliki 7. Predpostavljamo, da ne prihaja do reakcij ozona s katerokoli snovjo.



Slika 7: Parametri modela snovnega prenosa ozona preko filma plina in kapljevine (Lewis in Whitman, 1924) [29, 174, 176].

Figure 7: Parameters of the two-film ozone mass transfer model (Lewis and Whitman, 1924) [29, 174, 176].

- *Enofazni prenos snovi*

N ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) v eni fazi lahko ponazorimo s 1. Fickovim zakonom za difuzijo [7, 29, 177]:

$$N = -D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

Z D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) označujemo difuzivnost, s c (mol m^{-3}) koncentracijo neke snovi ter z x (m) razdaljo od mejne plasti (enodimenzijsko, poenostavljeno), kar velja za ravnotežno stanje (brez akumulacije snovi v mejni plasti).

- *Dvofazni prenos snovi*

Dvofazni model predvideva, da je masni fluks iz plinaste faze enak masnemu fluksu v vodni fazi [29, 174, 176]:

$$N = k_G(c_G - c_{Gi}) = k_L(c_{Li} - c_L) \quad (4)$$

Koncentraciji c_{Gi} (mol m^{-3}) in c_{Li} (mol m^{-3}) se na fazni meji razlikujeta, vendar predpostavljamo, da sta v termodinamičnem ravnotežju. Eksperimentalno določevanje koncentracij in koeficientov prestopnosti v plinu (k_G , m s^{-1}) in kapljevini (k_L , m s^{-1}) je zelo težavno. Za lažje določevanje N predpostavimo, da je prenos v vodni fazi tisti, ki določa celoten snovni prenos (glavni upor proti snovnemu prenosu je v tekoči fazi), kar v primeru ozona načeloma skoraj vedno drži (ravnotežna koncentracija ozona v plinu v stacionarnem stanju je večja kot koncentracija v vodi).

Predpostavimo, da je gradient koncentracij definiran kot razlika med koncentracijo v raztopini (c_L) in ravnotežno koncentracijo ozona v vodi c_L^* (slika 7) ter linearno zvezo med ravnotežnima koncentracijama v plinasti in tekoči fazi. S preureditvijo enačbe (4) v enačbo (5) uvedemo koeficient snovne prehodnosti K_L (m s^{-1}) [29, 174, 176]:

$$N = k_G(c_G - c_{Gi}) = k_L(c_{Li} - c_L) = K_L(c_L^* - c_L) \quad (5)$$

Enačba (5) poenostavi izračun, saj poznavanje c_{Gi} in c_{Li} ni potrebno. Da določimo celoten molski tok n (mol s^{-1}), moramo N pomnožiti s površino fazne meje (mehurčkov plina) A (m^2):

$$n = N \cdot A = K_L A (c_L^* - c_L) \quad (6)$$

Pogosto nas zanima specifična hitrost masnega prenosa iz plina v kapljevino m ($\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$) [29, 176]:

$$m = N \cdot \frac{A}{V_L} \cdot M = K_L a (c_L^* - c_L) \quad (7)$$

V enačbi (7) V_L (m^3) predstavlja prostornino kapljevine, a (m^{-1}) razmerje med površino plinastih mehurčkov in prostornino kapljevine (stična površina na enoto prostornine), M molsko maso (v primeru ozona 48 g mol^{-1}), koncentraciji c_L^* in c_L pa sta izraženi kot masna koncentracija (g m^{-3}). Merjenje velikosti in števila mehurčkov, iz katerih bi določili A , je danes možno z laserskimi inštrumenti, vendar to težavo običajno zaobidemo tako, da $K_L a$ (s^{-1}) obravnavamo kot skupen parameter.

- *Ravnotežna koncentracija in topnost ozona*

Koncentracijo ozona v raztopini c_L lahko izmerimo z eno izmed kemijskih (npr. indigo, DPD idr. – kolorimetrične metode) ali elektrokemijskih metod (npr. sonde na potenciostatičnem ali amperometričnem principu). Koncentracijo ozona c_G v plinasti fazi lahko določimo s kemijskimi metodami (jodometrične metode) ali s fotokemičnimi metodami (absorpcija UV svetlobe v ozonu) [29].

Koncentracije ozona v vodi na fazni meji (ob predpostavki, da v plinasti fazi ni gradienta koncentracij, slika 7), ki ji pravimo tudi ravnotežna koncentracija, c_L^* , je v razredčenih raztopinah, ki ne reagirajo z O_3 , opisana s Henryjevim zakonom o topnosti plinov v kapljevinah: za katerikoli plin velja, da je topnost le-tega v kapljevini proporcionalna njegovemu parcialnemu tlaku nad tekočino. Za razmerja ravnotežnih koncentracij na fazni meji ter v plinu ali raztopini, dovolj daleč od fazne meje, velja Henryjeva konstanta H_C (/) [29, 180]:

$$H_C = \frac{c_G - c_{Gi}}{c_L^* - c_{Li}} = \frac{c_{Gi} - c_G^*}{c_{Li} - c_L} \quad (8)$$

Razmerja v enačbi (8) so ponazorjena na sliki 8. Če je v stacionarnem stanju koncentracija v katerikoli od faz enaka nič, je takšna tudi v drugi fazi – funkcija, ki jo predstavlja enačba (8) gre skozi izhodišče. Enačba (8) se v tem primeru poenostavi v enačbo (9):

$$H_C = \frac{c_{Gi}}{c_{Li}} = \frac{c_G^*}{c_L} = \frac{c_G}{c_L^*} \quad (9)$$

Druga definicija Henryjeve konstante opisuje razmerje med parcialnim tlakom ozona v plinu $p(O_3)$ (Pa) in molarno koncentracijo raztopljenega ozona v ravnotežju, ki je funkcija temperature T (K ali °C). Takšna Henryjeva konstanta ima dimenzijo¹⁰ in jo označimo s H (Pa m³ mol⁻¹):

$$H = \frac{p(O_3)}{c_L^*} \quad (12)$$

Sander [181] tako izraženo Henryjevo konstanto H imenuje Henryjeva konstanta hlapnosti oz. Henryjeva hlapnost ter definira Henryjevo konstanto topnosti H^{cp} (mol m⁻³ Pa⁻¹) oz. Henryjevo topnost:

$$H^{cp} = \frac{c_L^*}{p(O_3)} \quad (13)$$

Eksperimentalno določene vrednosti H^{cp} pri 25 °C = 298,15 K v vodi so v razponu pribl. $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻³ Pa⁻¹ [181].

Naslednji pristop k določevanju topnosti ozona v kapljevinah je s t.i. Bunsenovim koeficientom (β), ki podaja razmerje med prostornino raztopljenega ozona V_G pri normalnih pogojih¹¹ (NPT) in prostornino vode V_L pri temperaturi T , ko je parcialni tlak ozona v plinu enak 101.325 Pa [29]:

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} = \frac{(273,15/T)}{H_c} = s \cdot (273,15/T) \quad (14)$$

V demineralizirani vodi, pri $T = 5$ – 30 °C, so navedeni avtorji na osnovi različnih eksperimentalnih pogojev predlagali empirične zveze (modele), ki so navedene v enačbah (15)¹², (16)¹³, (17)¹⁴ in (18)¹⁵:

$$\log_{10} s = -0,25 - 0,013 \cdot T[^\circ\text{C}] = 3,302 - 0,013 \cdot T[\text{K}] \quad (15)$$

$$s = -0,0120 \cdot T[^\circ\text{C}] + 0,533 \quad (16)$$

$$s = -0,0069 \cdot T[^\circ\text{C}] + 0,4451 \quad (17)$$

$$s = -0,0067 \cdot T[^\circ\text{C}] + 0,4474 \quad (18)$$

Razmerja spremenljivk v enačbah (15–18) so prikazana na sliki 9. Modeli se pri 15–20 °C le malenkostno razlikujejo, pri drugih T pa je smotno preveriti eksperimentalne pogoje pri katerih veljajo.

¹⁰ Podano tudi v atm L mol⁻¹ ali v obliki molarnega razmerja med kapljevino in plinom; 1 atm = 101.325 Pa.

¹¹ NPT – pogoji pri normalni temperaturi in tlaku po IUPAC; $P = 10^5$ Pa = 100 kPa = 1 bar, $T = 273,15$ K = 0 °C.

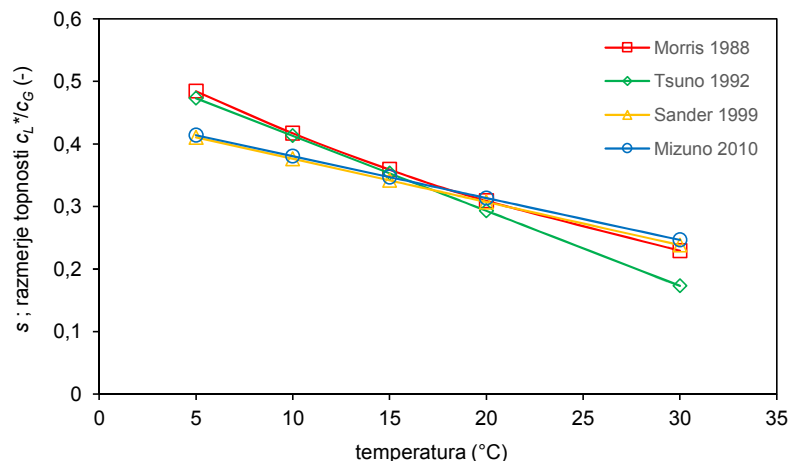
¹² Morris, 1988, [29].

¹³ Tsuno, 1992, [174].

¹⁴ Sander, 1999, $R^2 = 0,995$, [174].

¹⁵ Mizuno, 2010, $R^2 = 0,998$, [174].

Navedeni pristopi lahko pri uporabi izpeljanih veličin povzročajo zmedo, zato je potrebno pri primerjavah in uporabi rezultatov teh modelov pozornost posvetiti načinu podajanja le-teh in eksperimentalnim pogojem, v katerih so bili določeni.



Slika 9: Razmerja topnosti ozona »s« med ravnotežno koncentracijo v vodi in koncentracijo v plinu pri različni temperaturi vode [29, 174].

Figure 9: Ozone solubility ratios "s" between equilibrium concentration in water and concentration in the gas as a function of temperature [29, 174].

V preteklosti je obveljalo (zmotno) prepričanje, da je ozon v vodi le slabo topen. To je posledica načina proizvodnje in uporabe ozona nekoč, ko se je ozon povečini proizvajal iz zraka in je tedaj uporabljena tehnika omogočala zgolj zelo nizke koncentracije O_3 v mešanici plina na izstopu iz takratnih generatorjev ozona, le nekaj desetink do maks. 3–5 ut. %. Ker je topnost odvisna od parcialnega tlaka ozona v mešanici plina, ta pa je bil relativno nizek, se je to odražalo v nizkih koncentracijah ozona v vodi. Dejansko je ozon približno 10 krat bolj topen v vodi kot kisik (pri podobni koncentraciji v mešanici plina oz. 23,135 ut. % v zraku) v temperaturnem območju 5–30 °C [29, 72]. Značilne vrednosti H_c in s pri različnih temperaturah so navedene v preglednici 13.

Preglednica 13: Parametri topnosti ozona v vodi; povzeto po Kosak-Channing in Helz, 1983 [182].

Table 13: Parameters of ozone solubility in water; adopted from Kosak-Channing and Helz, 1983 [182].

Temperatura		s – razmerje topnosti (/)	H_c (/)
(°C)	(K)		
5	278,15	0,45	2,20
10	283,15	0,37	2,71
15	288,15	0,35	2,86
20	293,15	0,30	3,30
25	298,15	0,27	3,68
30	303,15	0,24	4,15

- *Parametri, ki vplivajo na snovni prenos ozona skozi mejni plasti plina in kapljevine*

Ozon uporabljamo za oksidacijo v vodi raztopljenih snovi, zato raztapljanje praktično nikoli ne poteka v demineralizirani vodi, kot je to običajno za določanje naštetih parametrov topnosti. Že povsem naravna prisotnost anorganskih ionov (npr. kloridov, sulfatov, fosfatov, karbonatov, idr.) lahko vpliva na vrednosti Henryjevih konstant. Medtem, ko različne koncentracije kloridov in sulfatov le zanemarljivo vplivajo na le-te, karbonati in fosfati, še posebej pa njihove kombinacije, do nekajkrat znižajo vrednosti H pri koncentracijah 0,1–0,5 mol L⁻¹ [29]. Poleg tega ozon relativno hitro, preko radikalnih reakcij, spontano razpada v kisik, kar ravno tako vpliva na koncentracije v kapljevini raztopljenega ozona. Po teoriji mejnih filmov Lewisa in Whitmana (1924), lahko vplive na celotni snovni prenos opišemo s parametrom celotne upornosti snovnega prenosa R_T (s), ki upošteva upornost snovnega prenosa tako v kapljevini R_L (s) kot plinu R_G (s):

$$R_T = R_L + R_G = \frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H_C \cdot k_G a} \quad (19)$$

$$K_L a = \frac{k_L a}{1 + \frac{k_L a}{H_C \cdot k_G a}} = k_L a \cdot \frac{R_L}{R_T} \quad (20)$$

V primeru, da v kapljevini prevladujejo snovi z nizko vrednostjo H_C (polhlapne organske spojine, preglednica 1), sta pomembni upornosti v obeh fazah. Za večino primerov snovnega prenosa ozona velja, da sta prevladuje upornost v kapljevini in se zato zveza v enačbi (20) poenostavi v $K_L a \approx k_L a$ in zato podatka o k_G ne potrebujemo. V literaturi zato pogosto zasledimo koeficient snovne prehodnosti oz. prestopnosti izražen kot $k_L a$, pri čemer razumemo, da gre za snovni prenos brez upoštevanja kemijskih reakcij. Nadaljnja predpostavka pri poenostavitvi $K_L a \approx k_L a$ privzema, da je gradient koncentracij možno dovolj dobro opisati že z ravnotežno koncentracijo c_L^* in koncentracijo v kapljevini c_L , pri čemer se koncentracija ozona v plinu ne spreminja. Ta predpostavka pa ne velja v primerih, pri katerih prihaja do zelo hitrih oz. takojšnjih kemijskih reakcij ozona že na fazni meji ali v mejnih plasteh, zaradi katerih se koeficient snovne prehodnosti $K_L a$ poveča za faktor E (poglavje 3.2.5.).

Tukaj navedeni podatki so usmerjeni tudi k razumevanju dinamike snovnega prenosa ozona ob sočasni uporabi kavitacije (ultrazvočne ali hidrodinamične), ki jo obravnavamo v nadaljevanju disertacije. Pri kavitaciji namreč prihaja do izrazitega cikličnega nihanja tlaka kavitacijskih mehurčkov, ki lahko bistveno vplivajo na učinkovitost snovnega prenosa ozona. Pri dvofaznem snovnem prenosu ozona (plin-kapljevina) v realnih vodnih raztopinah z različnimi mehanizmi snovnega prenosa, moramo poleg samega gradienta koncentracij ozona med fazama plin-kapljevina in upornosti snovnega prenosa v posamezni faze upoštevati, da na koeficient snovne prehodnosti $K_L a$ vplivajo še naslednje skupine parametrov, povezane s konvektivnim snovnim prenosom [29]:

- (i) Procesni parametri, kot npr. pretok in/ali prostornina vode ter dovedena energija pri mešanju (bodisi zaradi konvekcije ali pri prisilnem mešanju z mešali) na enoto prostornine oz. pretoka;
- (ii) Fizikalni parametri raztopine, kot npr. gostota, kinematična viskoznost, površinska napetost (vpliva na dinamiko mehurčkov in koalescenca);
- (iii) Geometrija reaktorja (prostornina, razmerje med dimenzijami v vzdolžni in prečni smeri glede na smer glavnega toka, hidrostatska višina oz. tlak, hitrosti plina in kapljevine);
- (iv) Učinek koalescenca (združevanja manjših mehurčkov plina v večje mehurčke), ki je odvisen od mehanizma snovnega prenosa in razmerja med pretokom plina in prostornino (pretokom) kapljevine oz. razmerjem a med površino mehurčkov in prostornino kapljevine – snovni prenos je tem boljši, čim drobnejši so mehurčki plina, ki se medsebojno ne združujejo.

3.2.5. *Snovni prenos ozona ob sočasnih kemijskih reakcijah in kinetični režimi*

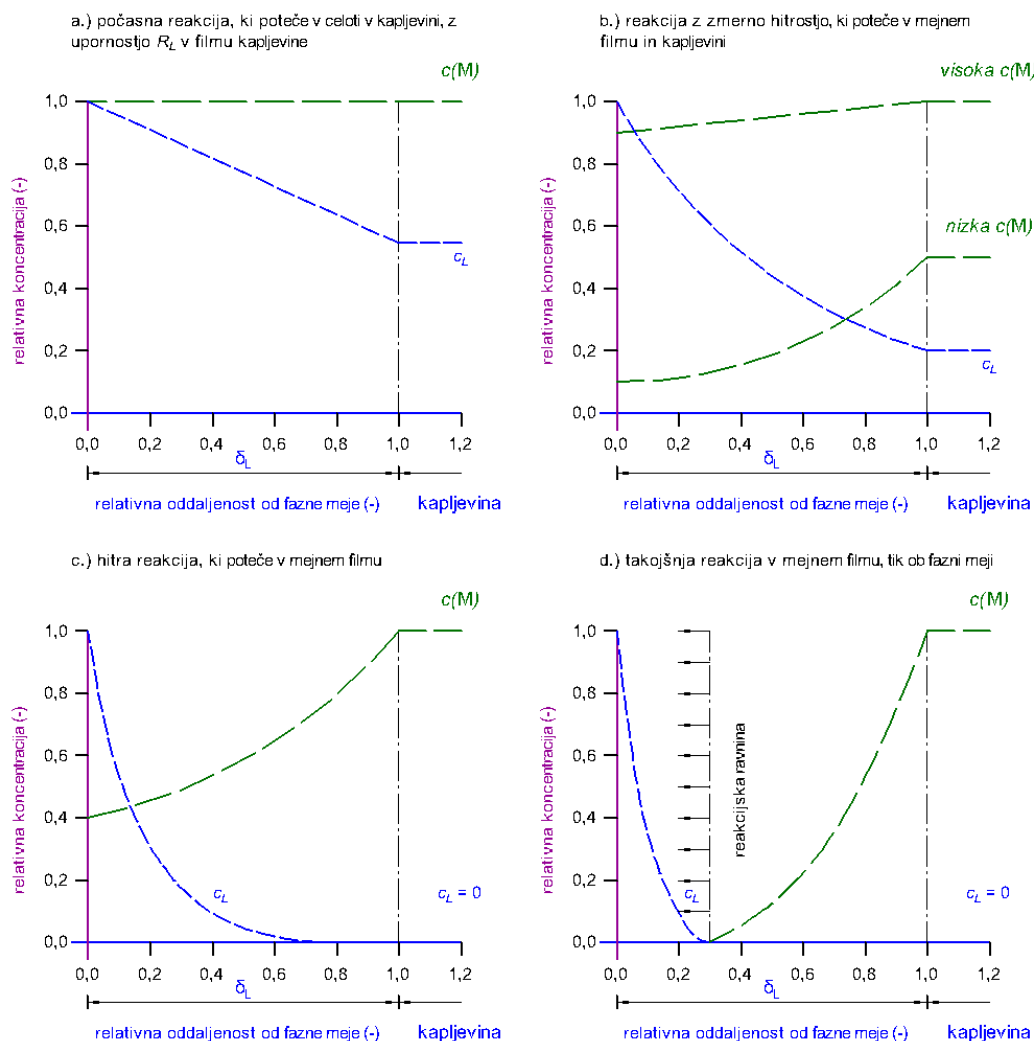
Kemijske reakcije ozona s spojino (onesnažilom) M in spontani razpad ozona povzročajo spreminjaje gradientov koncentracij le-tega v mejnem filmu kapljevine. Velikost te spremembe je odvisna od relativnih hitrosti reakcij in samih parametrov snovnega prenosa. Hitre reakcije v mejnem filmu kapljevine povzročijo nižanje koncentracij ozona in s tem večji gradient, kar poveča prenos ozona iz plinaste faze v kapljevino za faktor pospešitve E (/) (enačba 21, angl. *enhancement factor*), ki je vedno večji ali enak 1 in lahko poveča specifično hitrost snovnega prenosa [29, 178, 179, 183]:

$$E = \frac{\text{hitrost kemijske reakcije raztopljenega ozona}}{\text{hitrost snovnega prenosa ozona brez reakcije}} = \frac{r(O_3)}{K_L a(c_L^* - c_L)} \geq 1 \quad (21)$$

Z upoštevanjem enačbe (21) v enačbi (7), v stacionarnem stanju velja:

$$m = E \cdot K_L a(c_L^* - c_L) = r(O_3) \quad (22)$$

Velikost faktorja E , to je pospešitve snovnega prenosa, je odvisna od razmerja relativne hitrosti reakcij oksidacije (kemijski proces) in hitrosti snovnega prenosa (fizikalni proces). Ta dva procesa vplivata drug na drugega. Oksidacija namreč lahko poteče le, če se v kapljevini raztopi dovolj ozona, snovni prenos pa lahko z določeno hitrostjo poteka le, če nastaja dovolj velik gradient koncentracij zaradi porabljanja ozona.



Slika 10: Profili koncentracij ozona in snovi M v mejnem filmu kapljevine (vode) pri različnih kinetičnih režimih oksidacijskih reakcij [29, 184].

Figure 10: Ozone and the substance M concentration profiles in the liquid film under different kinetic reaction regimes of oxidation [29, 184].

Na sliki 10 so prikazani nekateri tipični kinetični režimi reakcij ozona s snovjo M [29, 178]:

- a.) M z O_3 reagira počasi, reakcija v celoti poteče v kapljevini, faktor $E = 1$, snovni prenos je neodvisen od $r(O_3)$. Gradient koncentracij je funkcija ravnotežne koncentracije ozona c_L^* in koncentracije ozona v kapljevini c_L . Hitrost kemijske reakcije M z O_3 je izključno odvisna od kinetike reakcij oz. kemijskih parametrov, npr. molekulske strukture M, koncentracije O_3 in pH vrednosti. Takšen primer je oksidacija snovi v (zelo) nizkih koncentracijah v pitni vodi ali industrijskih aplikacijah s čisto oz. ultračisto vodo, četudi je reaktivnost teh snovi z O_3 visoka (visoke konstante kemijskih reakcij). Za ta režim so značilne direktne (selektivne, »počasne«) reakcije O_3 z M. Spontani razpad ozona pri $pH < 12$ je v tem režimu pogosto, med ostalimi možnimi reakcijami, prevladujoč mehanizem reakcij O_3 z M pri oksidaciji pitne vode.

- b.) M z O₃ reagira z zmerno hitrostjo v mejnem filmu in kapljevini. Snovi z višjimi konstantami hitrosti reakcij z O₃ lahko z le-tem reagirajo že v mejnem filmu, kar zniža njegovo koncentracijo. To se lahko zgodi tudi v primeru nizke hitrosti snovnega prenosa. V teh primerih na m vplivajo tako kemijske reakcije kot snovni prenos. Hitrost porabljanja ozona v filmu je nižja kot hitrost difuzijskega in konvektivnega snovnega prenosa, zato se O₃ v kapljevini še vedno raztaplja in je prisoten v neki koncentraciji c_L . Razmerja $c(M)$ in c_L so odvisna od njihovih relativnih medsebojnih velikosti. Neposredno določanje parametrov snovne prestopnosti v tem režimu ni mogoče, $k_L a$ je potrebno določiti pod drugačnimi eksperimentalnimi pogoji.
- c.) Hitra reakcija M z O₃ v mejnem filmu. Ves O₃ se porabi v mejnem filmu, zato se v kapljevini ne raztaplja in $c_L = 0$. $c(M)$ v mejnem filmu zelo hitro pada proti fazni meji in na njej doseže $dC(M)/dx = 0$. Snovni prenos ozona je določen s hitrostjo kemijske reakcije $r(O_3)$. Produkti oksidacije M, ki nastajajo v mejnem filmu, vstopajo v nadaljnje reakcije z O₃ ali pa difuzijsko prehajajo v kapljevino. Hitrost direktne kemijske reakcije O₃ z M se lahko določi, če poznamo $k_L a$ in reakcije sledijo kinetiki prvega oz. psevdo-prvega reda pri koncentraciji O₃ v kapljevini $c_L = 0$. Ta kinetični režim je značilen za različne zelo reaktivne organske molekule (npr. fenolne spojine, organska barvila). Faktor pospešitve E v tem primeru znaša:

$$E = \frac{r(O_3)}{k_L a \cdot c_L} \quad (23)$$

- d.) Takojšnja reakcija M z O₃ tik ob fazni meji. Snovi z zelo visoko konstanto kemijskih reakcij z O₃ reagirajo tik ob fazni meji ali zelo blizu nje (reakcijska ravnina). Značilne so zelo hitre reakcije s kinetiko drugega reda ali psevdo-prvega reda, če reakcija poteka tik ob fazni meji. Enako velja v primeru zelo nizkih hitrosti snovnega prenosa m . Reakcija ni odvisna od snovnega prenosa O₃ v kapljevino (k_L) ali hitrosti kemijskih reakcij, pač pa jo definira specifično razmerje med površino mehurčkov plina in prostornino kapljevine a in koncentracija O₃ v plinasti fazi c_G . V tem primeru je upornost pri prehodu snovi v plinasti fazi lahko pomembna. Če je reakcijska ravnina znotraj mejnega filma kapljevine (slika 10 d.), so pomembni tako k_G in k_L kot tudi a . Ob izbiri primernih koncentracij $c(M)$ in c_G je v tem kinetičnem režimu možno določiti $k_L a$. V primeru tega kinetičnega režima je faktor $E \gg 3$.

Prenos snovi v večini postopkov priprave in čiščenja pitne vode se odvija v počasnem kinetičnem načinu

a.) z relativno nizkimi konstantami reakcij. Koncentracije M so v pitni vodi običajno relativno nizke, zato so tudi hitrosti teh reakcij relativno nizke. Proces snovnega prenosa je skoraj v celoti odvisen od kinetike kemijskih reakcij. V primeru odpadne vode so koncentracije M običajno večje vsaj za faktor 10 ali več. Običajni kinetični režim pri ozoniranju odpadne vode je c.) ali d.), s precejšnjimi omejitvami glede prenosa snovi, kar je potrebno v tem primeru še posebej dosledno upoštevati.

V splošnem pri oksidaciji organskih snovi reakcije potekajo s prehajanjem med zgoraj naštetimi kinetičnimi režimi. Te prehode lahko povzroči že spreminjanje koncentracij reaktantov, kar je najbolj očitno pri šaržnih in polkontinuirnih sistemih. Pri konstantni koncentraciji O_3 že znižanje začetne (visoke) koncentracije M lahko prevesi hitro reakcijo v zmerno ali počasno. Ko se visoko reaktivne snovi (ali mesta v molekulah) oksidirajo, so produkti lahko manj reaktivni, reakcije potekajo bistveno počasneje in v kapljevini lahko nastaja prebitok raztopljenega ozona, to pa spremeni kinetični režim. Kako hitro te spremembe potekajo, je odvisno od koncentracij M in O_3 ter časa trajanja oksidacije (ne reakcij, pač pa postopka samega).

Huminske snovi z ozonom reagirajo v nizu kompleksnih reakcij, saj vsebujejo mnogo reaktivnih mest, ki se razlikujejo po številu in reaktivnosti. Nadalje, huminske snovi vstopajo v neposredne reakcije z ozonom in, odvisno od pogojev in še posebej pH vrednosti, v radikalske reakcije. V primeru posrednih, radikalskih reakcijskih mehanizmov, huminske snovi nastopajo kot iniciatorji, promotorji ali inhibitorji teh reakcij, odvisno od njihove koncentracije. Ker natančne kemijske strukture huminskih snovi skoraj nikoli ne poznamo (poglavje 2.1), je število reaktivnih mest in kinetiko reakcij le-teh z ozonom praktično nemogoče določiti. S tega stališča je pri oksidaciji NOM z ozonom možno določevati le kinetiko celokupne reakcije in ne posameznih reakcij, kar velja tudi za določevanje koeficientov snovnega prenosa. Predvsem pri šaržnih in polkontinuirnih procesih struktura huminskih snovi narekuje, da konstante kemijskih reakcij in koeficienti snovne prehodnosti K_{La} oz. k_{La} s časom reakcije upadajo zaradi zmanjševanja števila visoko reaktivnih mest. Hkrati pričnejo prevladovati manj reaktivna ali nereaktivna mesta, reakcije potekajo počasneje in dlje stran od faznih meja med mehurčki plina in kapljevino [178, 180].

Medtem, ko faktor E predstavlja faktor pospešitve snovnega prenosa, poznamo še eno brezdimenzijsko število, ki nam poda mero med maksimalno hitrostjo kemijske reakcije O_3 oz. porabo O_3 v mejnem filmu kapljevine in maksimalnim prenosom snovi skozi mejni film kapljevine. Poznamo ga pod imenom modul Hatta (Ha) oz. Hattovo število (/) [178, 183, 185, 186]:

$$Ha^2 = \frac{\text{maksimalna možna poraba ozona v mejnem filmu kapljevine}}{\text{maksimalni možni snovni prenos ozona skozi mejni film kapljevine}} \quad (24)$$

Modul Hatta nam, ob predpostavki, da ni upornosti pri prehodu ozona v plinasti mejni plasti, posredno pove ali kemijska reakcija poteka hitro ali počasi.

$$Ha = \frac{\sqrt{(2/(q+1))r(O_3)_{q,w} \cdot c_{Gl}^{q-1} \cdot c(M)^w \cdot D}}{k_L} \quad (25)$$

V enačbi 25 D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) predstavlja difuzivnost (poglavje 3.2.4.), q je red reakcije v povezavi z raztopljenim ozonom, w pa red reakcije snovi M z ozonom. Enačba 25 se v primeru, da je reakcija enosmerna in obe reakciji, to je porabo ozona in oksidacijo M , opišemo z reakcijo prvega ali psevdoprvega reda ($q = r = 1$; predpostavka, ki jo pogosto privzamemo), poenostavi [185]:

$$Ha = \frac{\sqrt{r(O_3)_{q,w} \cdot c(M) \cdot D}}{k_L} \quad (26)$$

Pri $Ha \gg 1$ vse reakcije potečejo v mejnem filmu kapljevine – takšen je primer kinetičnih režimov c.) in predvsem d.) na sliki 10. Mehanizem snovnega prenosa ter razmerje med površino mehurčkov O_3 in prostornino kapljevine a sta omejujoča parametra hitrosti reakcije. Za izboljšanje snovnega prenosa oz. povečanje hitrosti reakcij (odstranjevanje M) je potrebno izbrati takšen mehanizem snovnega prenosa (ali napravo), ki poveča a (več manjših mehurčkov plina) ali dovajati energijo za prisilno mešanje (mešala).

Pri $Ha \ll 1$ vse reakcije potečejo v kapljevini – takšen je primer kinetičnega režima a.) na sliki 10. Omejujoč parameter hitrosti reakcije je prostornina kapljevine. Za izboljšanje snovnega prenosa oz. povečanje hitrosti reakcij (odstranjevanje M) zadostuje, če ustrezno povečamo prostornino reaktorja oz. povečamo hidravlični zadrževalni čas. Prisilno mešanje (mešala) oz. drugi ukrepi povečanja a ne prinašajo izboljšanja učinkov.

Po teoriji mejnih filmov Lewisa in Whitmana (1924), ki smo jo prikazali zgoraj ter pri enosmernih reakcijah prvega reda, ob predpostavki da v kapljevini mehurčki plina niso prisotni, med E in Ha obstaja naslednja zveza [179]:

$$E = \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (27)$$

Pri hitrih in takojšnjih reakcijah, ko je $Ha \gg 1$, lahko privzamemo, da je faktor pospešitve snovnega prenosa E enak modulu Hatta ($E = Ha$), ne glede na mehanizem in model snovnega prenosa [179, 184]. Značilne vrednosti Ha in E v povezavi s profili c_L in $c(M)$ pri različnih kinetičnih režimih, prikazanih na sliki 10, so povzete v preglednici 14.

Poudariti velja, da tu navedeni pridevniki »počasna, zmerna, hitra in takojšnja« ne opisujejo absolutnih hitrosti kemijskih reakcij pri snovnem prenosu ozona, pač pa v tem smislu zgolj definirajo odnos hitrosti teh reakcij v primerjavi z hitrostjo difuzijskega prenosa ozona v kapljevino. Med počasne kemijske reakcije z ozonom štejemo tiste, pri katerih je konstanta reakcije II. reda $k \ll 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [187].

Preglednica 14: Značilne vrednosti Ha in E pri izbranih kinetičnih režimih snovnega prenosa ozona [29, 178, 179, 184, 185, 188].

Table 14: Characteristic values of Ha and E of the selected kinetic regimes of O_3 mass transfer [29, 178, 179, 184, 185, 188].

Lastnosti reakcije snovi M z O_3	Ha	E	Tipični profil koncentracij na sliki 10
M z O_3 reagira počasi.	0,02–0,3	$= 1$	a.)
M z O_3 reagira z zmerno hitrostjo v mejnem filmu in kapljevini.	0,3–2	> 1	b.)
Hitra reakcija M z O_3 v mejnem filmu.	2–3	$\approx Ha$	c.)
Takojšnja reakcija M z O_3 tik ob fazni meji.	> 3	$= Ha$	d.)

3.2.6. *Mehanizmi snovnega prenosa ozona*

Za vnašanje plinastega ozona v kapljevino (vodo) oz. reaktorje je na voljo več vrst preizkušenih mehanizmov. Poleg fizikalnih in kemijskih lastnosti plina in kapljevine (poglavji 3.2.4. in 3.2.5.), na učinke snovnega prenosa v realnih primerih pomembno vplivajo geometrija reaktorjev in razmerja pretokov oz. prostornin posamezne faze. Koeficient snovne prehodnosti oz. prehodnosti, k_{La} oz. K_{La} , je eden tistih parametrov, ki omogočajo neposredno primerjavo ozonskih reaktorjev z upoštevanjem naštetega. Poleg difuzijskega, na učinkovit celotni snovni prenos vpliva tudi konvektivni snovni prenos, zato je dodajanje energije z mešanjem, črpanjem (povečevanje kinetične in/ali potencialne energije) ipd. med standardnimi načini izboljševanja procesa, vendar predstavljajo dodatne vnose energije v reaktorje. Povzetek nekaterih mehanizmov snovnega prenosa ozona z navedeno učinkovitostjo ter specifično porabo energije je podan v preglednici 15.

Preglednica 15: Primerjava učinkovitosti izbranih mehanizmov snovnega prenosa ozona [29, 189–192].

Table 15: Comparison of the efficiency of the selected ozone mass transfer mechanisms [29, 189–192].

Mehanizem snovnega prenosa oz. tip reaktorja	k_{La} (s^{-1})	Specifična poraba energije ($kWh\ m^{-3}$)
vertikalne kolone z mehurčki	0,005–0,01	0,01–0,1
vertikalne kolone z mehurčki s protitokom vode	0,015–0,035	0,01–0,1
kolone s strukturiranimi polnili	0,005–0,00	0,01–0,2
kolone s ploščnimi polnili (prekati)	0,01–0,05	0,02–0,05
reaktorji z motornimi mešali	0,02–0,05	0,1–1
reaktorji s povratnim tokom v zanki (angl. <i>jet loop reactors</i>)	0,1–0,6	5–50
reaktorji s potopljenim nasprotno usmerjenim curkom (angl. <i>submerged impinging zone reactors</i>)	0,07–0,7	0,2–2
mikroporozni difuzorji, nameščeni na vtoku v cevni reaktor	0,0083–0,0320	ni podatka
mikroporozni difuzorji, nameščeni vzdolž dolžinske osi cevne reaktorja	0,0223–0,316	ni podatka
statična mešala	0,01–2	10–50
polprepustne ploščne membrane	0,05	ni podatka
polprepustne membrane z votlimi vlakni	0,01–0,09	ni podatka

Temperatura vpliva na praktično vse fizikalne parametre, pomembne pri snovnem prenosu: viskoznost, gostoto, površinsko napetost in difuzivnost v vodi (kapljevini). Za upoštevanje teh vplivov v primerih ozoniranja se uporablja faktor Θ in velja zveza:

$$k_L a_T = k_L a_{20} \cdot \Theta^{-(20-T)} \quad (28)$$

V enačbi 28 $k_L a_T$ in $k_L a_{20}$ predstavljata koeficient snovnega prenosa pri poljubni temperaturi T in pri $T = 20$ °C, Θ pa znaša 1,008–1,047. Predlagana je uporaba vrednosti $\Theta = 1,024$, pri kateri je natančnost reda velikosti ± 5 % [29].

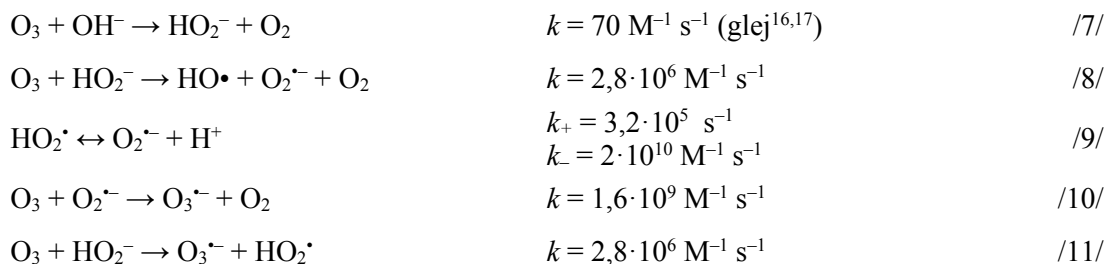
3.2.7. *Reakcije ozona v vodnih raztopinah*

- *Spontani razpad ozona*

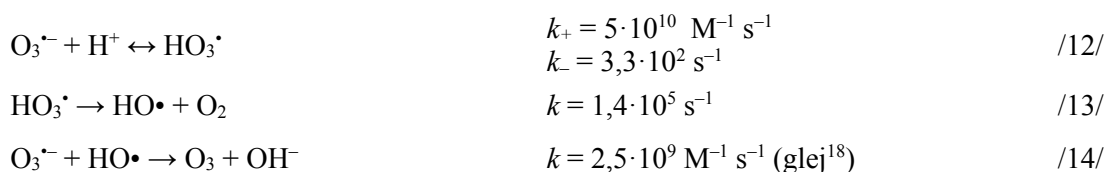
Raztopljeni ozon je v vodi nestabilen, četudi snovi s katerimi bi lahko reagiral, v raztopini sicer niso prisotne (primer demineralizirane, »čiste«, »ultračiste« oz. »Milli-Q« vode). Značilno je takojšnje znižanje koncentracije, ki mu sledi faza nižanja koncentracije zaradi spontanega razpada s kinetiko reakcij prvega reda [35]. Navedeno je pomembno predvsem zato, ker spontani razpad ozona lahko »prehiti« reakcije s tarčnimi onesnažili M v kapljevini, stran od fazne meje, še posebej v primeru reaktorjev z neoptimalnimi mehanizmi snovnega prenosa (poglavji 3.2.5. in 3.2.6.) ter s tem bistveno vpliva na celokupne učinke ozoniranja [29, 72, 193, 194].

Natančen mehanizem spontanega razpada ozona še danes ni do potankosti poznan [72, 187], za njegovo ponazoritev pa še danes največkrat uporabljamo model, ki so ga v 70. in 80. letih 20. stoletja (1978–1987) predstavili Hoigné, Bader in Staehelin ter Glaze [28, 193, 195–197] (prikazano na sliki 11). Kasneje so ga, med ostalimi, nadgradili Beltran in sod., von Gunten, von Sonntag in Elovitz (1999–2003) [35, 72, 167, 171, 198]. Model so dopolnili Gardoni, Vailati in Canziani (2012) [187] in ga delno povzetega navajamo v reakcijah /7/–/17/.

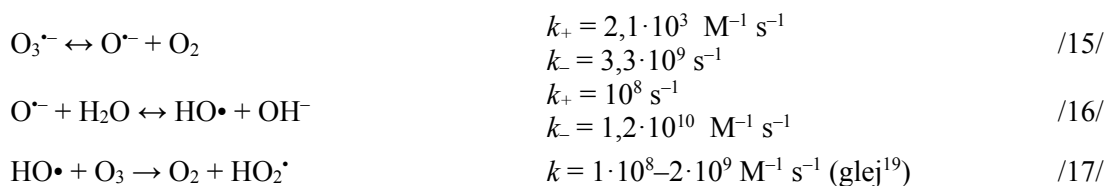
Na spontani razpad raztopljenega ozona bistveno vpliva pH vrednost vode, saj hidroksidni ioni (OH^-) delujejo kot iniciatorji oz. sprožajo reakcije nastanka (hidro)peroksilnih ionov (HO_2^-), (hidro)peroksilnih radikalov ($\text{HO}_2^\bullet$), hidroksilnih radikalov ($\text{HO}^\bullet$), superoksidnih radikalov ($\text{O}_2^{\bullet-}$) in ozonidnih anionov oz. radikalov ($\text{O}_3^{\bullet-}$) [35, 72, 187, 193, 194, 197]:



Pri $pH < \approx 8$, so ozonidni radikali v ravnotežju s trioksi radikali ($HO_3^{\bullet}$), ki deloma tvorijo hidroksilne radikale:



Pri $pH > \approx 8$, reakcije potečejo na način, ki pospešuje nastanek $HO\bullet$. Veriga reakcij je sklenjena in se lahko nadaljuje (prične znova) z nastankom (hidro)peroksilnih radikalov (reakcija /17/):



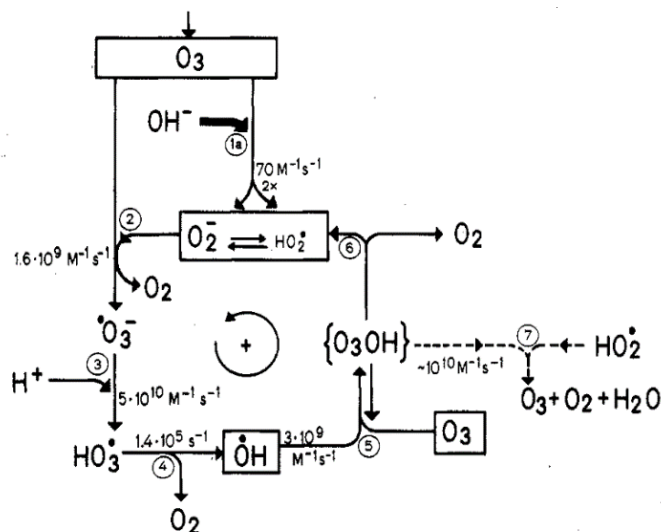
V demineralizirani vodi (brez prisotnosti drugih snovi, ki bi reagirale z ozonom) in $pH = 7$ je razpolovna doba ozona pri $T = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pribl. 30 min, pri $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pribl. 20 min, pri $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pribl. 15 min in pri $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pribl. 12 min. Rezultati raziskav razpolovnih dob ozona se v kislih raztopinah ($pH = 1-4$) razlikujejo za pribl. 3, v nevtralnih pa za pribl. 1 red velikosti. V bazičnih ($pH > 10$) se skoraj ne razlikujejo, kar pripisujemo vplivom različnih lastnosti raztopin in pufrov, uporabljenih pri raziskavah [187].

¹⁶ Izmerjene vrednosti so v razponu $40-220 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Gardoni in sod. (2012) [187] predlagajo uporabo vrednosti $170-180 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ter nekoliko drugačen model verižnih reakcij, kot ga predstavljamo tu.

¹⁷ Konstante reakcij v reakcijah /7/-/17/ veljajo pri temperaturi $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹⁸ Novejše raziskave kažejo, da se O_3 v nizu verižnih reakcij ne le porablja, pač pa se tudi regenerira in ponovno vstopa v verižne reakcije [187].

¹⁹ Vrednost konstante v reakciji /17/ se v literaturi razlikujejo vsaj za red velikosti. Von Gunten (2003) navaja vrednosti $k = 1 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na osnovi starejših raziskav iz 80. let 20. stoletja [35], novejša raziskava Gardonija in sod. (2012) pa navaja vrednost $k = 1,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [187]. Do razlik oz. velikega raztrosa rezultatov prihaja zaradi različnih eksperimentalnih pogojev ter privzetih reakcijskih mehanizmov, po katerih so se določevale vrednosti k .



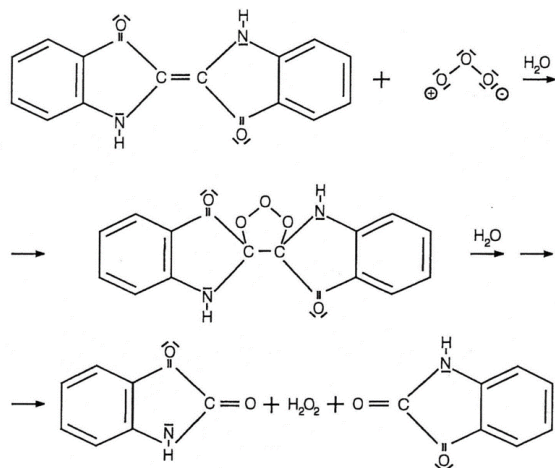
Slika 11: Mehanizmi reakcij spontanega razpada ozona v »čisti« vodi (Staehelin in Hoigné, 1985) [195].

Figure 11: Reaction mechanisms of ozone decomposition in "pure" water (Staehelin and Hoigné, 1985) [195].

- *Direktne oz. neposredne reakcije ozona s tarčno snovjo M*

Ozon je pri direktnih reakcijah s tarčnimi snovmi M selektiven oksidant. V splošnem direktne reakcije O_3 potečejo z organskimi spojinami ki vsebujejo dvojne vezi, aktiviranimi aromatskimi spojinami (vsebujejo npr. alkilno, fenilno, vinilno ali metilensko funkcionalno skupino) ali ionskimi oblikami, ki se hitro oksidirajo s prenosom elektronov (npr. sulfidi, (S^{2-}), kovinski ioni v reduciranih oblikah (Fe^{2+} , Mn^{2+}), amini ipd.). To pomeni, da hitro reagira s snovmi, ki imajo v svoji strukturi več takšnih kemijskih oblik in le počasi s tistimi, ki teh lastnosti nimajo.

Možne mehanizme direktne oksidacije organskih snovi z O_3 , predvsem nenasičenih (alkenov oz. olefinov) je med prvimi podrobneje razložil Rudolf Criegee (1902–1975) in jih še danes poznamo pod imenom Criegeejev mehanizem. Poleg povezav s področji priprave in čiščenja vode, se ta mehanizem uporablja v številnih industrijskih procesih s področja organske kemije, tudi v primeru uporabe drugih topil (ne samo H_2O). Criegee je ugotovil, da se dvojne vezi v nenasičenih organskih spojinah z O_3 cepijo tako, da zelo reaktivni ozonidni anion ($O_3^{\cdot-}$) razcepi eno od vezi ter s tem nastanejo nestabilni intermediati (ozonidi), ki hitro razpadajo dalje. Primer takšne reakcije je direktna oksidacija barvila indigo z O_3 , kot je ponazorjeno na sliki 12. Danes sicer mehanizme direktne oksidacije z O_3 poznamo precej bolj podrobno, vendar zaradi kompleksnosti samih možnih reakcij ozona in mnogoterih intermediatov še vedno ne popolno [29, 72, 199].



Slika 12: Criegeejev mehanizem direktne oksidacije barvila indigo z O_3 , povzeto in spremenjeno po [200].

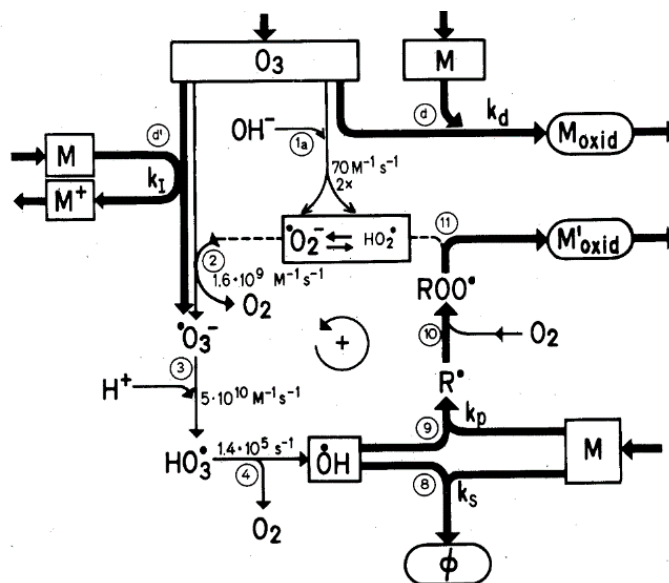
Figure 12: Direct O_3 oxidation of indigo dye the Criegee mechanism, adopted and modified from [200].

- *Indirektne oz. posredne reakcije ozona s tarčno snovjo M in hidroksilni radikal*

Med indirektne reakcije ozona štejemo vse tiste, ki potečejo vzporedno z enim od vmesnih produktov verižnega razpada ozona, kot smo jih navedli v reakcijah /7/-/17/. V mislih imamo predvsem reakcije s $HO\bullet$, ki so za do nekaj redov velikosti hitrejšje kot reakcije direktnega ozoniranja (preglednica 10, poglavje 3.1.3.). Na sliki 13 je predstavljen mehanizem direktnih in indirektnih reakcij O_3 s tarčno organsko spojino M, kot sta ga predstavila Staehelin in Hoigné (1985) [195]. Produkti direktnih reakcij M z O_3 so označeni kot M_{oxid} , produkti M z drugimi radikali (npr. $HO_2\bullet$) kot M'_{oxid} ter produkti M s $HO\bullet$ kot Φ .

Zapišemo lahko naslednje splošne zveze pri oksidaciji M z O_3 , pri čemer z_i predstavlja stehiometrijski koeficient pri reakciji:





Slika 13: Mehanizmi direktnih in indirektnih reakcij v vodi raztopljenega O_3 s snovjo M (Staehelin in Hoigné, 1985) [195].

Figure 13: Direct and indirect reaction mechanisms of dissolved O_3 with the substance M in water (Staehelin in Hoigné, 1985) [195].

Privzamemo, da lahko direktno in indirektno oksidacijo z O_3 opišemo s kinetiko reakcij II. reda pri stacionarnih (ravnotežnih) pogojih. Hitrost oksidacije $r(M)$ je tedaj odvisna od koncentracije $c(M)$ in hitrosti reakcij direktne in indirektna oksidacije, kar zajamemo s konstantami reakcij direktne oksidacije M (k_D) in koncentracijo raztopljenega ozona c_L ter konstantami reakcij indirektna (radikalske) oksidacije M (k_R) in koncentracijo $HO\bullet$:

$$r(M) = c(M) \cdot \left[\underbrace{k_D \cdot c_L}_{\text{direktna oksidacija}} + \underbrace{k_R \cdot c_{HO\bullet}}_{\text{indirektna oksidacija}} \right] \quad (29)$$

Vrednosti k_D in k_R je potrebno določiti eksperimentalno ali kot pripomoček uporabiti vrednosti iz literature, pri čemer velja opomniti, da eksperimentalni pogoji na le-te bistveno vplivajo in jih je potrebno za konkreten primer preučiti ter kritično uporabljati. Za določitev dejanske hitrosti oksidacije M, je potrebno enačbo (29) zapisati za vse tarčne spojine, njihove oksidacijske intermediate in reakcije, ki so vpletene v verižne reakcije indirektna oksidacije z O_3 . Zelo težko je razčleniti, s katerimi mehanizmi bodo reakcije potekale v realnih vodnih raztopinah, toliko bolj, ker se v raztopini ne nahaja zgolj ena vrsta M. V vodi, ki vsebuje NOM, težavo predstavlja že dejstvo, da sestave le-teh nikoli natančno ne poznamo, zato je modeliranje izidov oksidacije še danes praktično nemogoče oz. omejeno na uporabljene predpostavke in uporabo poznanih parametrov kinetike reakcij.

Hitrost porabe ozona v sistemu z i prisotnimi snovmi M_i je povezana s stehiometričnim koeficientom z_i (reakcije /18/-/22/) in hitrostjo razpada ozona brez reakcije z M_i :

$$r(O_3) = \sum_{i=1}^n r(O_3)_i = \sum_{i=1}^n \underbrace{\frac{z_i \cdot r(M_i)}{\text{reakcije ozona s snovmi v raztopini}}}_{\text{reakcije ozona s snovmi v raztopini}} + \underbrace{k_d \cdot c_L}_{\text{razpad ozona}} \quad (30)$$

Konstanta hitrosti reakcije razpada ozona k_d s koncentracijo c_L povezuje delež ozona, ki bi razpadel tudi, če M v raztopini ne bi bile prisotne.

Pri ozoniranju pitne vode so običajno relativne koncentracije O_3 v primerjavi s koncentracijami tarčnih M zelo visoke, zato hitrost reakcij oksidacije $r(M)$ običajno predstavlja omejitveni dejavnik, pri čemer so zelo pomembne indirektne reakcije, manj pomembne ali celo zanemarljive pa direktne reakcije. Izziv pri modeliranju reakcij ozoniranja pitne vode se zato običajno prevede na določevanje koncentracij $HO\bullet$, reaktivnih intermediatov ($O_2^{\bullet-}$, $O_3^{\bullet-}$ in $HO_3^{\bullet}$) in organskih radikalov v odvisnosti od sestave vodne raztopine.

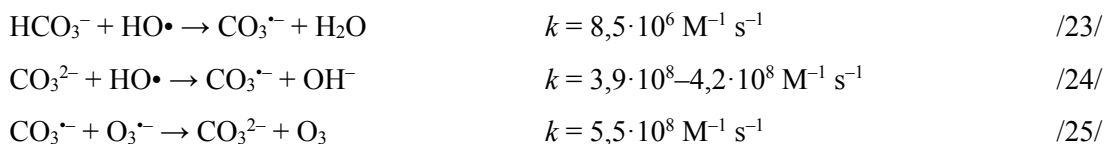
Pri ozoniranju odpadne vode so običajno relativne koncentracije O_3 v primerjavi s koncentracijami tarčnih M zelo nizke, zato snovni prenos ozona pogosto predstavlja omejitveni dejavnik. Direktne reakcije ozona so zelo pomembne in deloma potečejo že v mejnem filmu kapljevine pri raztapljanju plinastega ozona, vpliv indirektnih reakcij pa je majhen ali celo zanemarljiv. Koncentracija raztopljenega ozona c_L je pogosto enaka nič, hitrost odstranjevanja M pa zgolj funkcija hitrosti snovnega prenosa m . Izziv pri modeliranju reakcij ozoniranja odpadne vode se običajno prevede na določevanje lastnosti hidrodinamike in snovnega prenosa v reakcijskem sistemu.

- *Iniciatorji, promotorji in inhibitorji verižnih reakcij ozona v vodnih raztopinah*

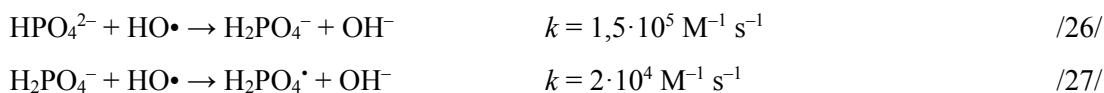
Snovi, ki direktno reagirajo z O_3 , prištevamo med t.i. iniciatorje kemijskih reakcij v reakcijah /7/-/17/. Iz reakcij /7/-/17/ izhaja, da je iniciacijo reakcij možno umetno pospešiti z dvigom pH (povečanje koncentracij OH^-) ali dodatkom H_2O_2 (povečanje koncentracij HO_2^-), kar vodi do napredne oksidacije – AOP. Primerjava konstant reakcij /7/ in /8/ nam pove, da je iniciacija reakcij s HO_2^- bistveno hitrejša kot z OH^- . Iniciatorji so lahko tudi UV svetloba, katalizatorji (npr. kovine, Fe^{2+} , Fe^{3+} , predvsem pa CrO_4^{2-} in $Cr_2O_7^{2-}$), NOM in huminske snovi. Slednje hkrati zaradi raznolike strukture delujejo tudi kot promotorji in inhibitorji [187]. Reakcija, opisana z reakcijo /17/, poteče zelo hitro in je še posebej pomembna v vodi z nizko koncentracijo inhibitorjev reakcij O_3 (nizke koncentracije DOC, nizka alkaliteta), saj vodi k porabi O_3 in $HO\bullet$, s tem pa znižuje oksidacijsko kapaciteto sistema [35].

Med promotorje prištevamo tiste snovi, ki neselektivne HO• pretvarjajo v visoko selektivne O₂^{•-} ali HO₂[•], npr. mravljična (metanojska) kislina oz. v splošnem karboksilne kisline z enim ali dvema C atomoma, metanol in drugi primarni alkoholi, glikol, glukoza, benzen, fosfatni ion idr. O₃ sam deluje kot promotor verižnih reakcij, enako velja za H₂O₂ oz. HO₂⁻ (reakcije /8/, /10/ in /11/). Huminske kisline sočasno delujejo tudi kot promotorji verižnih reakcij O₃, še posebej, ko poteče prva faza oksidacije le-teh, ko delujejo kot iniciatorji [195].

Inhibitorji indirektnih reakcij ozona so tiste snovi, ki po reakciji s HO• ne proizvajajo O₂^{•-}/ HO₂[•]. Acetatni ioni in organske snovi z alkilno funkcionalno skupino so značilni organski inhibitorji. Huminske kisline so lahko močan inhibitor, saj so vpletene tako v direktne kot indirektne reakcije ozona v vodnih raztopinah. Alkaliteta vode, podana kot koncentracija hidrogenkarbonatnih in karbonatnih ionov, predstavlja pomemben vir inhibitorjev reakcij O₃. HCO₃⁻ in CO₃²⁻ ne reagirajo z O₃, vendar hitro reagirajo z HO• (reakcije /23/-/25/) in so zato, CO₃²⁻ še bolj izrazito, močni inhibitorji indirektnih reakcij O₃. Najpomembnejše so reakcije CO₃²⁻ z O₃^{•-}, ki zmanjšujejo koncentracije tega pomembnega intermedijata v verižnih reakcijah in pri katerih nastaja karbonatni radikal CO₃^{•-}, ki lahko podobno kot O₃ direktno in selektivno reagira z NOM, hkrati pa regenerira O₃. V območju pH vrednosti med 7 in 9, značilnih za vodo v naravi, visoka alkaliteta ovira indirektne reakcije, ker pa so direktne reakcije počasnejše (preglednica 10), le-ta niža celotno hitrost reakcije (enačbi (29) in (30)) in učinek oksidacije.



Fosfati ne reagirajo z O₃, z HO• pa reagirajo počasi (reakcije /26/ in /27/ pri pH = 7), so hkrati promotorji in inhibitorji in zato vplivajo na indirektne reakcije O₃ ter skupaj s HCO₃⁻ in CO₃²⁻ vplivajo na snovni prenos (poglavje 3.2.4.).



3.2.8. *Vplivi izbranih fizikalno-kemijskih parametrov na reakcije ozona v vodnih raztopinah*

- *pH vrednost*

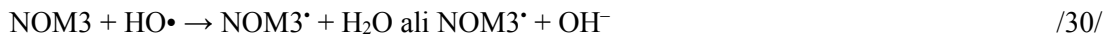
Poleg vpliva pH vrednosti na verižne reakcije O_3 (predvsem pri iniciaciji reakcij) ter ionske oblike posameznih reaktantov in produktov reakcij v reakcije /7/–/27/ ter snovi M, le-ta predstavlja pomembno vlogo pri reakcijah kislinsko-bazičnega ravnotežja. Slednje je še posebej pomembno za karbonatno ravnotežje. HCO_3^- in še posebej CO_3^{2-} so znani "požiralci" hidroksilnih radikalov. Čeprav je konstanta reakcije HCO_3^- in CO_3^{2-} z hidroksilnimi radikali (reakciji /23/ in /24/) bistveno manjša kot v primeru večine organskih onesnažil, so v vodi prisotni v množinah, ki so 100-, 1.000- ali celo 10.000-krat večje od koncentracij tarčnih snovi M. CO_3^{2-} hitreje reagira z $\bullet OH$ kot HCO_3^- . Koncentracije CO_3^{2-} v karbonatnem ravnotežju bistveno narastejo pri $pH > \approx 8$, zato je vpliv pH rednosti pri ozoniranju in AOP tako pomemben. Pozitiven efekt dviga koncentracije OH^- na indirektne reakcije O_3 v nizko mineralizirani (demineralizirani) vodi je izrazit do $pH \approx 8$, nadaljnji dvig pH pa povzroči inhibicijo reakcij. Navkljub tem dejstvom imajo na direktno in indirektno oksidacijo z O_3 bistveno večji vpliv raztopljenе organske snovi kot pa pH. Vpliv pH raztopin z različnimi vrstami in koncentracijami snovi M je še bolj kompleksen. Doseganje optimalnih hitrosti oksidacije M je, odvisno od lastnosti le-teh, možno tako v širokem območju pH kot pri točno določenih pH vrednostih. Za konstante direktnih in indirektnih reakcij snovi z O_3 je zato, poleg ostali eksperimentalnih pogojev, potrebno podati območje ali vrednost pH, pri katerih so bili parametri določeni. V primeru, da M vsebujejo raztopine z visoko koncentracijo drugih organskih in/ali anorganskih oblik ogljika in/ali drugih anorganskih soli, je pogosto potrebno optimalno področje (vrednost) pH določiti eksperimentalno, že določene pH vrednosti v literaturi pa uporabiti le kot izhodišče [7, 29, 35, 72].

- *Naravne organske snovi*

V vodi prisotne NOM in huminske kisline nastopajo kot iniciatorji, promotorji in inhibitorji verižnih (indirektnih) reakcij ozona v vodnih raztopinah, odvisno od njihovih koncentracij. V prvi fazi oksidacije potečejo direktne reakcije O_3 s takšnimi frakcijami NOM, ki so direktno reaktivne (NOM1) in iniciacija indirektnih reakcij O_3 s frakcijami NOM, ki takšen odziv povzročijo (NOM2) [35]:



Sledijo reakcije, ki so promotorji indirektnega razpada O_3 in reakcij NOM s $HO\bullet$. Nastajajo organski radikali (označeni kot $NOM3^\bullet$, reakcija /30/), ki vodijo do nastanka superoksidnih radikalov (reakcija /31/), le-ti pa z O_3 hitro ponovno tvorijo $HO\bullet$ (reakcije /10/–/16/):



Verižne reakcije /28/–/31/ pospešujejo razgradnjo O_3 do nastanka inhibitorjev verižnih reakcij (reakciji /32/ in /33/), ki so hkrati oksidirane NOM ter ostali inhibitorji, naštet v poglavju 3.2.7. (predvsem karbonati in hidrogenkarbonati). Pri reakciji /33/ se $O_2^{\bullet-}$ ne sproščajo oz. niso na voljo za nadaljnje reakcije, zato se veriga reakcij ustavi:



Izpeljanih je bilo več poskusov sklopitve kinetičnih parametrov direktne in indirektna oksidacije NOM z O_3 z uporabo spektroskopskih in strukturnih lastnosti NOM. Direktno oksidacijo (in iniciacijo) NOM z O_3 je možno dokaj dobro aproksimirati s poznavanjem koncentracije DOC in UV absorbance pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ (A_{254}). Frakcijo NOM, ki povzroča promocijo in inhibicijo indirektnih reakcij, pa je mnogo težje določiti oz. je do sedaj določena za uporabo v omejenem obsegu (kontroliranih pogojih), s tem pa brez prave praktične vrednosti [35]. Glede na kompleksnost problema reakcij ozona v prisotnosti raztopljenih snovi, se na osnovi preteklega raziskovalnega dela zato na tem področju uporabljajo nekatere poenostavitve in semiempirične oz. empirične splošne zveze [187]:

$$-\frac{dc_L}{dt} = k_d \cdot c_L^n \quad (31)$$

V enačbi (31) smo s k_d označili konstanto razpada oz. porabljanja ozona (angl. *decomposition*). Eksponent n predstavlja red reakcije O_3 s snovjo, ki ga porablja in je 1–2. Značilne so reakcije reda $n = 1,5$ in 2, pri čemer avtorji raziskav poudarjajo, da je ovrednotenje eksperimentalnih pogojev in pH bistveno za korelacije z vrednostmi n . Čeprav je po mehanizmih za večino reakcij z O_3 v osnovi značilna kinetika reakcij II. reda, zaradi mnogoštevilnih vplivov, ki jih ni vedno možno zajeti z modeli, marsikdaj z dovolj visoko natančnostjo in točnostjo (nekaj %) procese ozoniranja opišemo s kinetiko reakcij I. reda ($n = 1$) [29, 187].

Natančne sestave posameznih komponent NOM ne poznamo, zato za posredno kvantificiranje le-teh uporabljamo koncentracije DOC, za vsebnost aromatskih in nenasičenih vezi (reaktivnost) pa posredno spektralni absorpcijski koeficient UVA_{254} (poglavje 2.1) oz. absorbanco pri $\lambda = 254 \text{ nm}$, A_{254} . Zveza med konstanto reakcije razpada ozona v »realni« vodni raztopini k_d (v resnici ni konstanta), ki vsebuje snovi, zaradi katerih se sprožajo direktne in indirektne verižne reakcije, koncentracijo DOC (mg L^{-1}), alkaliteto, izraženo v $\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ in A_{254} (/), je podana z semiempiričnima izrazoma v enačbah (32) in (33) [187]:

$$\log k_d = -7,166 + 0,66 \cdot pH + 0,61 \cdot \log(\text{DOC}) - 0,42 \cdot \log\left(\frac{\text{alkaliteta}}{10}\right) \quad (32)$$

$$\log k_d = -3,93 + 0,24 \cdot pH + 0,7537 \cdot \log(A_{254}) + 1,08 \cdot \log(\text{DOC}) - 0,19 \cdot \log(\text{alkaliteta}) \quad (33)$$

Enačbi (32) in (33) sta določeni eksperimentalno.

Za indirektne reakcije O_3 z NOM (enačba (29)) oz. za reakcije $\text{HO}\cdot$ z NOM pri AOP, avtorji raziskav [29, 35, 187] navajajo velikosti konstant $k_{\text{HO}\cdot, \text{NOM}} = 1,3 \cdot 10^4 - 3,4 \cdot 10^4 \text{ L mg-C}^{-1} \text{ s}^{-1}$, kjer je koncentracija NOM podana kot DOC oz. v mg L^{-1} raztopljenega organskega ogljika.

- *Temperatura*

Prvi pomemben vidik vpliv temperature pri ozoniranju je padanje topnosti ozona z naraščanjem temperature (slika 9). Zato je zelo težko doseči enake koncentracije c_L , še posebej v sistemih s hitrimi kemijskimi reakcijami.

Za praktično katerokoli konstanto kemijske reakcije z O_3 velja, da je odvisna od temperature. Parametri reakcij z O_3 so mnogokrat podani pri temperaturi 20°C . Arrheniusov zakon povezuje vpliv sprememb temperature na konstante reakcij O_3 [29, 187]:

$$k_{d,T2} = k_{d,T1} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (34)$$

$k_{d,T1}$ in $k_{d,T2}$ sta konstanti porabljanja O_3 pri temperaturah T_1 in T_2 (K), E_a (kJ mol^{-1}) aktivacijska energija, R pa je splošna plinska konstanta ($R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Za vrednosti E_a pri reakcijah z O_3 velja, da predstavljajo kombiniran učinek vseh možnih ireverzibilnih in reverzibilnih, vzporednih in verižnih reakcij, ki povzročajo razpad in porabljanje O_3 in so lastne nekemu vzorcu in sestavi le-tega, pH in ostalim eksperimentalnim pogojem, zato zanje v literaturi najdemo širok nabor vrednosti 41,2–111,8 kJ mol⁻¹ [187]. Pri pretežno direktnih (selektivnih) reakcijah znašajo E_a pribl. 35–50 kJ mol⁻¹ [29]. Pri pretežno indirektnih (neselektivnih) reakcijah oz. reakcijah s $HO\bullet$, je vrednost E_a le 5–10 kJ mol⁻¹ [29, 187], zato temperatura bistveno bolj vpliva na direktne kot indirektne reakcije.

Poenostavljeno lahko zapišemo, da sprememba temperature v območju med 5 in 40 °C za 10 °C pri povišanju podvoji, pri znižanju pa razpolovi hitrosti kemijskih reakcij z ozonom [29].

3.2.9. Razmerja med koncentracijami $HO\bullet$ in O_3 – parameter R_{ct}

Kinetiko reakcij O_3 določa razmerje med indirektnimi (»takojšnjimi«, neselektivnimi) in direktnimi (»počasnimi«, selektivnimi) reakcijami. Elovitz in von Gunten [198] sta vpeljala t.i. parameter R_{ct} (/):

$$R_{ct} = c_{HO\bullet}/c_{O_3} = \int_0^t c_{HO\bullet} dt / \int_0^t c_{O_3} dt \quad (35)$$

Parameter R_{ct} je pri večini reakcij konstanten skozi ves čas trajanja reakcije t ali vsaj tekom velike večine tega časa. Posredno omogoča izračun koncentracij $HO\bullet$ iz koncentracij O_3 pri znani kinetiki reakcij, pri indirektnih reakcijah O_3 in napredni oksidaciji. V kombinaciji s hidravličnimi modeli omogoča dinamično modeliranje direktnih in indirektnih reakcij z O_3 (tudi dezinfekcije).

Zaradi časovne spremenljivosti temperature, pH, alkalitete, sestave in koncentracije NOM (DOC) v površinskih vodah (npr. zelo izrazito skozi letne čase), je marsikdaj težko napovedovati učinkovitost oksidacije z O_3 . Elovitz, von Gunten in Kaiser [167] so v študiji, ki so jo z uporabo pristopa R_{ct} opravili na primeru švicarskih rek in jezer kot virov pitne vode, ugotovili, da so se vrednosti R_{ct} pri vseh parametrih, upoštevanih v tej študiji, gibale v skupnem območju $7,0 \cdot 10^{-10}$ – $4,9 \cdot 10^{-7}$ ter izpeljali nekaj zanimivih ugotovitev v odnosu do razmerij v enačbi (35):

- (i) Sprememba temperature v območju 5–35 °C je pri deležu direktne oksidacije z O_3 (števec v enačbi (35)) povzročila 10-kratno znižanje produkta ct (mg L⁻¹ min⁻¹), pri deležu indirektne oz. oksidacije s $HO\bullet$ (imenovalec v enačbi (35)) pa praktično nobene. Vrednost R_{ct} se je zaradi učinka spreminjanja koncentracij O_3 pri direktni oksidaciji gibala od $6 \cdot 10^{-9}$ pri 5 °C do $8,5 \cdot 10^{-8}$ pri 35 °C;
- (ii) Sprememba pH v območju 6–9 je pri deležu direktne oksidacije z O_3 (števec v enačbi (35)) povzročila 40-kratno znižanje produkta ct , pri deležu oksidacije s $HO\bullet$ (imenovalec v enačbi (35)) pa praktično nobene. Vrednost R_{ct} se je zaradi učinka spreminjanja koncentracij O_3 pri direktni oksidaciji gibala od $1,2 \cdot 10^{-8}$ pri pH = 6 do $4,9 \cdot 10^{-7}$ pri pH = 9;

- (iii) Sprememba alkalitete v območju $0\text{--}2,5\text{ mmol L}^{-1}$ je pri deležu direktne oksidacije z O_3 (števec v enačbi (35)) za 4-krat znižala produkt ct , pri deležu oksidacije s $\text{HO}\cdot$ (imenovalec v enačbi (35)) pa za pribl. 2-krat. Vrednost R_{ct} je znašala $1,3 \cdot 10^{-7}$ v vodi brez alkalitete (0 mmol L^{-1}) in $1,5 \cdot 10^{-8}$ pri koncentraciji $2,5\text{ mmol L}^{-1}$ (pribl. 10-kratno znižanje). Na to sta vplivali tako znižanje izpostavljenosti zaradi direktne oksidacije z O_3 (števec v enačbi (35)) kot tudi oksidacije s $\text{HO}\cdot$ (imenovalec v enačbi (35));
- (iv) Sprememba koncentracije DOC v območju $0,7\text{--}3,2\text{ mg L}^{-1}$ (pri konstantni temperaturi, pH in dozi O_3) je pri direktni oksidaciji z O_3 (števec v enačbi (35)) povzročila relativno spremembo produkta ct za pribl. 60-krat, pri oksidaciji s $\text{HO}\cdot$ (imenovalec v enačbi (35)) pa za pribl. 10-krat. Vrednost R_{ct} se je v navedenem območju koncentracij DOC spreminjala (znižala) za pribl. 80-krat.

3.2.10. Strupenost ozona

Zaradi različnih možnosti uporabe ozona v zdravstveni hidrotehniki, okoljskem in kemijskem procesnem inženirstvu je umestno, da omenimo tudi nekaj za zdravje in okolje nevarnih lastnosti letga. Ozon je pri normalnih pogojih v plinasti fazi, zato je najbolj pogost način izpostavljenosti ljudi in živali z vdihavanjem. Glede na izvor poimenovanja (»smrdljiv«), je organoleptična meja za vonjanje ozona v zraku zelo nizka, že okrog $15\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$, bolj jasna zaznava pa pri koncentracijah okoli $30\text{--}40\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$. Že Schönbein je testiral strupenost in l. 1854 navedel, da 2 mg ozona zadostuje za smrt večjega zajca pri vdihavanju. Plinasti ozon draži sluznico oči in dihal. Akutni učinki vdihavanja nekaj desetink mg m^{-3} se pri človeku lahko odražajo v glavobolu, kašlju, suhem občutku grla in sluznic, bronhitisu, draženje nosu ipd. Višje koncentracije ($> 1\text{ mg m}^{-3}$) povzročijo draženje oči, slabost, tiščanje v prsnem košu, nabiranje tekočine v pljučih, občutke tesnobe, pojav kislega občutka v ustih ipd. Še višje koncentracije ($> 2\text{ mg m}^{-3}$) povzročajo oteženo dihanje (dispnejo), kašljanje, občutek dušenja, vrtoglavico, povišan srčni pulz, znižan krvni tlak, močno tiščanje ali krče v prsnem košu, bolečine v celem telesu in splošno slabo počutje. Ocenjuje se, da nezavest, krvavitve v pljučih in smrt nastopijo pri koncentracijah $> 20\text{ mg m}^{-3}$ oz. da je smrtna koncentracija pri človeku 50 mg m^{-3} ob 30-minutni izpostavljenosti. Kronična (dolgotrajna) izpostavljenost ozonu izkazuje podobne učinke kot akutna, odvisno od trajanja izpostavljenosti in koncentracij. Kronični učinki se kažejo kot astma, alergijske reakcije in težave pri dihanju. Pri študijah strupenosti na živalih in ljudeh so se pokazali posredne in neposredne poškodbe genetskega materiala tkiv, zato je ozon uvrščen med snovi, za katere obstaja sum, da imajo kancerogeni potencial (skupina B). Zaradi navedenega se izpostavljenost ljudi ozonu regulira s predpisi. V večini industrializiranih držav so dovoljene meje izpostavljenosti ozonu v zraku na delovnih mestih pod $200\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ oz. $0,1\text{ mL m}^{-3}$ kot 8-urna vrednost. V stiku s kožo je, odvisno od koncentracij in pogojev izpostavljenosti, možen pojav srbečice, opeklin ali ozeblin. Zaradi navedenega se sistemi ozoniranja ščitijo s tehničnimi sredstvi – merilniki koncentracij O_3 v prostoru, ki izklaplajo proizvodnjo ozona in vkaplajo sisteme za prezračevanje [29, 72].

3.3 Pregled učinkovitosti izbranih postopkov ozoniranja in kombinacij drugih postopkov z ozoniranjem v vodi z različnimi lastnostmi in koncentracijami NOM

V tem poglavju podajamo rezultate nekaterih raziskav na obravnavanem področju. Zaradi velike raznolikosti organskih obremenitev, ostalih fizikalno-kemijskih parametrov vzorcev in eksperimentalnih pogojev, so rezultati navedeni po posameznih raziskavah (in ne kot zbirnik rezultatov), saj so le-ti mnogokrat medsebojno neprimerljivi prav zaradi zelo različnih pogojev, v katerih so bili pridobljeni. Ena od pomanjkljivosti objav pri raziskavah z ozonom je dejstvo, da avtorji večinoma ne podajajo enakovrednih parametrov, ki bi zajemali vse vidike hidrodinamičnih, fizikalnih, kemijskih in kinetičnih pogojev.

3.3.1. *Pred-ozoniranje pitne vode v kombinaciji s filtracijo*

Pred-ozoniranje je uveljavljen način zmanjševanja koncentracij predhodnic kloriranih (halogeniranih) DPB zaradi rezidualnega kloriranja v pitni vodi, ki vsebuje več kot $\approx 2 \text{ mg L}^{-1}$ NOM oz. DOC. Koncentracije THM, AOX (TOX), HAA in dikloroacetonitrilov se običajno s pred-ozoniranjem znižajo za 5–75 %, koncentracije nekaterih pa se lahko celo povečajo (npr. halogenirane nitro- spojine) [154]. Da je to zelo odvisno od vodnega vira in ostalih uporabljenih enotnih postopkov priprave vode, je razvidno iz raziskave Guayave in sod. [61], ki so primerjali učinke počasne filtracije s peščenimi filtri in z ali brez kombinacije s pred-ozoniranjem. Vir pitne vode je bilo jezero s povprečnimi koncentracijami TOC $3,9 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7,15, $\text{UVA}_{254} 0,138 \text{ cm}^{-1}$ in prisotnimi koliformnimi mikroorganizmi (fekalni 4 in skupni 19 na 100 mL), kjer je že bil delujoč sistem priprave vode s peščenimi filtri in kloriranjem kot primarno in rezidualno dezinfekcijo. Peščeni filtri so TOC odstranili le do koncentracije 3,6–3,7 mg L^{-1} . Povprečna doza dovedenega O_3 je znašala 3,55 mg L^{-1} (pribl. 1 mg na mg TOC). Primerjava vzporednih eksperimentov z in brez uporabe O_3 je pokazala, da je ozon znižal TOC na pribl. 3,3 mg L^{-1} ob sočasnem znižanju UVA_{254} na 0,085 cm^{-1} (0,110–0,120 brez uporabe O_3). Posebej pomembno je dejstvo, da je ozon hkrati vršil funkcijo primarne dezinfekcije, saj koliformni mikroorganizmi v filtriranih vzorcih niso bili več prisotni (brez uporabe O_3 1 fekalni in 9 skupnih koliformnih MO na 100 mL), kar posredno pomeni, da so doze sekundarnih dezinfekcijskih sredstev (klora) lahko nižje. Uporaba O_3 je prav tako znižala nastanek THM (za 44 %) in HAA (za 37 %).

Karnik in sod. [201] so preučili učinek pred-ozoniranja na ultrafiltracijo (UF) s keramičnimi membranami in vplive na nastanek DBP (THM, HAA, aldehidi, ketoni, ketokislina). Vzorec je bil pridobljen iz jezera z relativno visoko koncentracijo TOC = 8,6–11,6 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0,160\text{--}0,180 \text{ cm}^{-1}$, pH = 7,7–8,6 in alkaliteto vode 145–157 mg L^{-1} (CaCO_3). Koncentracije dovedene plinaste faze O_3 so znašale 1,5 in 2,5 ter 10 mg L^{-1} pri pretoku 100 mL min^{-1} .

Poleg vplivov različne stopnje filtracije membran (MWCO 1 kDa, 5 kDa in 15 kDa), so avtorji preučili tudi vpliv znižanja pH vrednosti vode s pH = 8,2 na pH = 7,0. Rezultati so pokazali, da kombinacija pred-ozoniranja in UF izboljša odstranjevanje DOC (za pribl. 5–20 %), UVA₂₅₄ (pribl. 15–35 %) in DBP (do pribl. 10 % v primeru THM in do pribl. 20 % v primeru HAA) v primerjavi s tema dvema kot samostojnima enotnima postopkoma. Različne koncentracije nastalih DBP pri različnih koncentracijah O₃ so podprle hipoteze, da so predhodnice THM in HAA različno reaktivne z O₃. Membrane z najmanjšo stopnjo filtracije (1 kDa) so izkazale večji učinek pri odstranjevanju DBP. Znižanje pH z 8,2 na 7,0 je v splošnem pokazalo boljše rezultate pri znižanju koncentracij DOC po kombiniranem čiščenju in nekoliko (10–25 %) nižje koncentracije THM in HAA.

3.3.2. *Ozoniranje pitne vode v funkciji zniževanja nastanka DBP*

Spremembe frakcij DOC pri ozoniranju in njihov vpliv na tvorjenje THM (formacijske potenciale, maksimalne koncentracije nastalih DBP pri predoziranjju klora, angl. *formation potentials* – FP) so preučevali Galapatejeva in sod. [202] na laboratorijsko obdelanih in pripravljenih (oborjenih, filtriranih) vzorcih jezerske in rečne vode s koncentracijami DOC 5 mg L⁻¹. Doze dovedenega O₃ so znašale 3 mg na mg DOC. Medtem, ko so se koncentracije DOC znižale za le 16 %, so se koncentracije THM-FP znižale za 43 %. Avtorji so spremljali pretvorbe hidrofobnih in hidrofilnih frakcij DOC pri ozoniranju ter potrdili, da koncentracije hidrofobnih frakcij DOC padajo, hidrofilnih pa naraščajo. Po ozoniranju se je reaktivnost obeh frakcij DOC s klorom znižala za 15–39 % (kot znižanje THM-FP), kar so avtorji pripisali uspešni oksidaciji reaktivnih mest v strukturah DOC z O₃, ki bi sicer reagirale s klorom in potencialno tvorile THM. Pretvorbi hidrofobnih frakcij DOC v hidrofilne brez znižanja koncentracij le-tega, avtorji pripisujejo največ zaslug za znižanje THM-FP, kar pa ne velja v vseh primerih. Poleg znižanja koncentracij THM-FP je študija, odvisno od vodnega vira in sestave DOC, pokazala tudi 17–63 % znižanje koncentracij fenolnih spojin v ozoniranih vzorcih.

Raziskava, ki so jo opravili Chang in sod. [203] je preučevala učinek pred-ozoniranja kot postopka za oksidacijo NOM (DOC) in zmanjševanje DBP v pitni vodi, pridobljeni iz površinske vode (jezero, akumulacija). Koncentracije DOC v neobdelani vodi s temperaturo 13,8–21,7 °C so znašale 4,0 ± 1,3 mg L⁻¹, alkaliteta je znašala 190–269 mg L⁻¹ (CaCO₃), pH pa 7,8–8,0. Avtorji so DOC razdelili po hidrofilnih, hidrofobnih, nevtralnih, kislih in bazičnih frakcijah ter preučili vpliv ozoniranja na le-te. Poleg tega so preučili učinek pred-ozoniranja na potenciale tvorjenja DBP s klorom, to je THM-FP in AOX-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev z razmerjem koncentracij NaOCl : DOC = 3 : 1 v 7 dneh. Doza dovedenega O₃ je znašala 1,5 mg na mg DOC. Pri reakcijskem času 40 min se je koncentracija DOC zmanjšala za 47 %, pri čemer so koncentracije frakcij HA znižale za 23 %, FA za 9 %, hidrofobnih nevtralnih frakcij za 16 % in hidrofilnih kislih frakcij za 21 %.

V primerjavi z neobdelanimi vzorci je pred-ozoniranje znižalo THM-FP za 50–67 % predvsem za frakcije HA in FA, na hidrofobne nevtralne in hidrofilne kisle frakcije pred-ozoniranje ni imelo vpliva, pri hidrofilnih nevtralnih frakcijah pa se je THM-FP podvojili. Raziskava je ugotovila tudi, da se velik oz. pretežen del oksidacije, ki zniža koncentracije THM-FP, zgodi že po 2 minutah ozoniranja: v primeru HA 42 %, v primeru FA pa 70 %. Tudi na AOX-FP je imelo pred-ozoniranje ugodne učinke, saj se je vrednost le-teh v surovi vodi znižala za 54%, v frakcijah FA in hidrofobnih nevtralnih NOM pa za 46 % in 38 %. Učinek ozoniranja na parameter $SUVA_{254}$ ($\lambda = 254$ nm) se je izrazil kot pribl. 50 % znižanje le-tega (zmanjšanje koncentracij aromatskih molekul) v primeru HA, FA, hidrofobnih in hidrofilnih nevtralnih frakcij ter v 2-kratnem povečanju v primeru hidrofilnih kislih frakcij (povečanje koncentracij aromatskih molekul).

Tvorjenju bromata (BrO_3^- , mejna vrednost v pitni vodi večini držav po svetu znaša $10 \mu\text{g L}^{-1}$, poglavje 2.4.8.) kot DBP pri ozoniranju pitne vode je posvečeno veliko pozornosti. Selcuk in sod. [204] so na primeru površinske vode s koncentracijami $TOC = 5,5 \text{ mg L}^{-1}$, $Br^- = 206 \mu\text{g L}^{-1}$, alkaliteti 175 mg L^{-1} ($CaCO_3$), $UVA_{254} = 0,012 \text{ cm}^{-1}$ ter pri $pH = 8,3$ in temperaturi 20°C , preučevali vplive pred-ozoniranja na naknadno koagulacijo z $Al_2(SO_4)_3$ kot mehanizmom odstranjevanja TOC, s sočasno funkcijo kontrole nastanka bromata. Pod danimi eksperimentalnimi pogoji so avtorji ugotovili, da se pri optimalni dozi uvedenega O_3 $0,8 \text{ mg na mg TOC}$ in reakcijskem času 1 min učinek odstranjevanja le-tega poveča na 50 % v primerjavi s samostojno koagulacijo (22 % pri dozi $Al_2(SO_4)_3$ 60 mg L^{-1}) pri dozi $Al_2(SO_4)_3$ 40 mg L^{-1} , kar potrjuje ugodne učinke pred-ozoniranja na koagulacijo. Takšne doze O_3 niso vplivale na TOC ali pH (znižanje vrednosti $< 2 \%$). Ob tem je po pred-ozoniranju koncentracija bromata znašala $8 \mu\text{g L}^{-1}$, po koagulaciji pa bromata v vzorcih niso zaznali. Nadalje so avtorji ugotovili, da je povečanje doze ozona in podaljšanje reakcijskega časa na 3 min povzročilo povečanje koncentracij bromata (do $54 \mu\text{g L}^{-1}$), pri čemer optimalna doza $Al_2(SO_4)_3$ 40 mg L^{-1} na odstranjevanje le-tega praktično ni vplivala, povečanje doze koagulant do 100 mg L^{-1} pa je odstranilo le 26 % le-tega. Rezultati raziskave ponovno poudarjajo, kot so poudarili tudi Roustan in sod. [205], da so optimalni pogoji (doze, reakcijski časi) oksidacije z O_3 zelo pomembni za doseganje zelenih učinkov, pri tem pa zanašanje na nadaljnje postopke čiščenja za omejevanje nastajanja DBP ni primerno.

3.3.3. **Kombinacije ozoniranja in koagulacije**

Primernost pred-ozoniranja za izboljšanje koagulacije z $Al_2(SO_4)_3$ in zniževanja nastanka DBP (THM) v površinskem viru pitne vode (jezero, akumulacija) potrjuje tudi raziskava Chianga in sod. [206]. Surova voda z motnostjo $10 \pm 5 \text{ NTU}$ je vsebovala koncentracije DOC $7,8 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, UVA_{254} $0,144 \pm 0,010 \text{ cm}^{-1}$, $SUVA_{254}$ $1,84 \pm 0,09 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pri $pH = 7,1 \pm 0,3$. Avtorji so ugotovili, da je bilo za doseganje optimalnih učinkov pred-ozoniranja potrebno dvigniti pH na 9 pri dozi O_3 $0,45 \text{ mg na mg DOC}$. Pri dozi koagulant 100 mg L^{-1} , se je THM-FP znižal za pribl. 48 %, pred-ozoniranje z naknadno koagulacijo z navedeno dozo koagulant pa je THM-FP znižalo za pribl. 60 %.

Učinek kombinacij pred-ozoniranja in koagulacije na odstranjevanje NOM pri dozi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 100 mg L^{-1} so avtorji pripisali predvsem sposobnosti ozona za oksidacijo hidrofobnih frakcij le-teh (pribl. 20 % znižanje koncentracij hidrofobnih frakcij in le pribl. 10 % znižanje hidrofilnih frakcij), posredno izraženo kot znižanje SUVA_{254} z začetnih 1,65 na 0,63 $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$. Koagulant sam praktično ni imel vpliva na različne frakcije NOM, ne glede na dozo le-tega (SUVA_{254} 1,69–1,72 $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$, ne glede na dozo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Frakcije, ki sestavljajo NOM, bistveno vplivajo na koncentracije in sestavo DBP. To dejstvo so potrdili Huang in sod. [207], ki so preučevali vpliv sestave NOM na tvorjenje DBP pri uporabi ozona za dezinfekcijo. DOC v surovi vodi je znašal 2,9 mg L^{-1} , od tega 1,7 mg L^{-1} hidrofobnih in 1,2 mg L^{-1} hidrofilnih frakcij. Voda iz podzemnega vira (motnost < 1 NTU, alkaliteta 121 mg L^{-1} CaCO_3 , el. prevodnost 833 $\mu\text{S cm}^{-1}$ pri 25 °C) v stiku z morsko vodo (somornico) je vsebovala relativno zelo visoke koncentracije Br^- 0,11–2,04 mg L^{-1} . pH vode so avtorji spreminjali v območju 5,5–8,5, kar vpliva tako na direktne in radikalske reakcije O_3 (poglavje 3.2.7.), kot na ravnotežja bromove (I) kisline (HOBr). Doze dovedenega O_3 so znašale 0,5–11 mg na mg DOC, kontaktni čas pa 10 min. Avtorji koncentracij bromata v ozonirani vodi z dozo O_3 5,0 mg L^{-1} na mg DOC sicer ne podajajo, koncentracije bromiranih THM in HAA, predvsem bromoforma (CHBr_3), pa so pribl. dvakrat večje pri pH = 5,5 kot pri pH = 8,5. Ravno obratno sorazmerje so pokazale koncentracije aldehydov. Raziskava osvetljuje še nekaj zelo pomembnih vidikov razmerja uporabljenih doz O_3 na koncentracijo DOC. Koncentracije nastalih bromiranih DBP in aldehydov so zelo odvisne od doze O_3 . Pri koncentracijah O_3 2–5 mg na mg DOC koncentracije DBP in intermediatov oksidacije naraščajo, z vrhom pri koncentraciji O_3 2 mg na mg DOC, ko so tudi za faktor 3–4 višji kot pred oksidacijo z O_3 . Nadaljnje višanje doze O_3 do 11 mg na mg DOC pa koncentracije DBP in intermediatov ponovno zniža praktično na vrednosti pred ozoniranjem ali nižje. Razlog je v tem, da nizke doze O_3 s kratkim reakcijskim časom le delno razgradijo (depolimerizirajo) visokomolekularne frakcije NOM do aldehydov in predhodnic DBP z Br, nadaljnja oksidacija pa intermediate in predhodnice nadalje oksidira na organske kisline (npr. karboksilne) ali pa jih mineralizira, kar zniža nastanek DBP. Raziskava je pokazala tudi, da so med frakcijami NOM, HA in FA najbolj reaktivne z O_3 , hidrofilne nevtralne pa najmanj.

Pred-ozoniranje ima lahko nasprotno tudi negativne vplive na odstranjevanje NOM z naknadno koagulacijo. Kot navajata Bose in Reckhow [208], pred-ozoniranje vode, ki poleg HA in FA vsebuje znaten delež kislih in nevtralnih hidrofilnih frakcij, pri dozah O_3 0,3–0,7 mg na mg TOC lahko pomeni, da bo O_3 hitro reagiral z bolj reaktivnimi hidrofobnimi frakcijami, preostanek prevladujočih nevtralnih in kislih hidrofilnih frakcij pa se bo pri naknadni koagulaciji z $Al_2(SO_4)_3$ pri dozi 60 mg L^{-1} le stežka odstranil, s tem pa negativno vplival na nastanek DBP pri dezinfekciji s klorom (hidrofilne in hidrofobne frakcije naj bi prispevale vsaka pribl. 50 % k nastanku DBP). V konkretnem primeru je reakcija v vodi z začetno koncentracijo DOC $3,45 \pm 0,07$ mg L^{-1} pri dozi O_3 1,6 mg na mg TOC pri pH = 7 pokazala, da 70 % porabljenega O_3 reagira FA in HA, ki sta skupaj sestavljali 45 % DOC.

Hidrofilne nevtralne frakcije so porabile le pribl. 11 % O_3 , čeprav so sestavljale 22 % DOC. Nižje doze O_3 (0,3–0,7 mg na mg TOC) so še poudarile prednostno reaktivnost O_3 s HA in FA. Avtorja zato predlagata, da se ozoniranje izvede po predhodni koagulaciji (odstranjevanje hidrofobnih frakcij), za ozoniranjem (oksidacija hidrofilnih nevtralnih frakcij) pa se koagulacija ponovi z vnaprej hidroliziranimi flokulami $Al(OH)_3$ (adsorpcija nehuminskih frakcij na flokule $Al(OH)_3$), kar naj bi izboljšalo učinke tako koagulacije kot ozoniranja in znižalo tvorjenje kloriranih DBP.

3.3.4. Kombinacije ozoniranja in adsorpcije ter biološke filtracije na zrnatem aktivnem oglju

Seredyńska-Sobecka in sod. [209] so preučevali vplive pred-ozoniranja HA pri pH = 7 na naknadno biološko filtracijo na zrnatem (granuliranem) aktivnem oglju (GAC). Koncentracije HA so znašale 8 mg L^{-1} , kar se je odrazilo v koncentracijah TOC 4,4 mg L^{-1} , KPK (Mn metoda) 5,2 mg- O_2 L^{-1} , UVA_{254} pa je znašala 0,308 cm^{-1} . Doza dovedenega O_3 je znašala 1,4 mg na mg TOC pri kontaktnem času 1 min. Ozoniranje ni vplivalo na koncentracije TOC, da mineralizacija pri oksidaciji ni potekla pa so dokazale koncentracije anorganskega ogljika (IC), ki se tudi niso spremenile. Za le 10 % je padla koncentracija KPK. Na transformacije organskih intermediatov in stranskih produktov je nakazovala sprememba UVA_{254} , ki se je znižala za 26 %, za 44 % pa se je znižala tudi obarvanost vzorca (po Pt lestvici). Različne vrste GAC z različno stopnjo biološke aktivacije (količino biomase) so pokazale, da je pred-ozoniranje tipično za 5–22 % izboljšalo odstranjevanje TOC, KPK, UVA_{254} in obarvanosti na GAC (odvisno od vrste le-tega), kar so potrdile tudi povečane koncentracije IC (mineralizacija) po kombiniranem čiščenju: s pred-ozoniranjem so narasle z 0,4 mg L^{-1} do 2,7–10,9 mg L^{-1} , brez pred-ozoniranja pa do pribl. 8 mg L^{-1} . Raziskava je potrdila izboljšan učinek biološke filtracije z GAC z uporabo pred-ozoniranja, pri čemer je adsorpcija na GAC igrala prevladujočo vlogo.

Kombinacijo ozoniranja in naknadne (biološke) filtracije oz. adsorpcije na GAC za odstranjevanje fenolov kot mikroonesnažil je v drugi raziskavi preučevala ista skupina (Seredyńska-Sobecka in sod. [110]). Vzorci so pred ozoniranjem vsebovali 8,79–12,23 mg L^{-1} fenola pri koncentracijah TOC 6,9–9,8 mg L^{-1} , KPK 10–20 mg- O_2 L^{-1} (Mn metoda) in BPK_5 6,1–14,2 mg L^{-1} . UVA_{254} se je gibala v območju 0,0989–0,1907 cm^{-1} . Temperature vzorcev so znašale 19,8–25,5 °C pri pH = 6,95–7,06.

Doze dovedenega O_3 so znašale 0,7–2,5 mg na mg TOC, kontaktni časi pa so znašali 1–5 min. Po 1 min reakcije in dozi O_3 0,7 mg na mg TOC se je koncentracija fenola znižala za 41 %. 90 % fenola se je, neodvisno od reakcijskega časa, odstranilo pri dozah O_3 1,9–2,5 mg na mg TOC, pri tem pa se je TOC znižal (mineralizacija) le za 0–32 %, KPK pa za 10–49 %, kar nakazuje na nastanek organskih intermediatov in stranskih produktov. Le-ti so bili večinoma kisli, saj se je pH znižal na 3,76–5,39. Pri najnižji dozi O_3 (1,5 mg na mg TOC) in najkrajšem reakcijskem času (1 min) ter pri reakcijskem času 3 min, je prišlo po oksidaciji do povečanja BPK_5 (večje biorazgradljivosti) za 33 % (1 min) in 9 % (3 min), UVA_{254} pa se je pri teh pogojih znižala za 17 % (1 min) oz. 53 % (3 min). Podaljševanje reakcijskega časa do 5 min je povzročilo znižanje koncentracij fenola do 99 % že pri dozi O_3 2 mg na mg TOC. Tudi pri vseh ostalih dozah O_3 je daljši reakcijski čas spremenil lastnosti intermediatov in stranskih produktov: koncentracije aromatskih obročev so se zmanjšale (znižanje UVA_{254} do 53 %, kar je zaželeno), BPK_5 pa se je znižala do 63 % (kar za biološko stopnjo na GAC ni ugodno). Nadaljnje analize vplivov na biorazgradljivost na GAC so pokazali, da je za celokupni najboljši učinek kombiniranega procesa (zmanjšanje koncentracij fenola za 99 %, zmanjšanje UVA_{254} do 93 %, TOC do 74 %, KPK do 93 %) potrebna le relativno nizka doza O_3 (1,5–1,9 mg na mg TOC) pri najdaljšem reakcijskem času O_3 (5 min) ter kontaktnem času na GAC, daljšem od 5 min. Bistven sklep te raziskave poudarja pomembnost koncentracij in reakcijskih časov O_3 pri kombiniranih načinih čiščenja – ni nujno, da relativno visoke doze O_3 pri zelo dolgih reakcijskih časih pomenijo najboljši rezultat kombiniranega čiščenja.

3.3.5. *Vpliv ozoniranja na povečanje deleža biorazgradljivega organskega ogljika*

Lastnost O_3 pri oksidaciji jezerske vode ali vode iz akumulacij s prisotnim fitoplanktonom (algami) je nastanek biorazgradljivega organskega ogljika – BDOC (ponekod navedeno kot AOC – angl. *assimilabile organic carbon*). Poleg vpliva na mikrobiološko (ne)stabilnost tako pripravljene vode, fitoplankton izdatno prispeva k nastanku organskih DBP – aldehydov, ketonov in karboksilnih kislin. V dveh raziskavah, ki so jih izvedli Hammes in sod. [33, 210], so avtorji ugotovili, da že zelo nizke vrednosti izpostavljenosti ozonu 0,08–0,8 min $mg\ L^{-1}$ (*ct*, produkt reakcijskega časa in koncentracije) v primeru površinske (jezerske) vode s koncentracijami DOC 1,2–1,4 $mg\ L^{-1}$ in 3,9–4,0 $mg\ L^{-1}$ povzročijo dvig koncentracij DOC v vodi zaradi razpada celic fitoplanktona in sproščanja z DOC bogatih celičnih tekočin v vodo. Pri dozah O_3 2 $mg\ L^{-1}$ in izpostavljenosti 2–16 min $mg\ L^{-1}$ je DOC narastel za 0,2 – 0,4 $mg\ L^{-1}$, od tega pa je bilo kar 90 % BDOC (pri *ct* 2 min $mg\ L^{-1}$) oz. 67 % (pri *ct* 16 min $mg\ L^{-1}$). Tako nastali BDOC (AOC) lahko vzpodbuja razrast mikroorganizmov v vodovodnem sistemu in vpliva na skladnost vode pri potrošniku.

V primeru, ko so v vodi prisotne pretežno fulvične kisline, ozoniranje lahko pripomore k boljši adsorpciji in biološki razgradnji na GAC, kot je pokazala raziskava Klymenkove in sod [211]. Avtorji so FA pridobili iz šote ter pripravili vzorce tako, da so začetne koncentracije TOC znašale 12,7–33,7 mg L⁻¹. Dovedene doze O₃ so znašale 6, 12 in 18 mg L⁻¹ pri reakcijskih časih 2, 4 in 6 min. Čeprav je ozon dvignil koncentracijo delež BDOC v celotnem TOC z začetnih 10,6 % na 27,5 % pri dozi O₃ 6 mg L⁻¹ in na 48 % pri dozi O₃ 18 mg L⁻¹, so avtorji ugotovili, da pred-ozoniranje izboljša biološko filtracijo na GAC. Neobdelani vzorci so vsebovali pribl. 38 % BDOC, vzorci po biološki filtraciji na GAC 12,3 %, ozonirani vzorci po GAC 19,4 %, čim pa se je biološka stopnja z GAC ponovila po ozoniranju, je delež BDOC v TOC znašal le še 5,5 % (0,3 mg-C L⁻¹). Kot navajajo avtorji, znižanje koncentracij BDOC pod 0,3 mg-C L⁻¹ v vodovodnem sistemu predstavlja biološko stabilno vodo.

Številne raziskave ponovno potrjujejo, da so učinki O₃ zelo vezani na lastnosti in koncentracije NOM ter doze O₃ in ter da vnaprejšnje sklepanje na izide praktično ni mogoče. Raziskave s tega področja zato še zdaleč ne podajajo trdnih zaključkov, ki bi jih zanesljivo lahko uporabili za splošno sklepanje o lastnostih vode z različno sestavo in koncentracijami NOM. Nastanek DBP glede na različne vrste in koncentracije frakcij NOM je naslednja takšna kategorija. Učinek ozona na nastanek DBP se sicer v splošnem smatra kot ugoden. Kot navajamo tudi v nadaljevanju, popolnoma natančnih in dokončnih vplivov na nastanek DPB pri ozoniranju, še posebej pa ob uporabi napredne oksidacije, do sedaj izvedene raziskave (še) niso podale.

3.4 Napredna oksidacija

Napredno oksidacijo (AOP) snovi v vodi definiramo kot oksidacijo v prisotnosti hidroksilnih radikalov ($\text{HO}\bullet$). Za pripravo in čiščenje vode je pomembno predvsem dejstvo, da AOP lahko poteka pri atmosferskem tlaku in temperaturi okolice, kar jo loči od ostalih procesov pri povišani temperaturi in tlaku, ki ravno tako potekajo s $\text{HO}\bullet$ (npr. katalitska, mokra in superkritična oksidacija) [28]. Značilni mehanizmi reakcij hidroksilnega radikala z organskimi molekulami so: (i) adicijske reakcije z dvojnimi vezmi ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{S}=\text{O}$, ne pa tudi $\text{C}=\text{O}$), (ii) odvzemanje H atomov in (iii) prenos vodikovega atoma iz organske molekule [34]. Prva vrsta reakcije je bistveno hitrejša kot druga, zato je napredna oksidacija hitreje poteka s snovmi, ki vsebujejo več dvojnih vezi in počasneje s snovmi, ki imajo preprostejšo strukturo. Slednje zato v postopku napredne oksidacije zahtevajo daljše reakcijske čase in/ali večje koncentracije $\text{OH}\bullet$. Konstante hitrosti kemijskih reakcij $\text{HO}\bullet$ z organskimi onesnažili običajno opisujemo s kinetiko II. reda. Za večino organskih onesnažil so reda velikosti $10^8\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, kar je zelo blizu difuzijsko omejenim reakcijam med kislinami in bazami ($\sim 10^9$), za katere smatramo, da so najhitrejše kemijske reakcije v vodnih raztopinah [7].

Ozon je najmočnejši samostojen oksidant pri pripravi in čiščenju vode, vendar so reakcije direktne oksidacije z O_3 relativno počasne, selektivne in se večinoma ne odražajo v mineralizaciji organskih snovi. Ozoniranje je na osnovi reakcij pri $\text{pH} > \approx 8$ že samo po sebi postopek napredne oksidacije (poglavje 3.2.8.).

Ostali AOP za pripravo in čiščenje vode se v splošnem delijo na 2 skupini:

- (i) AOP na osnovi kombinacije oksidantov ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) in fotokemičnih procesov (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
- (ii) AOP na osnovi katalitskih ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ali Fe^{3+} – Fentonov postopek, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2, \dots$) oz. fotokatalitskih procesov (TiO_2/UV , Fentonov postopek z UV svetlobo, ...).

Ni naključje, da so AOP na osnovi O_3 (predvsem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) med najbolj pogostimi pri pripravi in čiščenju vode, sem pa lahko prištejemo tudi postopka O_3/UV in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Našteti postopki so v svetovnem merilu že razširjeni kot uveljavljene tehnologije priprave in čiščenja pitne in bazenske ter tudi odpadne vode. To je tudi razlog, da smo v sklopu raziskovalnega dela velik del pozornosti namenili možnostim optimizacije ravno teh procesov pri sklopitvi s hidrodinamično kavitacijo in se v nadaljevanju osredotočamo le nanje.

Nekatere druge AOP, v uporabi predvsem v eksperimentalne namene, v pomanjšanem (laboratorijskem) merilu ali v posebnih (predvsem industrijskih) aplikacijah, z njihovimi splošnimi lastnostmi navajamo v preglednici 16.

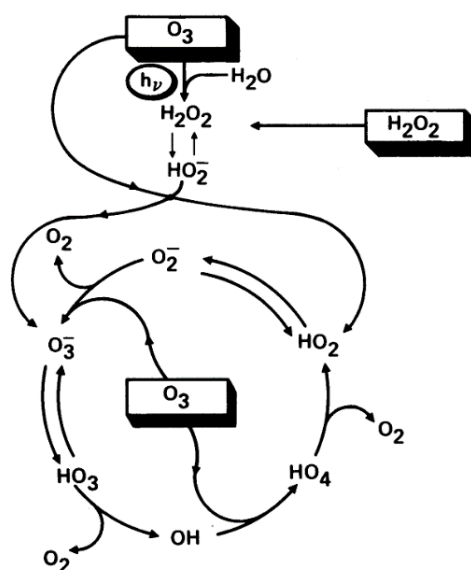
Preglednica 16: Povzetek lastnosti nekaterih alternativnih postopkov napredne oksidacije pri pripravi in čiščenju vode [1, 7, 30].

Table 16: Summary of the features of the selected alternative advanced oxidation processes for water and wastewater treatment [1, 7, 30].

Postopek	Prednosti	Pomanjkljivosti
Fentonova reakcija (reakcija Fe^{2+} s H_2O_2)	Nekatere (podzemne, odpadne) vode vsebujejo dovolj Fe za proženje Fentonovih reakcij, dobro raziskan in preizkušen postopek, na tržišču obstajajo tipski sistemi.	Za poudarjeno učinkovitost potrebna nizka pH vrednost vode (3–5), potrebno odstranjevanje odvečne gošče iz obdelane vode, nastanek odpadnih tokov (gošč), ki jih je potrebno obdelovati.
TiO_2/UV	Če uporabimo TiO_2 kot gosto suspenzijo, je pri postopku potrebno mešanje – postopek je zato možno izvajati tudi v primeru vode z visoko UV absorbanco, saj je v primeru mešanja vsa prostornina vode prej ali slej izpostavljena zadostni količini UV svetlobe za potek reakcije.	Potrebne visoke doze UV svetlobe zaradi visoke absorbanse vzorca (poraba energije, ekonomika). Zaradi suspenzije TiO_2 je možno oblaganje in mašenje reaktorja, potrebno odstranjevanje odvečne gošče iz obdelane vode, nastanek odpadnih tokov (gošč), ki jih je potrebno obdelovati.
Foto-Fentonova reakcija in ostali fotokatalitski postopki	Uporaba UV svetlobe pospeši reakcije, možno je dosegati relativno zelo visoke učinke čiščenja.	Potrebne visoke doze UV svetlobe zaradi visoke absorbanse vzorca (poraba energije, ekonomika), potrebno odstranjevanje katalizatorja iz obdelane vode nastanek odpadnih tokov (gošč), ki jih je potrebno obdelovati.
Elektrokemijska oksidacija	Dosegati je možno relativno zelo visoke učinke čiščenja.	Tehnologija je v fazi razvoja, poraba el. energije, materiali elektrod (anod) so relativno dragi.
Ultrazvok ²⁰	Reakcije potečejo tudi brez dodatnih oksidantov in katalizatorjev, sočasni intenzivni fizikalni vplivi na raztopine, relativno enostavna zasnova.	Reakcije so omejene na relativno tanek film kapljevine v stiku s pretvornikom, relativno počasne reakcije narekujejo dolge kontaktne čase.

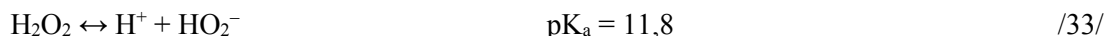
Čim v že sicer zapletene reakcije O_3 vpletemo H_2O_2 in fotone UV svetlobe (hv), postanejo le-te še toliko bolj kompleksne, kar pa ni pomanjkljivost, saj se povečajo hitrost nastanka $\text{HO}\cdot$, s tem pa tudi hitrosti razgradnje M. Intermediati teh reakcij so medsebojno prepleteni, posledično pa so zelo kompleksni tudi mehanistični modeli, ki jih opisujejo. Von Sonntag in von Gunten (2012) [72] še dokaj nedavno poudarjata, da so do sedaj poznani mehanistični principi reakcij O_3 in AOP na osnovi O_3 , še vedno v določeni meri hipoteze, ki se vseskozi nadgrajujejo s sprotimi odkritji na osnovi eksperimentalnega dela. Na sliki 14 predstavljamo enega starejših, vendar še vedno dovolj aktualnih mehanističnih modelov, ki ga je za reakcije med O_3 , H_2O_2 in UV svetlobo l. 1986 predstavil Glaze [193].

²⁰ Tematika je podrobneje predstavljena v 4. poglavju.

Slika 14: Mehanizmi reakcij O_3 v vodi s H_2O_2 in UV svetlobo ($h\nu$), (Glaze, 1986) [193].Figure 14: Mechanisms of O_3 reactions with H_2O_2 and UV irradiation ($h\nu$), (Glaze, 1986) [193].

3.4.1. Postopek H_2O_2/O_3

Postopku H_2O_2/O_3 pravimo perokson [194]. Reakcija O_3 z H_2O_2 je sicer počasna. Vodikov peroksid v vodi disociira, konjugirana baza pa je (hidro)peroksilni anion, ki z O_3 reagira hitro (reakcija /8/) in je iniciator verižnega razpada ozona (poglavje 3.2.7.).



Hitrost reakcije HO_2^- z O_3 (k') sledi reakciji /33/, vse dokler so pH vrednosti razumno nižje (< 11) od pK_a H_2O_2 [34]:

$$k' = k(HO_2^- + O_3) \cdot 10^{(pH-pK_a)} \quad (36)$$

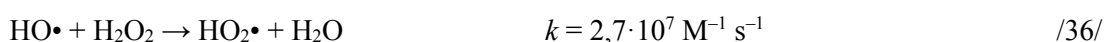
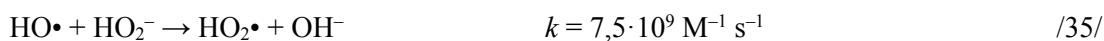
Poleg reakcije /33/ hitrost celokupne reakcije O_3 z H_2O_2 določa reakcija /8/. Model (mehanistični koncept) reakcij in intermediatov pri postopku H_2O_2/O_3 je sicer zelo kompleksen in še dandanes ne popolnoma pojasnjen. Od konceptov, ki so jih predstavili Hoigné, Bader ter Staehelin (1987–1982) [194, 196, 212], nadgradili Glaze in sod. (1986, 1987) [28, 193] ter za njimi še nekateri avtorji, so se ti modeli stalno dopolnjevali [7, 34, 72]. Celokupen nastanek $HO\cdot$ lahko opišemo z:



Poenostavitev v reakciji /34/ vključuje niz reakcij, ki vključujejo spojine (npr. HO_4^- , HO_5^-), na katere raziskovalci zgolj sklepajo zaradi njihove izredno visoke nestabilnosti, energijska bilanca reakcij pa predvideva njihov obstoj in tudi nekoliko spremeni reakcijo /7/ [187].

Množinsko razmerje 0,5 mol H_2O_2 in 1 mol O_3 (oz. masno razmerje 0,354 g H_2O_2 in 1 g O_3) za nastanek 1 mol $\text{HO}^\bullet$ (reakcija /34/) je zato v resnici zgolj teoretično. Natančno razmerje med H_2O_2 in O_3 predstavlja enega večjih izzivov pri tem postopku. Najprej zato, ker je O_3 veliko bolj reaktiven z v raztopini prisotnimi organskimi snovmi kot H_2O_2 (snovni prenos O_3 je boljši, hitrejši). Posledično je potrebna višja doza O_3 , kot jo predvideva stehiometrija v reakciji /34/. Prevelik prebitek O_3 pa ni zaželen, saj se na ta način zmanjšuje koncentracija $\text{HO}^\bullet$, kot je navedeno v reakciji /17/, hkrati pa to predstavlja potratu O_3 .

Ko je razmerje oksidantov pravišnje, nastanek $\text{HO}_2^\bullet$ v reakcijah /35/ in /36/ deluje kot promotor indirektnih reakcij O_3 in pospeši nastanek $\text{HO}^\bullet$ tako, da sklene verižne reakcije /7/–/17/ (poglavje 3.2.7.):



Pri presežnem razmerju H_2O_2 zaradi reakcij /35/ in /36/ prihaja v povezavi z reakcijami /7/–/17/ (poglavje 3.2.7.) do inhibicije nastanka $\text{HO}^\bullet$, kar je v nasprotju s cilji postopka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. Presežna koncentracija H_2O_2 je zato lahko celo bolj problematična kot presežna koncentracija O_3 , saj je H_2O_2 bistveno bolj stabilen (manj reaktiven) kot O_3 . Temu pojavu se lahko izognemo z doziranjem H_2O_2 na več mestih znotraj enega reaktorja ali z uporabo več zaporednih reaktorjev.

Dejansko je zaradi zgoraj navedenega izkoristek nastajanja $\text{HO}^\bullet$ le pribl. 50 % v razmerju s porabljenim O_3 , ki reagira s H_2O_2 , kar pa ne zmanjšuje učinkovitosti tega postopka v primerjavi z drugimi AOP. Množinska razmerja koncentracij zato običajno znašajo 0,5–1,0 mol H_2O_2 na mol O_3 [29, 34, 72].

Pomembna lastnost postopka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ je možnost preprečevanja nastanka bromata, značilnega DBP pri ozoniranju. Poenostavljeno rečeno, hitrost AOP pri postopku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ je dovolj velika, da reakcija H_2O_2 z O_3 (in oksidacija M s $\text{HO}^\bullet$) »prehiti« relativno počasno direktno reakcijo O_3 z Br^- [7, 72, 154].

3.4.2. *Postopek O₃/UV*

Fotoni UV svetlobe z valovno dolžino $\lambda < 310\text{--}320$ nm pri reakciji z O₃ v vodi tvorijo H₂O₂:



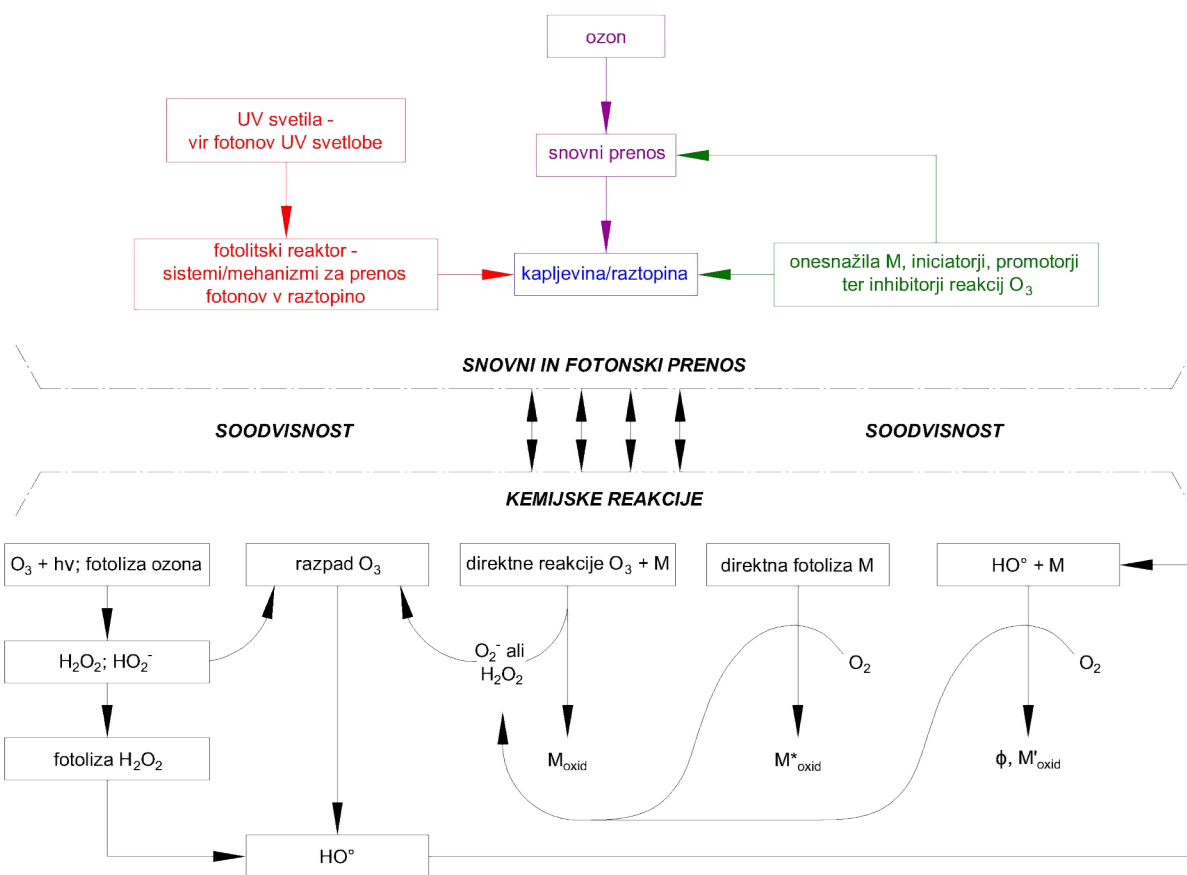
Iz reakcije /37/ sledi nastanek HO• na osnovi reakcij, navedenih v poglavjih 3.2.7. in 3.3.1. Reakcija /37/ seveda predstavlja precej poenostavljen model (ponazorjen na sliki 15), nakazuje pa lastnosti postopka O₃/UV:

- (i) V primeru, da razen ozona druge v raztopini prisotne snovi ne absorbirajo UV svetlobe, gre dejansko za postopek H₂O₂/O₃, pri katerem se H₂O₂ ne dodaja iz zunanjega vira, pač pa le-ta nastaja *in-situ*. Težavo predstavlja dejstvo, da je doseganje ustreznega razmerja med H₂O₂ in O₃ v tem primeru še težje kot v primeru postopka H₂O₂/O₃ (poglavje 3.3.1.);
- (ii) V primeru, da so poleg O₃ v raztopini prisotne tudi druge snovi M, ki absorbirajo UV svetlobo, potekajo tudi fotolitske reakcije z M v kombinaciji z nastankom HO•, kar se lahko pri odstranjevanju M odraža v bistveno izboljšanem učinku kombiniranega procesa kot v primeru ozoniranja.

Takoj, ko v procese priprave in čiščenja vode z O₃ vpletemo fotolitske postopke z UV svetlobo, v že tako kompleksne reakcijske mehanizme dodamo dodaten sistem prenosa fotonov v raztopino. Teoretična ozadja ter pomembni parametri so navedeni v [213]. Pri postopku O₃/UV pomemben parameter predstavlja izbira vira UV svetlobe. Polikromatska UV svetila emitirajo fotone pri različnih valovih dolžinah v UV-C spektru, kar pri nekaterih snoveh lahko izboljša učinke direktne fotolize. Vseeno se za namene O₃/UV AOP, zaradi celokupno boljšega učinka nastajanja HO• in razgradnje M, uporabljajo monokromatska UV svetila, ki sevajo fotone pri $\lambda \approx 254$ nm. Ekstinkcijski koeficient O₃ pri $\lambda = 254$ nm znaša $\epsilon_{254, \text{O}_3} = 3.300 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Za primerjavo, ekstinkcijski koeficient H₂O₂ pri $\lambda = 254$ nm znaša $\epsilon_{254, \text{H}_2\text{O}_2} = 19\text{--}20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pri isti dozi UV svetlobe je učinkovitost tvorjenja HO• pri postopku O₃/UV zato večja, kot pri postopku H₂O₂/UV (poglavje 3.3.3.). Neugodna ekonomika postopka O₃/UV zaradi uporabljene tehnike je največkrat razlog, da ta postopek ni širše uporabljen oz. se pogosteje uporablja alternativni postopek H₂O₂/O₃ [28, 29, 214].

S Φ (/) označimo kvantni izkoristek, to je razmerje med moli razgrajenih molekul M_i in moli fotonov UV svetlobe. Kvantni izkoristek $\text{HO}^\bullet$ pri fotolizi O_3 pri postopku O_3/UV $\Phi \approx 0,10$ [34]. Takrat, ko v raztopini obstajajo M , z visokim $\epsilon_{254,M}$, velik del le-teh reagira s fotoni UV svetlobe. Za snovi, ki so z UV fotolizo zelo lahko razgradljive, dodajanje O_3 in postopek O_3/UV ne predstavljata bistvenega doprinosa k učinku čiščenja. V primeru snovi z zelo nizkim ϵ_{254,M_i} , postopek O_3/UV nima posebnega smisla – veliko bolj enostavno in učinkovito je O_3 dodati H_2O_2 iz zunanega vira [28].



Slika 15: Shematski prikaz soodvisnosti mehanizmov fizikalnih procesov in kemijskih reakcij pri postopku O_3/UV , povzeto po Glaze [28].

Figure 15: Schematic representation of interdependent physical processes and chemical reactions involved in the O_3/UV process, adopted from Glaze [28].

3.4.3. *Postopek H₂O₂/UV*

Fotoliza H₂O₂ z UV svetlobo pri $\lambda < 280$ nm povzroči nastanek HO•:



V plinasti fazi stehiometrija v reakciji /38/ velja, v vodi pa dejansko polovica HO• ponovno tvori H₂O₂, še preden lahko HO difundirajo v raztopino in reagirajo z M_i. Posledično je delež nastalih HO•, ki so na voljo za reakcije v raztopini, zgolj 50 % (kvantni izkoristek $\Phi_{\text{HO}\bullet} = 1$). Dodatno oviro pri tem postopku predstavlja dejstvo, da H₂O₂ absorbira UV svetlobo le pri $\lambda < 280$ nm, kar omejuje možnost uporabe polikromatskih UV svetil [215]. Tudi pri uporabi monokromatskih UV svetil (emisija pri $\lambda \approx 254$ nm) nizek ekstinkcijski koeficient H₂O₂ pri $\lambda = 254$ nm, $\varepsilon_{254, \text{H}_2\text{O}_2} = 19\text{--}20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pomeni, da je potrebna relativno visoka koncentracija H₂O₂, ki pa lahko v primeru prevelikega prebitka deluje kot inhibitor. Nadaljnji omejitveni dejavniki predstavljajo v raztopini prisotni M_i, ki lahko relativno močno absorbirajo UV svetlobo, s tem pa zmanjšujejo množino fotonov svetlobe, ki bi lahko proizvajali HO•. Natančno doziranje H₂O₂ je zato bistveno za doseganje želenih učinkov tega postopka [7, 30, 34].

Naštete lastnosti, tako postopka H₂O₂/UV, kot ostalih obravnavanih AOP na osnovi O₃ (H₂O₂/O₃, O₃/UV) in ozoniranja samega pomenijo, da so poleg reaktivnosti samih snovi M z oksidanti v teh procesih, zelo pomembni fizikalni procesi, odvisni od vrst in tipov reaktorjev, hidrodinamičnih pogojev, mehanizmov snovnega prenosa itd. Soodvisnost kemijskih reakcij in kinetičnih režimov oksidacije od hidrodinamike reaktorjev narekujejo stalno iskanje načinov optimizacije obravnavanih procesov, razmerij količin uporabljenih oksidantov glede na koncentracije prisotnih onesnažil in nenazadnje, iskanje čim bolj ekonomičnih načinov doseganja ustreznih učinkov čiščenja. Našteto je pomembno tako v primeru odstranjevanja specifičnih onesnažil iz sicer nizko obremenjene vode kot v primeru priprave in čiščenja vode, ki vsebujejo mešanico NOM in SOC ter industrijske ali komunalne odpadne vode.

Rosenfeldt in Linden [216] sta za uporabo pri H₂O₂/UV AOP predstavila parameter $R_{\text{HO}\bullet, \text{UV}}$, ki je soroden parametru R_{et} , kot ga poznamo za ozoniranje in na ozonu temelječe AOP (poglavje 3.2.9.). Parameter $R_{\text{HO}\bullet, \text{UV}}$ (M s cm² mJ⁻¹) je definiran z razmerjem doze HO• (M s) in doze UV svetlobe D_{UV} (mJ cm⁻²):

$$R_{\text{HO}\bullet, \text{UV}} = \frac{\int_0^t c_{\text{HO}\bullet} dt}{D_{\text{UV}}} \quad (37)$$

Parameter omogoča eksperimentalno določevanje koncentracij $\text{HO}\bullet$ in reaktivnosti posameznih organskih snovi pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Vrednosti parametra je potrebno določiti za vsak fotolitski sistem posebej, nato pa je možno na podlagi le-tega medsebojno primerjati učinke fotolitskih AOP v različnih raztopinah, pri uporabi različnih UV svetil ipd. Dodatna bistvena prednost pa je možnost uporabe pri več različnih AOP, ki temeljijo na uporabi UV svetlobe, poleg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP tudi O_3/UV AOP.

3.5 Učinki napredne oksidacije pitne vode

Za pripravo pitne vode lahko AOP učinkovito uporabljamo za odstranjevanje mikroonesnažil (poglavje 2.2). Ob le-teh so lahko v vodi prisotne tudi NOM, ki reagirajo s $\text{HO}\bullet$ in delujejo kot inhibitorji reakcij. Marsikdaj pa so NOM tarčne spojine, ki jih želimo iz vode odstraniti zaradi vplivov, ki smo jih navedli v poglavju 2.1.4. V vseh primerih lahko pri reakcijah nastajajo intermedijati, ki so sami po sebi DBP ali predhodniki le-teh, predvsem pri naknadnem kloriranju vode. Stranski produkti oksidacije so lahko marsikdaj bolj problematični kot snov, ki bi jo želeli iz vode odstraniti, saj lahko nastajajo tako zaradi oksidacije tarčne snovi kot ostalih v raztopini prisotnih snovi, ki jih v osnovi niti ne želimo oksidirati. V tem poglavju zato poleg izbranih primerov učinkov priprave in čiščenja vode z AOP poudarjamo tudi vpliv le-teh na tvorjenje intermediatov oz. DBP.

3.5.1. Oksidacija NOM v pitni vodi s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in UV/O_3 AOP

Postopka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3/UV , kot je navedeno v poglavju 3.4.2., v smislu AOP (oksidacije s $\text{HO}\bullet$) predstavljata različico istega mehanizma, zato ju v tem poglavju obravnavamo skupaj.

Poleg koncentracij NOM ali drugih tarčnih M_i , je razmerje med koncentracijami H_2O_2 in O_3 bistvenega pomena pri teh postopkih. Vrednosti R_{ct} (enačba (35)) pri ozoniranju (brez prisotnosti H_2O_2) so nizke (poglavje 3.2.9.), saj je koncentracija $\text{HO}\bullet$ le pribl. $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. V primeru $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP so vrednosti R_{ct} pribl. 3-krat višje. Optimalno razmerje koncentracij H_2O_2 in O_3 pri AOP je takšno, pri katerem se ob minimalni vrednosti R_{ct} dosega maksimalne učinke oksidacije M_i . Večje razmerje med koncentracijami H_2O_2 in O_3 sicer pospeši oksidacijo (zviša vrednost R_{ct}), vendar to ne izboljša učinka oksidacije M .

Dvig vrednosti R_{ct} pomeni tudi zmanjšanje koncentracij O_3 v raztopini, kar dodatno zniža učinek oksidacije, če so v raztopini prisotne snovi, ki z O_3 reagirajo direktno. Idealno stehiometrično masno razmerje 0,35 g H_2O_2 na g O_3 (poglavje 3.4.1.) ni vedno tudi realno najbolj učinkovito. Acero in von Gunten [217] sta ugotovila, da dvig masnega razmerja nad 0,19 g H_2O_2 na g O_3 ni izboljšalo hitrosti (učinkovitosti) reakcij s $\text{HO}\bullet$.

Irabellijeva in sod. [218] so na vzorcih rečne vode primerjali vplive ozoniranja in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP kot prve stopnje priprave pitne vode, ki so ji sledili koagulacija/flokulacija, usedanje in filtracija na peščenih filtrih ter na koncu rezidualna dezinfekcija s klorom ter upoštevanjem sezonske spremenljivosti sestave in koncentracij $\text{DOC} = 2,6\text{--}3,9 \text{ mg L}^{-1}$. Eksperimenti so potekali v kontinuiranih reaktorjih. Doze dovedenega O_3 so znašale $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (kontaktni čas 13,2 min), masna razmerja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ pa 0,1 in 0,2 ter 0,3 pri $\text{pH} = 6,8\text{--}7,0$. V primerjavi s pripravo vode brez O_3 ali $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP, so se učinki odstranjevanja DOC z O_3 izboljšali za 12–30 %, s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP pa za 8–50 %. Pri poskusih s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP so avtorji v prvem primeru O_3 dozirali (kontaktni čas 13,2 min) pred doziranjem H_2O_2 , v drugem primeru (kontaktni čas 6,6 min) pa po doziranju H_2O_2 . V prvem primeru je O_3 mineraliziral 53 % DOC , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP pa 61 %. V drugem primeru je O_3 mineraliziral 41 % DOC , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP pa 45 %. Po naknadnem kloriranju so se, v primerjavi s pripravo vode brez O_3 , koncentracije THM z ozoniranjem znižale za 76–81 % (v povprečju 79 %), v primeru $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ pa za 47–85 % (v povprečju 68 %). Koncentracije THM so pri uporabi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP v primerjavi z O_3 narasle tako v prvem kot v drugem primeru, v slednjem za 47 %. Najnižje koncentracije THM so nastajale pri razmerju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,1$ ($\approx 4 \mu\text{g L}^{-1}$) in so se višale pri razmerju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,2$ ($\approx 6 \mu\text{g L}^{-1}$) ter $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,35$ ($\approx 8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Alsheyab in Munoz [219] sta učinke $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP preizkusila na vzorcih s huminsko in fulvično kislino pri relativno zelo visokih koncentracijah in različnih razmerjih $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ v šaržnem laboratorijskem reaktorju ($V = 5 \text{ L}$). Pri koncentraciji $\text{TOC} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{KPK} = 160 \text{ mg L}^{-1}$) je doza O_3 znašala 1,92 mg na mg TOC in doza H_2O_2 0,032 mg na mg O_3 . Pri koncentraciji $\text{TOC} = 28 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{KPK} = 194 \text{ mg L}^{-1}$) je doza O_3 znašala 1,35 mg na mg TOC in doza H_2O_2 0,04 mg na mg O_3 , pri koncentraciji $\text{TOC} = 42 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{KPK} = 180 \text{ mg L}^{-1}$) pa je doza O_3 znašala 0,78 mg na mg TOC in doza H_2O_2 0,088 mg na mg O_3 . Doziranje O_3 je v vseh primerih trajalo 30 min. Dvig razmerja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ z 0,32 na 0,40 je hitrost reakcije pospešil za 40–80 % že po 20 min. Največ TOC , 78 %, se je odstranilo pri razmerju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,04$ že po 20 min, KPK pa se je v tem primeru znižal za pribl. 50 %. Pri razmerju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,088$ se je odstranilo le okoli 40 % TOC , kar gre pripisati dejstvu, da so bile koncentracije DOC tako visoke, da so iniciacije reakcij s $\text{HO}\cdot$ potekle pretežno s huminsko in fulvično kislino, H_2O_2 v prebitku pa k promociji radikalnih verižnih reakcij ni prispeval. Glede na različna razmerja O_3/TOC se je odstranjevanje TOC (pričakovano) zvišalo ob povečanju doz O_3 . Znižanje KPK je bilo največje, ≈ 90 %, pri razmerju $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,088$ po 30 min, v ostalih dveh primerih pa $\approx 80\text{--}90$ %. Raziskava s tem je osvetlila pomembnost tako absolutnih koncentracij kot tudi razmerij onesnažil in oksidantov pri tovrstnih AOP.

Mosteo in sod. [220] so pripravili sintetične vzorce pitne vode s huminsko kislino (podobno kot v raziskavi, ki je predmet te disertacije) v demineralizirani vodi ($\kappa = 9 \mu\text{S cm}^{-1}$). Koncentracije DOC v vzorcih so znašale 3 mg L^{-1} . Koncentracije H_2O_2 so znašale $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, doze O_3 pa 3 mg L^{-1} (masno razmerje 1:2). Pri $\text{pH} = 8,1$ dodatek H_2O_2 ni prispeval k pospešitvi oksidacije DOC, saj je deloval kot inhibitor (poglavji 3.2.7. in 3.4.1.), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP pa ni zmanjšala THM-FP.

Po nastanku je klorirane DBP zelo težko odstraniti. Wang in sod. [26] so zato izvedli neposredno primerjavo O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP v laboratorijskih pogojih za odstranjevanje HAA (dikloroacetne in trikloroacetne kisline, vsaka s koncentracijo 2 mg L^{-1}) iz sintetične pitne vode po nastanku le-teh (kar se izvaja le redko) namesto odstranjevanja predhodnic (torej oksidacije NOM). Odstranjevanje HAA s samostojnim ozoniranjem je bilo neuspešno, z AOP pa je bilo možno odstraniti vsaj 80–90 % dikloroacetne kisline z vsemi naštetimi AOP ter vsaj 50 % trikloroacetne kisline, vendar slednje le s postopki O_3/UV in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Kombinacija O_3 in UV svetlobe je v tej raziskavi ugodno vplivala na učinke čiščenja, saj sta $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP pribl. 20–50 % slabše odstranjevali omenjeni HAA. Čeprav je $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP pokazala nekoliko boljše učinke čiščenja HAA (do pribl. 10 %), je bila ta razlika v primerjavi s O_3/UV tako majhna, da ni upravičila njene večje kompleksnosti (ter posledično dražje izvedbe). V primeru, da so vzorci vsebovali huminsko kislino ($\text{TOC} = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$), se je učinek čiščenja z naštetimi AOP zmanjšal za 24–41 %.

V neredkih primerih součinkovanje O_3 in UV svetlobe pri AOP, za katerega običajno smatramo, da je v smislu ekonomike za nastanek enakih koncentracij $\text{HO}^\bullet$ manj učinkovito kot $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP (poglavje 3.4.2.), izboljša odstranjevanje tarčnih spojin. V primeru oksidacije NOM to včasih lahko pomeni, da se poteče več vzporednih reakcij direktne fotolize, direktnega ozoniranja in niz radikalskih reakcij s $\text{HO}^\bullet$ (slika 15) v takšnem razmerju, da prihaja do učinkovite mineralizacije NOM, hkrati pa je preostanek le-teh pretvorjen v frakcije, ki so manj reaktivne s klorom pri naknadnem kloriranju in zato povzročijo nastanek nižjih koncentracij DBP-FP kot v vzorcih surove vode (brez AOP). Raziskava, ki sta jo izvedla Chin in Bérubé [214] je za vzorec pitne vode uporabila vodo iz akumulacije, v katero zaradi napajanja iz goratih predelov stalno pritekajo večje količine deževnice in raztaljene snežnice. pH vode je bil zato relativno nizek v območju 6,1–6,9 (letno povprečje 6,4). Prav tako nizka je bila tudi alkaliteta, 2,3–5,5 $\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ (letno povprečje 3,6 mg L^{-1}). Koncentracije TOC pri eksperimentih so znašale $1,8 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, UVA_{254} pa $0,074 \pm 0,010 \text{ cm}^{-1}$. Eksperimenti so se izvajali pri temperaturi 20°C , kontaktni čas O_3 pa je znašal 5–60 min. Pri kontaktnem času 60 min je UV doza znašala 1.600 mJ cm^{-2} , doza porabljenega ozona pa $0,4 \pm 0,12 \text{ mg L}^{-1}$. Pri teh pogojih je potekla pribl. 50 % mineralizacija TOC , koncentracije THM-FP po naknadnem kloriranju vzorcev so padle za 80 %, HAA-FP pa za 70 %.

Rosenfeldt in sod. [215] so na primeru jezerske vode z $\text{DOC} = 1,3\text{--}3,5 \text{ mg L}^{-1}$ pri $\text{pH} = 7,9\text{--}8,2$ primerjali učinke $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$ (poglavje 3.5.2.). O_3 se je doziral v razponu $0,1\text{--}5,0 \text{ mg L}^{-1}$, H_2O_2 pa v razponu $2\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$. Dodajanje H_2O_2 procesu ozoniranja je pripomoglo k hitrejšemu nastajanju $\text{HO}\bullet$, vendar ni izboljšalo skupne izpostavljenosti $\text{HO}\bullet$ ($\int \text{C}_{\text{HO}\bullet} dt$, poglavje 3.2.9.), saj že pH in DOC »delujeta« kot iniciatorja in promotorja indirektnih reakcij O_3 . Dodatek H_2O_2 je v primerjavi s samostojnim ozoniranjem povečal porabo energije za 35 %, vendar ob tem skrajšal čas za doseganje enake izpostavljenosti $\text{HO}\bullet$. Avtorji na podlagi raziskave sklepajo, da bo v primeru vode s podobnimi značilnostmi samostojno ozoniranje energetsko manj potratno kot $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$. Avtorji so poudarili še, da v primeru visokih koncentracij M , ki jih želimo odstraniti, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$ lahko postane alternativa $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP kar se tiče energijskih potreb, ki so seveda v neposredni zvezi z ekonomiko postopka.

3.5.2. Oksidacija NOM v pitni vodi s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$

Pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$ je proizvodnja H_2O_2 najbolj energetsko potratna postavka. Za proizvodnjo, distribucijo in uporabo H_2O_2 je poraba energije ocenjena na povprečno $10,81 \text{ kWh kg}^{-1}$ ($9,23\text{--}13,85 \text{ kWh kg}^{-1}$, odvisno od geografskih dejavnikov) in je bistveno višja v primerjavi z električno energijo, potrebno za delovanje UV svetil (odvisno od vrste UV svetil, torej od tehnike) [215]. Ker za učinkovito generiranje $\text{HO}\bullet$ pri tem postopku potrebujemo relativno visoke doze H_2O_2 (poglavje 3.4.3.), je učinkovita (ekonomična) raba le-tega bistvena. Med praktično uporabne (izven laboratorijskih pogojev, v polnem merilu) in komercialno sprejemljive v splošnem štejemo tiste $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$, pri katerih so koncentracije $\text{H}_2\text{O}_2 < 15 \text{ mg L}^{-1}$ in UV doze $< 2.000 \text{ mJ cm}^{-2}$ [5]. Eden od pomembnih dejavnikov pri tem postopku je nevtralizacija prebitka H_2O_2 po zaključenem AOP. Le-ta se lahko odvije tekom kakšnega drugega enotnega postopka (npr. GAC), lahko pa se za ta namen uporabi klor pri stehiometričnem razmerju $2,09 \text{ mg-Cl}_2$ na $\text{mg H}_2\text{O}_2$ [2]. Klor se pogosto v takšnih primerih uporablja tudi za rezidualno dezinfekcijo. Sestava NOM po frakcijah zato, kot pri ozoniranju, tudi v tem primeru bistveno vpliva na izid AOP v odnosu na odstranjevanje tarčnih onesnažil ter nastanek DBP.

Pri uporabi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV AOP}$ na vzorcih iz površinskega vira pitne vode (akumulacija) s $\text{pH} = 6,8$ in koncentracijami $\text{DOC } 2,2 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 20 \text{ mg L}^{-1}$ ter UV dozi 1.500 mJ cm^{-2} , sta Sarathy in Mohseni [13] ugotovila, da je čiščenje s tem postopkom mineraliziralo pribl. 15 % DOC. V primeru, ko so bili vzorci prej filtrirani z ultrafiltracijo, je kombinirano čiščenje znižalo DOC za 27 %. Avtorja sta potrdila, da takšna oksidacija zniža število konjugiranih dvojnih vezi in aromatskih struktur v molekulah NOM ter znižuje koncentracije hidrofobnih frakcij v preostalem DOC, koncentracije hidrofilnih frakcij pa pri tem naraščajo.

Ista avtorja sta kasneje podobne poskuse nadgradila z analizo učinkov $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP na frakcije NOM in reaktivnost tako pripravljene vode s klorom ter posledičnega nastanka THM in HAA [5]. Surova voda z nizko alkaliteto $< 5 \text{ mg L}^{-1}$ (CaCO_3) in nizko motnostjo ($< 1 \text{ NTU}$) je vsebovala $2,54 \text{ mg L}^{-1}$ TOC. Prvi vzorec vode se je oksidiral z AOP brez sprememb sestave frakcij ($\text{UVA}_{254} = 0,090 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$), drugemu vzorcu vode pa so avtorji odstranili hidrofozne frakcije NOM ($\text{UVA}_{254} = 0,022 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Doza H_2O_2 je znašala 15 mg L^{-1} , UV doza pa 2.000 mJ cm^{-2} . Pri oksidaciji prvega (nespremenjenega) vzorca je TOC ostal nespremenjen, UVA_{254} je padla na $0,027 \text{ cm}^{-1}$, SUVA_{254} pa se je s pribl. $3,5 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ na začetku znižala na pribl. $1,1 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, kar predstavlja pretvorbo hidrofoznih frakcij NOM v hidrofilne, vendar brez mineralizacije. Naknadno kloriranje je pokazalo, da so bili THM-FP relativno konstantni (in visoki, pribl. $330\text{--}430 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ v vzorcu pred oksidacijo) do UV doze 1500 mJ cm^{-2} , nakar so pričeli rahlo padati, dvig UV doze do 2000 mJ cm^{-2} pa je povzročil padec THM-FP za 19 %. HAA-FP (začetne koncentracije pribl. $100\text{--}150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ v vzorcu pred oksidacijo) so pričeli padati že po UV dozi 500 mJ cm^{-2} ter se pri 2000 mJ cm^{-2} znižali za 42 %. Rezultati te raziskave potrjujejo prejšnja opazanja, da se različne predhodnice DBP pri oksidaciji z AOP tvorijo z različno kinetiko, mehanizmi in koncentracijami, odvisnimi od vrste AOP in koncentracij ter doz uporabljenih oksidantov. Pri oksidaciji drugega vzorca (z odstranjeno hidrofobno frakcijo) je TOC padel iz začetnih $1,26$ na $0,59 \text{ mg L}^{-1}$. Mineralizacija je dosegla 26 % že pri UV dozi 500 mJ cm^{-2} ter 49 % pri UV dozi 2.000 mJ cm^{-2} . UVA_{254} se je znižala z $0,022$ na $0,012 \text{ cm}^{-1}$. Da je pri drugem vzorcu mineralizacija potekla, pri prvem pa ne, sta avtorja pripisala dvema možnostma, in sicer večjem razmerju koncentracij med $\text{HO}\cdot$ in NOM v drugem vzorcu in spremenjeni reaktivnosti NOM zaradi odsotnosti hidrofozne faze NOM z več aromatskimi in visokomolekularnimi frakcijami. Slednje so bolj reaktivne s $\text{HO}\cdot$ kot hidrofilne frakcije, zato pri oksidaciji najprej potečejo reakcije pretvorbe hidrofoznih frakcij v hidrofilne brez mineralizacije DOC. V odsotnosti hidrofoznih frakcij pa so koncentracije $\text{HO}\cdot$ dovoljšne, da se del nizkomolekularnih in hidrofilnih frakcij mineralizira (znižanje DOC). Tudi nastanek kloriranih DBP v drugem vzorcu je bil ugodnejši. THM-FP (začetne koncentracije pribl. $110\text{--}180 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ v vzorcu pred oksidacijo) in HAA-FP (začetne koncentracije pribl. $50\text{--}80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ v vzorcu pred oksidacijo) so se pri UV dozah $1.500\text{--}2.000 \text{ mJ cm}^{-2}$ znižali za 50–55 % v primerjavi z istim vzorcem brez AOP.

Parameter $SUVA_{254}$ je pri vseh obravnavanih AOP (H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 in O_3/UV) dokaj dober indikator potenciala NOM za tvorjenje kloriranih DBP, predvsem THM in HAA. Znižanju $SUVA_{254}$ običajno pripisujemo manjše DBP-FP pri naknadnem kloriranju. Vendar temu ni vedno tako, saj je pojav značilen za primere, ko se mineralizira pretežen delež DOC in so nizki DBP-FP prej posledica manjših koncentracij predhodnic kot pa zmanjšane reaktivnosti NOM s klorom. Tudi tvorjenje DBP ni vedno v dobri korelaciji s $SUVA_{254}$, saj ni nujno, da se DBP tvorijo pretežno s kromofori (molekulami, ki absorbirajo svetlobo pri $\lambda = 254$ nm). Ni torej nepričakovano, da znižanje $SUVA_{254}$ ne pomeni nujno tudi znižanja DBP-FP pri naknadnem kloriranju [5]. Stopnja oksidacije NOM, ki je pri H_2O_2/UV AOP v korelaciji z UV dozo, bistveno vpliva na DBP-FP pri naknadnem kloriranju.

To dejstvo podpira raziskava Dotsona in sod. [2]. Avtorji so raziskavo izvedli na vzorcih rečne vode s koncentracijami DOC 2,0–3,0 mg L⁻¹, predhodno pripravljenih s koagulacijo infiltriranih na peščenih filtrih (prvi vzorec, DOC = 1,51 mg L⁻¹, $UVA_{254} = 0,035$ cm⁻¹, pH = 7,52) ali za tem še po filtraciji na filtrih z GAC (drugi vzorec, DOC = 0,86 mg L⁻¹, $UVA_{254} = 0,016$ cm⁻¹, pH = 7,63). Koncentracije H_2O_2 pri AOP so znašale 0–10 mg L⁻¹, UV doze pa 0–1000 mJ cm⁻², pri čemer so avtorji preizkusili tako vplive monokromatskih ($\lambda = 254$ nm) kot polikromatskih ($\lambda = 200$ –300 nm) UV svetil. Ne le, da mineralizacija DOC praktično ni potekla pri koncentracijah H_2O_2 do 5 mg L⁻¹ in UV dozah do 500 mJ cm⁻² in je bila tudi pri višjih koncentracijah in dozah velikostnega reda nekaj %, tudi nastajanje DBP ni sledilo padcu $SUVA_{254}$, saj so se koncentracije THM in HAA povečevale z intenzivnostjo oksidacije (naraščanjem koncentracij H_2O_2 in doz UV svetlobe). V primerjavi z vzorci, ki se niso oksidirali z AOP, so koncentracije THM v prvem vzorcu narasle za 103 % (z 31 µg na mg-DOC do 64 µg na mg-DOC), v drugem pa za 143 % oz. za 37 µg na mg-DOC. Koncentracije TOX so naraščale v podobnih razmerjih kot THM. Pri uporabi monokromatskih UV svetil vpliv na dvig HAA in TOX ni bil zelo izrazit (nihanje koncentracij je bilo odvisno od stopnje oksidacije). Uporaba polikromatskih UV svetil je negativen učinek na nastanek DBP še povečala (naraščanje TOX do 25 %, HAA pa odvisno od spojine med 25 in 107 %). Opisani učinki so bili bolj izraziti v prvem vzorcu (filtrirana voda), kar je pričakovano glede na adsorpcijske lastnosti GAC (drugi vzorec).

Sinergijo med AOP in naknadno filtracijo na GAC potrjuje raziskava Toora in Mohsenija [11]. Poleg značilnosti, da različne koncentracije H_2O_2 in doze UV svetlobe vplivajo na koncentracije DBP po naknadnem kloriranju – koncentracije DBP pri relativno nizkih koncentracijah/dozah naraščajo ali padajo, pri relativno visokih koncentracijah/dozah pa ravno obrtno – pri AOP prav tako nastajajo biorazgradljive frakcije organskega ogljika, BDOC. Pri koncentraciji $H_2O_2 > 23$ mg L⁻¹ in UV dozah > 1.000 mJ cm⁻² in naknadni filtraciji na GAC so se koncentracije BDOC praktično prepolovile (s pribl. 70 na 35 µg L⁻¹ AOC).

3.5.3. Odstranjevanje metaldehida s H_2O_2 /UV AOP

Odstranjevanje metaldehida z UV svetlobo pri $\lambda = 254$ nm in dozi 3.000 mJ cm^{-2} je manjše od 5 % oz. zanemarljivo majhno [221]. H_2O_2 /UV je zaradi visoke reaktivnosti s $HO\bullet$ radikali (k reda velikosti 10^8 – $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, poglavje 2.2.5.) za odstranjevanje metaldehida zelo učinkovit postopek. Poleg doz UV svetlobe, koncentracije H_2O_2 in inhibitorjev $HO\bullet$ (DOC, alkaliteta) najbolj vplivajo na učinkovitost odstranjevanja metaldehida. Autin in sod. so v dveh raziskavah [221, 222] preučevali vpliv teh parametrov na odstranjevanje metaldehida s koncentracijo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ pri relativno zelo visoki koncentraciji H_2O_2 8 mM (272 mg L^{-1}) in $\text{pH} = 7,8$ – $8,2$. V demineralizirani (ultračisti, MilliQ) vodi je za 90 % odstranitev metaldehida zadostovala doza UV svetlobe pribl. 1.500 mJ cm^{-2} . Pri alkaliteti 120 mg L^{-1} (CaCO_3) se je pri isti dozi učinkovitost čiščenja znižala na 84 %. V prisotnosti NOM s koncentracijo DOC $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ avtorji navajajo 5 % znižanje učinkovitosti odstranjevanja metaldehida oz. bi za ohranjanje 90 % učinkovitosti odstranjevanja potrebovali dodatno UV dozo 240 mJ cm^{-2} . Semitsoglu-Tsiapouva in sod. [98] so pri poskusih v MilliQ vodi primerjali odstranjevanje metaldehida pri koncentraciji H_2O_2 5 in 15 mg L^{-1} . Za 90 % odstranitev metaldehida so bile pri koncentraciji H_2O_2 5 mg L^{-1} potrebne UV doze precej večje kot 6000 mJ cm^{-2} , pri koncentraciji H_2O_2 15 mg L^{-1} pa pribl. 4500 mJ cm^{-2} .

V poglavju 3.5 predstavljene raziskave nakazujejo, da množica medsebojno soodvisnih parametrov pri AOP z O_3 , H_2O_2 in UV svetlobo v vodi z zelo različno sestavo, koncentracijami in reaktivnostjo M, zahteva množico podatkov, na podlagi katerih bi procese lahko zanesljivo modelirali. Navkljub temu, da je danes baza znanja in razumevanja mehanizmov pri AOP že dokaj obsežna, se kot kaže še vsaj naslednjih nekaj let nanje ne bo možno zanašati brez laboratorijskih ali pilotnih preizkusov na realni modelni vodi.

3.6 Ozoniranje in napredna oksidacija bazenske vode

Iz obravnave spuščamo pretočne bazene (angl. *once-through*), pri katerih voda v sistem priteka in odteka brez kroženja in če je le možno tudi brez posebne priprave. V vseh ostalih primerih velike prostornine fizikalno-kemijsko pripravljene bazenske vode, ki jo je morda potrebno tudi dogrevati, predstavljajo »zaloge« surovin in energije, ki jih je za optimalno ekonomiko obratovanja potrebno ohranjati čim dlje v ustreznem (predpisanem) stanju, torej voda mora po sistemu zaokrožiti čim večkrat. Slovenski predpisi npr. od upravljalcev zahtevajo, da se v prostornini bazena dnevno zamenja 30 L vode na kopalca [65]. Preostala voda klasično kroži preko sistema koagulacije/flokulacije in filtracije (običajno peščeni ali naplavni filtri, redkeje sledi še GAC), nakar sledi korekcija pH vrednosti in kloriranje, po potrebi pa se voda še dogreje.

Praktično stalen vnos raznovrstnih onesnažil (predvsem organskih) s strani kopalcev in kopičenje (koncentriranje) le-teh v sistemu, vzdrževanje prebitkov dezinfekcijskih sredstev (najpogostejše klora) in dolgi hidravlični zadrževalni časi so le nekateri od razlogov, da se tvorijo in v dokaj zaprtem krožnem sistemu tudi kopičijo DBP, ki jih obravnavamo v poglavju 2.4.

Uporaba ozona in njegove prednosti pri pripravi bazenske vode so bile prepoznane že v 60. letih 20. stoletja (prva uporaba sega v leto 1964) [19, 223]. Poleg zelo učinkovite dezinfekcije je njegova sposobnost oksidacije organskih snovi in predhodnic DBP pri kloriranju poglavitni razlog za njegovo uporabo v bazenski tehniki. Uporabi klora v bazenih se je težko povsem izogniti, saj glede na prostornine bazenske vode (nekaj 100 do nekaj tisoč m³) in dolge hidravlične zadrževalne čase, le redkokatero sredstvo lahko dovolj dolgo zagotavlja prebitno koncentracijo, ki ohranja mikrobiološko neoporečnost le-te po celotni prostornini, ne le bazena pač pa tudi spremljajoče inštalacije in opreme. Težava nastopi v primeru bakterij *Legionella* (zaradi relativno tople vode, tipično v območju 24–35°C [20, 149] in relativno velike prisotnosti aerosolov je bazensko okolje idealno za njihovo razmnoževanje in možen prenos na kopalce) ter cist in oocist praživali *Cryptosporidium* in *Giardia*, na katere je klor praktično neučinkovit, ozon pa relativno neprimerljivo bolj. Poleg pereče problematike kloriranih DBP je to ena bistvenih prednosti ozoniranja v povezavi z bazensko vodo, ki so bile relativno hitro prepoznane in npr. v Nemčiji standardizirane s standardom DIN 19643-3. Skladno z le-tem naj bi se uporabljale koncentracije O₃ 0,8–1,5 mg L⁻¹ (odvisno od temperature vode) ter kontaktni čas 3–10 min [19, 223]. Omejitveni faktor predstavlja dejstvo, da je zaradi strupenosti ozona za ljudi, prisotnost njegovega reziduala v bazenski vodi navzor omejena, saj le-ta iz vode lahko hitro prehaja v zrak nad gladino v koncentracijah, ki so škodljive za kopalce (poglavji 2.4.8. in 3.2.10.), v njegovi odsotnosti pa dezinfekcijski učinek po celotni prostornini bazena ni zagotovljen, kar kopalce izpostavlja tveganju za mikrobiološke okužbe [127].

Zaradi specifične sestave bazenske vode se izidi oksidacije z O₃, predvsem pa AOP, lahko še bistveno bolj razlikujejo, kot je to značilno za pitno vodo. V eni od svojih raziskav sta Glauner in Frimmel [223] na realnem vzorcu bazenske vode ugotovila, da podaljšanje oksidacije z O₃ na 20 min in povečanje doze O₃ na 3 in 10 mg L⁻¹ zmanjša nastajanje AOX (AOX-FP) za 37 in 59 %. Uporaba postopka H₂O₂/O₃ pri množinskem razmerju 0,5 je AOX-FP znižala za 53 % (pri dozi O₃ 3 mg L⁻¹) in 72 % (pri dozi O₃ 10 mg L⁻¹). Pri drugem vzorcu bazenske vode v isti raziskavi, je pri dozi O₃ 10 mg L⁻¹ le-ta znižal THM-FP za 30 %, H₂O₂/O₃ AOP za 54 % in O₃/UV za 39 %. Pri tretjem vzorcu je O₃ znižal AOX-FP za 20 %, H₂O₂ za 15 %, O₃/UV AOP pa je to vrednost povečala za 12 %. Ista avtorja s sodelavci [24] v eni od svojih predhodnih študij ugotavljata, da lahko postopka H₂O₂/O₃ in O₃/UV povzročita tudi za 10–20 % višje koncentracije THM-FP po uporabi AOP, ozoniranje pa je v predstavljenem primeru le-te znižalo za < 5 %.

Hansenova in sod. [224] so v svoji raziskavi pokazali, da ozoniranje polnilne vode (torej vode, ki se v bazene dodaja zaradi dopolnjevanja izgub) zniža koncentracije THM (oksidacija predhodnic THM). Nasprotno pa je ozoniranje bazenske vode povzročilo povišanje koncentracij THM, kar avtorji pripisujejo indirektnim reakcijam ozona in nastanku intermediatov, ki so pri naknadnem kloriranju bolj reaktivni in tvorijo klorirane DBP. Ponovno ozoniranje že kloriranih vzorcev je znižalo tako TOC kot THM. Avtorji raziskave sklepajo, da je bistvenega pomena, da ozon kar se da hitro reagira in ne ostaja v vodi v prebitku, ki bi lahko reagiral s klorom.

Uporaba fotolize z UV svetlobo je dokaj razširjen način odstranjevanja kloraminov iz bazenske vode, vendar obenem lahko povzroči nastanek povišanih koncentracij THM, kot so v svoji študiji ugotovili Cassan in sod. [225]. Fotoni UV svetlobe namreč lahko vzbudijo organske molekule in povzročijo njihovo večjo reaktivnost s klorom. Uporaba polikromatskih UV svetil običajno izkazuje boljše učinke odstranjevanja kloraminov, kot sta v svoji raziskavi potrdila Afifi in Blatchley [226]. Pri UV dozah 40–200 mJ cm^{-2} , značilnih za dezinfekcijo, na koncentracije THM in HAA fotolitski postopki praktično ne vplivajo, UV doze nad 1000 mJ cm^{-2} pa lahko povzročijo tudi 30–40 % povečanje koncentracij THM.

Kombinacije ozoniranja in UV za odstranjevanje predhodnic DBP v bazenski vodi so preučevali tudi Cheema in sod. [227]. Tudi ta skupina raziskovalcev je potrdila povečano aktivnost organskih snovi po UV fotolizi. V primeru, ko vzorcev niso izpostavili UV svetlobi, je razpolovna doba ozona v bazenski vodi dosegala 5 min, ko pa so vzorce obsevali z UV dozami 2.100–9.500 mJ cm^{-2} , se je ves ozon (doze 1–4 mg L^{-1}) porabil že po manj kot 2 min. Ker klor podobno kot ozon selektivno reagira s takšnimi molekulami, je tudi ta skupina raziskovalcev potrdila dvig koncentracij kloriranih DBP v takšnih primerih. Predvsem v primeru THM-FP, so koncentracije le-teh bistveno padle, če so se vzorci naknadno ozonirali. Avtorji poročajo tudi o nastanku kloroacetonitrilov in trikloronitrometanov pri ozoniranju vode, ki je bila predhodno izpostavljena UV svetlobi. Ponavljanje ciklov UV fotolize in ozoniranja (vsaj trikratno) je povzročilo, da je UV svetloba povzročila razgradnjo snovi z visoko vrednostjo ϵ_{UV} (nekaterih vrst kloroacetonitrilov, THM in kloropropanonov), O_3 pa trikloronitrometanov, zato avtorji raziskave sklepajo, da kombinirano ciklično čiščenje z UV svetlobo (bolj izrazito s polikromatsko) in O_3 učinkovito znižuje koncentracije kloriranih DBP in lahko izboljša kakovost bazenske vode.

4 HIDRODINAMIČNA KAVITACIJA IN NJENA VLOGA PRI PRIPRAVI VODE

4.1 Kavitacija kot pojav v turbulentnem toku vode oz. kapljevine

V tehniški oz. inženirski hidravliki, še posebej v vodovodnih sistemih ter napravah za pripravo in čiščenje vode, je turbulenten režim toka skoraj izključna oblika transporta vode po ceveh, armaturah, reaktorjih, kanalih ipd. Medtem, ko je za laminarni režim toka značilna urejenost, vzporednost tokovnic (tok v plasteh, ki se medsebojno ne mešajo, lat. *laminae*) ter osno-simetrična razporeditev hitrosti po pretočnem profilu in so energijske izgube linearno sorazmerne s hitrostjo, je za turbulentni tok značilna tridimenzionalna neurejenost tokovnic, lokalno in časovno spremenljive hitrosti in tlaki, ki imajo za posledico vrtnčnost, mešanje, nestacionarnost in naključnost oz. stohastičnost pojavov, ki so nenapovedljivi in nelinearni [228, 229].

Poseben oz. ekstremen pojav v turbulentnem toku je kavitacija. Ime izhaja iz latinske besede *cavitas* in pomeni prazen prostor. Gre za nastanek praznin v siceršnjem kontinuumu kapljevine, ko se tlak le-te lokalno izenači ali zniža pod njen nasičen parni tlak in prihaja do lokalnega izparevanja (pri temperaturi okolice in ne zaradi dviga temperature kot npr. pri segrevanju vode) in nastanka praznin – kavitacijskih mehurčkov. Ti se ciklično, vendar neperiodično, širijo in krčijo zaradi hitrih pulzacij tlakov, v končni fazi pa pri hitrem kolapsu oz. imploziji nazaj v kapljevino povzročajo lokalno zelo visoke temperature in tlake ter posledično tlačne udarne valove, napetosti in mehanske sile, ki imajo za posledico mehanske in kemijske reakcije v vodnem toku in na objektih v stiku [230]. Pojav je povečini nezaželen in se mu v inženirstvu in tehniki poskušamo izogniti, saj povzroča poškodbe in okvare na strojni in hidromehanski opremi. Po drugi strani pa se, poleg biomedicinskih namenov, s pridom lahko uporablja za namene pospeševanja oksidacijskih reakcij onesnažil v procesih priprave in čiščenja vode, pa tudi v industrijskih aplikacijah pri mešanju, homogenizaciji ali razgradnji snovi [30].

4.1.1. Izbrane lastnosti turbulentnih tokov

Laminarni in turbulentni tok razlikujemo v razmerju med vztrajnostnimi in viskozni silami. Pri laminarnem toku prevladujejo viskozne sile, pri turbulentnem pa vztrajnostne. Razmerje določa brezdimenzijsko Reynoldsovo število [230]:

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu} \quad (38)$$

V enačbi (38) je v (m s^{-1}) povprečna hitrost toka vode po prečnem preseku cevi, d (m) prečni presek cevi in ν ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) kinematična viskoznost vode, ki je odvisna od temperature ter pri 20 °C znaša $1,011 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.

V hidromehaniki in hidravliki, če se omejimo na tok vode v ceveh krožnega preseka, tok smatramo za turbulenten, če je Reynoldsovo število (Re) večje od kritične vrednosti $Re_{krit} = 2320$ [229, 230].

Če tok vode smatramo kot enodimenzionalno celoto (npr. zanimajo nas linijske izgube energije), lahko računamo s povprečnimi hitrostmi, če pa nas zanima dejanski potek tokovnic ter polje hitrosti in tlakov v turbulentnem toku, ta pristop ni možen. Znotraj turbulentnega toka so značilne prostorske in časovne fluktuacije hitrosti, katerih elementi so običajno 1.000-krat manjšega reda velikosti kot celotni tok. Matematični opis gibanja v turbulentnem toku sicer točno opisujejo Navier-Stokesove enačbe, razvite pa so tudi numerične metode za njihovo reševanje.

Lastnosti turbulentnega toka izhajajo iz narave pojava in predstavljajo težavo pri modeliranju procesov [228–230]:

- Tridimenzionalnost – le v posplošenih modelih npr. gibanja oceanov in atmosferskih pojavov, kjer se privzame relativno tanke plasti glede na površino pojava, se lahko obravnava dvodimenzionalno, čeprav so v manjšem merilu ti procesi seveda tridimenzionalni;
- Nestacionarnost – le v statističnem smislu (srednje vrednosti, Reynoldsov pristop) so turbulentni tokovi stacionarni, sicer pa so izrazito nestacionarni v širokem območju časovnih intervalov;
- Vrtinčnost – značilen je tridimenzionalni značaj vrtincev z velikimi fluktuacijami hitrosti in disipacijo kinetične energije;
- Nenapovedljivost – dva neznatno razlikujoča se turbulentna tokova imata povsem drugačen razvoj s časovno eksponentno naraščajočimi razlikami, čeprav so lahko statistične lastnosti obeh zelo podobne;
- Širok spekter velikost in frekvence pojava – z naraščanjem Reynoldsovega števila narašča število pojavov na različnih pojavnih dolžinah in z različnimi velikostmi vrtincev;
- Nelinearnost je razlog za nestabilnost turbulence in posledično razlog za težavnost modeliranja ter neuspešnost statističnih metod;
- Difuzivnost in disipacija vrtincev – gre za prenos energije v manjše merilo, pri čemer se energija z večjih vrtincev prenaša na manjše, pojavlja se močno mešanje in pospešen prenos gibalne količine, toplote in mase ter poteka, dokler se kinetična energija glavnega in turbulentnega toka manjših ter končno disipativnih vrtincev, zaradi viskoznih sil ne pretvori v notranjo energijo vode (kaskadno dušenje vrtincev). Odvisna je od viskoznosti, večje kot je Re in manjši kot je vpliv viskoznosti, manjši so disipativni vrtinci v primerjavi z večjimi, ki nastajajo zaradi vpliva hitrosti glavnega toka, ostenja, ovir v toku ipd.;

- Anizotropnost – v splošnem se turbulentni pojavi (intenziteta pulzacij in dolžinsko merilo) v prostoru širijo drugače v različnih smereh, so anizotropni, razen v primerih, ko so Re števila dovolj visoka, da lahko ločimo velike in disipativne vrtince glede reda njihovih velikosti ter so slednji lahko obravnavani kot lokalno izotropni, kar je pomemben koncept pri modeliranju turbulence.

Pri velikih vrednostih Re števil so posledice zgoraj opisanih pojavov krajevno in časovno izrazite stohastične (kaotične) spremembe hitrosti, tlakov, temperature, gostote itd.

Inženirski pristop k reševanju problemov modeliranja turbulence vključuje empirične metode, ki preprosto interpolirajo eksperimentalne rezultate in imajo za posledico empirične enačbe, so pa zato praktično zanesljive zgolj v primerih, ko je geometrija dovolj preprosta in je upoštevanih malo parametrov, ki na tok vplivajo. Rezultati upoštevajo vpliv turbulence na tok, vendar o samem turbulentnem gibanju ne povedo nič. Nadalje so se razvili pol-empirični modeli, npr. z Reynoldsovim statističnim pristopom, ki upoštevajo srednje vrednosti ter trenutna odstopanja – pulzacije hitrosti, tlaka, temperature in koncentracije snovi v vodi, vendar pri povprečenju vrednosti sistem enačb ni več zaprt in potrebuje uporabo empirično določenih vrednosti v obliki konstant ali enačb. Modeli turbulence so zato sistemi algebrskih in diferencialnih enačb, ki vplive geometrije (v večjem merilu je to oblika ostenja, v manjšem pa hrapavost površin), viskoznosti, vrtinčnosti in vzgona upoštevajo v omejenem območju pretokov glede na izbrane empirične parametre. Izbira modela je zato odvisna od kompleksnosti problema, ki ga rešujemo.

Osnovne enačbe, ki se uporabljajo za modeliranje turbulence, so poznane iz hidromehanike in izhajajo iz zakonov o ohranitvi mase, gibalne količine in energije (toplotne energije). Pri toku nestisljivih tekočin, kot privzamemo za vodo, jih v tenzorski obliki podajamo kot sledi v enačbah (39–41):

- Kontinuitetna enačba oz. zakon o ohranitvi mase, enačba (39);
- Navier-Stokesova oz. dinamična enačba oz. zakon o ohranitvi gibalne količine, enačba (40);
- Konveksijsko-difuzijska enačba oz. zakon o ohranitvi toplote (energije) in koncentracije, enačba (41).

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (39)$$

U_i je komponenta trenutne hitrost v smeri x_i .

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho_r} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j} + g_i \frac{\rho - \rho_r}{\rho_r} \quad (40)$$

V enačbi (40) je t čas, P trenutni statični tlak, ρ_r referenčna gostota, ρ lokalna gostota (pri neki temperaturi T in koncentraciji snovi c), ν kinematična viskoznost, g_i pa težni pospešek v smeri x_i . Prvi člen leve strani enačbe predstavlja lokalni pospešek, drugi pa konvekcijski pospešek. Desno stran enačbe sestavljajo členi vpliva tlačnih sil, viskoznih sil ter vpliv vzgona (masnih sil).

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + U_i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i \partial x_i} + S_\Psi \quad (41)$$

Ψ je skalarna količina (temperatura, koncentracija neke snovi), D difuzivnost skalarne količine Ψ ter S izvor skalarne količine (npr. vir/ponor toplote zaradi kemijskih ali biokemijskih reakcij).

Enačbe (39–41) predstavljajo zaprt sistem točnih enačb natančnega opisa turbulentnega toka, ki jih ni možno analitično rešiti, pri numeričnem reševanju pa naletimo na poprej omenjene ovire. Da bi bilo enačbe mogoče rešiti, je Reynolds npr. predlagal vpeljavo statističnih parametrov, ki razdelijo hitrosti, tlake in skalarne količine na časovno povprečne vrednosti in pulzacije (fluktuacije). Z uvajanjem časovno povprečenih transportnih enačb izgubimo informacije o trenutnih fluktuacijskih pojavih, ohranja pa se časovno povprečena krajevna informacija o tokovnih razmerah. Enačbe (39–41) so še vedno točne, ne tvorijo pa zaprtega sistema enačb, saj so vpeljana neznana razmerja pulzacij hitrosti in med hitrostjo ter skalarnimi količinami. Rešimo jih lahko zgolj, če najdemo rešitve za slednji dve razmerji, ki ju je sicer možno točno opisati s transportnimi enačbami, vendar s tem vnesemo v sistem višji red korelacij turbulence in sistem ostane odprt. Iskanje rešitev za ti dve korelaciji je tudi osnovna naloga modeliranja turbulence in zakonitosti, ki jih opišemo s takim modelom ju morajo dovolj dobo aproksimirati v algebrski ali diferencialni obliki, da je možno z enačbami glavnega toka (39–41) tvoriti zaprt sistem. To je odvisno tako od režima toka, geometrije, kot tudi prevladujočih sil, ki nastopajo v posameznih primerih. Pri velikih in plitkih vodnih telesih prevladuje horizontalni tok in turbulentne napetosti niso bistvene. Povsem drugače pa je pri modeliranju vodnih vrtnicev, brazd in curkov, kjer so te sile praktično edine, ki izenačujejo vztrajnostne sile, enako pa velja pri modeliranju turbulentnega prenosa toplote in snovi [228].

Omenimo le koncept turbulentne viskoznosti in koncept turbulentne difuzije – ti vodijo v modele s transportnimi enačbami. Le-te upoštevajo tako konvekcijski transport glavnega toka, kot tudi difuzijski transport turbulentnega gibanja ter stopnjo spreminjanja nestalnega toka. Modele ločimo po tem, koliko transportnih enačb uporabljajo, npr. modeli brez transportnih enačb, modeli z eno ali dvema transportnima enačbama. Ti koncepti so osnova za nekaj turbulentnih modelov, npr. model $k-\varepsilon$ in njegove izpeljanke (npr. *RNG k-ε*), model $k-\omega$, model Reynoldsovih napetosti idr. Uporabnost $k-\varepsilon$ modelov se je pokazala kot ustrezna v primeru modeliranja mnogih tokov pri visokih Re številih, kjer ni vpliva laminarne plasti ostenja. Z njihovo uporabo se lahko modelira mnogo dvodimenzionalnih tokov, tokov v kanalih in ceveh, iztokih iz odprtih, curkih itd. Glede na literaturo [231, 232] se, med množico ostalih, se lahko uspešno modelirajo turbulentni tokovi v fotolitskih reaktorjih in kavitacijski pojavi.

Omenimo le enega od parametrov, ki so pomembni tako pri snovnem prenosu ozona ali pri napredni oksidaciji kot pri turbulentnih pojavih in kavitaciji. Koncept turbulentne difuzije za turbulentni prenos toplote ali mase smatra, da je v povezavi z gradientom prenesene količine Ψ in vpelje brezdimenzijsko turbulentno Schmidtovo število σ_t ali tudi Sc_t (/), ki povezuje turbulentno (vrtinčno) viskoznost ν_t (ni lastnost kapljevine, pač pa nanjo vpliva stopnja turbulence in se lahko močno razlikuje med različnimi točkami v istem toku ter v različnih razmerah toka) in turbulentno difuzijo Γ (v splošnem je odvisna od smeri masnega in toplotnega toka):

$$\sigma_t = Sc_t = \frac{\nu_t}{\Gamma} \quad (42)$$

Eksperimentalni rezultati potrjujejo, da se, za razliko od turbulentne difuzije, za gibalno količino in toploto ali maso, njun kvocient (ki je Schmidtovo število) znotraj nekega toka (ali celo med različnimi tokovi) le malo razlikuje. Analogijo turbulentnih pojavov s snovnim prenosom ozona (konvekcijskim, torej advekcijem in difuzijskim), ki ga obravnavamo v poglavjih 3.2.4. do 3.2.6., povezuje brezdimenzijsko Schmidtovo število Sc (/), ki je podano z razmerjem med kinematično viskoznostjo ν (difuzijo zaradi viskoznih sil oz.) in difuzivnostjo D (molekularno difuzijo, vzrok katere je gradient koncentracij snovi):

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (43)$$

V literaturi v povezavi z O_3 zasledimo različne vrednosti Sc , npr. 273,7 (za Re 277–1.109 v laminarnem režimu toka) [233], 575 (za Re 30–2.400 v laminarnem in prehodnem režimu toka) [192], 3.500–5.000 (za turbulentni tok z Re 45.000–100.000) [191] idr.

Zgornje izvajanje nas pripelje do povezav med turbulentnim (konvekcijskim) in difuzijskim prenosom snovi, torej povezuje parametre snovnega prenosa (kot smo v poglavjih 3.2.4. do 3.2.6. navedli za O_3) in turbulentnih tokov v sistemu (npr. reaktorju). Brezdimenzijski parameter, ki jih povezuje je t.i. Sherwoodovo število Sh (/) [192]:

$$Sh = \frac{K_L \cdot L_k}{D} \quad (44)$$

Z L_k smo označili karakteristično dolžino (m), ki je npr. hidravlični radij ali dolžina cevi, odvisno od geometrije sistema. Med Sh , Re in Sc obstaja naslednja korelacija, ki omogoča določitev koeficienta snovnega prenosa K_L [176, 179, 183]:

$$Sh = \alpha \cdot Re^\beta \cdot Sc^\gamma \quad (45)$$

Parametri α , β in γ so empirično določeni glede na hidrodinamične pogoje v reaktorju. V vertikalni koloni z mehurčki, kjer se mehurčki dvigajo zaradi vzgona, Roustan in sod. [176] navajajo vrednosti, ki jih je predlagal Higbie $\alpha = 1,13$, β in $\gamma = 1/2$. V koloni z mehurčki s kontinuirnim vtokom vode na vrhu in iztokom pri dnu, kjer se O_3 uvaja na dnu kolone, Rhim in Yoon [233] uporabljata vrednost parametrov $\alpha = 0,323$, $\beta = 1/2$ in $\gamma = 1/3$, Pines in sod. [192] pa za različne režime toka (Re 30–2.400) in različne membrane kot mehanizme snovnega prenosa O_3 vrednosti α 0,109–0,252, β 0,59–0,73 ter $\gamma = 0,33$.

4.1.2. Kavitacija in hidrodinamična kavitacija

Pod pojmom kavitacija razumemo nastanek, ciklično rast in krčenje ter končni implozijski kolaps mehurčkov plina (pare) v kapljevini. Kavitacijske pojave lahko sprožijo turbulentni tokovi, vrenje kapljevine zaradi segrevanja, razelektritev, laserska svetloba, ultrazvok in radioliza. Pri kolapsu mehurčkov v vodi se za kratek čas (nekaj mikrosekund) lahko sprožajo ekstremne temperature (znotraj kavitacijskega mehurčka do 5.000 °C, na stiku mehurček-voda do 2.000 °C) in tlaki (500–2.000 bar) [30]. Čas, v katerem so prisotne tako ekstremne temperature je zelo kratek, po pribl. 1 μs se temperatura zniža na raven temperature okoliške kapljevine [96]. Kavitaciji, ki nastaja s tlačnimi razlikami v toku vode zaradi vplivov spreminjanja geometrije (ostenja), pravimo hidrodinamična kavitacija [234, 235].

Energija, sproščena pri kavitaciji, povzroča mehanske in kemične spremembe v kapljevini in na materialih v stiku z njo. Sonokemični efekti povzročajo tudi nastanek radikalskih spojin ($HO\cdot$ in $HO_2\cdot$) in H_2O_2 , zato je dovolj intenzivna in dovolj dolgo trajajoča kavitacija lahko ena od oblik napredne oksidacije. Pojav kavitacije v hidravličnih strojih (rotorji črpalk, ladijski vijaki), cevnih armaturah (ventili, zasuni,...) povzroča poškodbe materialov zaradi mehanskih sil (erozije materialov) in kemičnih sprememb, vibracije, povečanje hidrodinamičnega upora, tlačne udare, spremembe v kinematiki toka, hrup in zmanjšanje proizvodne in energetske učinkovitosti hidromehanske opreme.

Ultrazvočna kavitacija je že uveljavljena metoda AOP in učinkovito oksidira mnoge naravne in umetne organske snovi tudi do popolne mineralizacije ter ima tudi dezinfekcijske učinke [30]. Hidrodinamična kavitacija (HK) se pojavlja kot alternativna metoda ultrazvočni kavitaciji (UK) za namene AOP od sredine 90. let prejšnjega stoletja. Splošne primerjalne lastnosti UK in HK podajamo v preglednici 17.

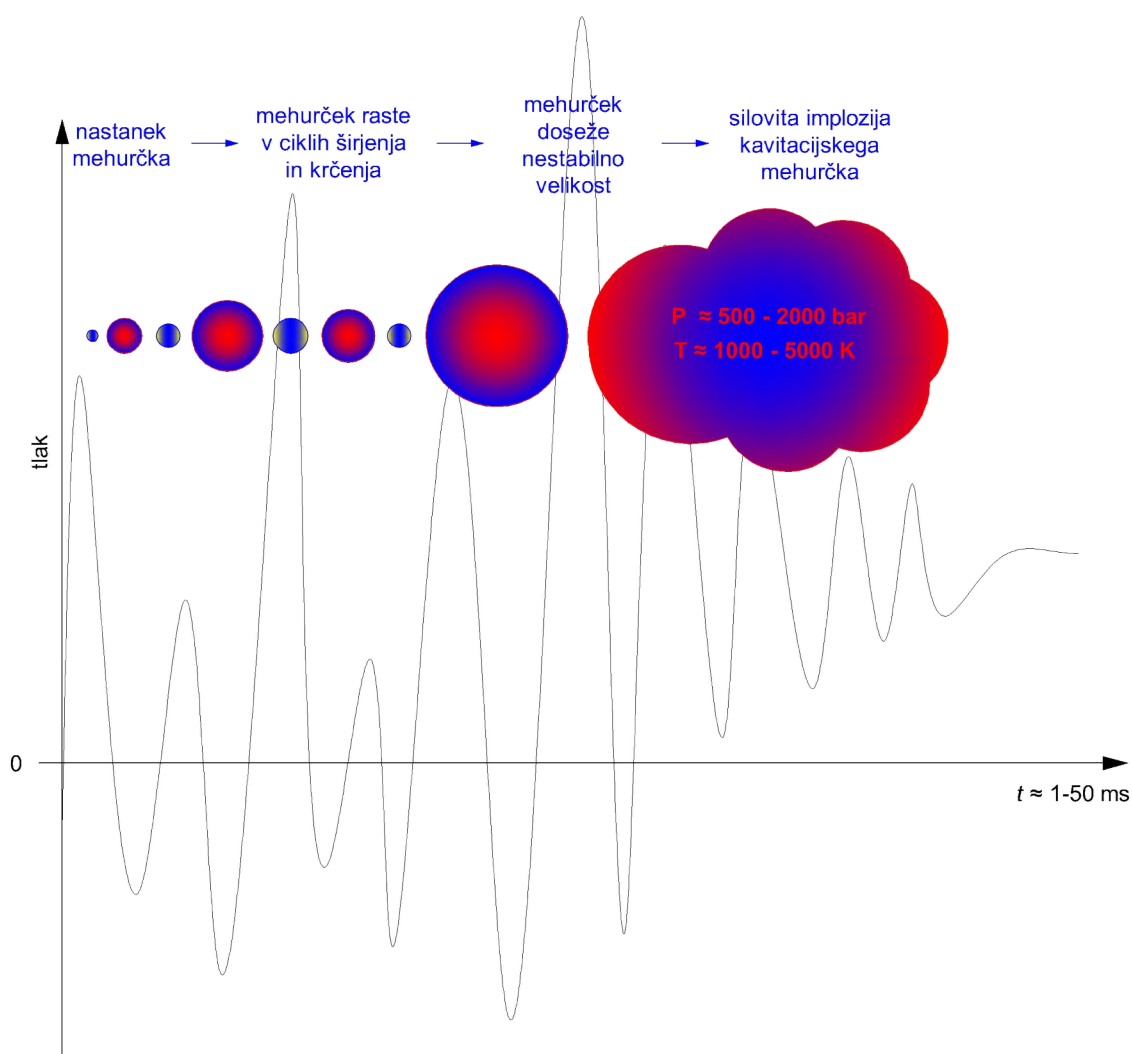
Preglednica 17: Primerjava izbranih lastnosti ultrazvočne in hidrodinamične kavitacije.

Table 17: Comparison of the selected properties between ultrasonic and hydrodynamic cavitation.

Parameter	Ultrazvočna kavitacija – UK	Hidrodinamična kavitacija – HK	Opombe
Krčenje in širjenje mehurčkov, pulzacije tlakov	Periodično (sinusoidno), simetrično, determinističen proces	Neperiodično, nesimetrično, stohastičen proces	HK je ekstremen primer turbulentnega toka.
Intenziteta kavitacije	Višja	Nižja	HK sicer generira večjo gostoto kavitacijskih mehurčkov, vendar je intenziteta njihovega kolapsa nižja kot pri UK.
Tipičen čas med nastankom in implozijo mehurčka	< 50 μ s	< 50 ms	Za UK so značilni krajše in bolj intenzivne pulzacije.
Frekvenca	20–1.000 kHz	1–10 kHz	HK lahko smatramo kot nizkofrekvenčno izpeljanko UK.
Možnost prenosa tehnologije v povečano merilo	Omejena, saj mora biti film kapljevine ob ultrazvočnem pretvorniku relativno tanek, da se učinek izrazi po celotni prostornini kapljevine.	Večja	Potencial HK pri prenosu tehnologije v večje merilo je navzgor praktično neomejen.
Omejitveni dejavniki	Energija za generiranje ultrazvoka in dokaj neugodna porazdelitev kavitacijskih vplivov po celotni prostornini kapljevine sta med poglavitnimi vzroki, ki omejujejo učinkovitost postopka.	Poraba energije za dvig tlaka, erozija materialov v stiku, raziskave v laboratorijskem merilu dajejo velik razpon rezultatov, veliko učinkov procesa samega in reakcij s snovmi v raztopinah še ni mehanistično pojasnjenih,...	Uporaba UK ima nekajdesetletno zgodovino predvsem v industrijskih aplikacijah. Uporabnost HK na aplikativnem nivoju šele pridobiva na veljavnosti.
Relativna poraba energije	Razlika med intenziteto pojava, učinkom na odstranjevanje onesnažil in porabo energije med UK in HK $\approx$ 3 rede velikosti.		

Potencial HK za namene AOP je predvsem izražen na področju energetske učinkovitosti oz. ekonomike in zaradi možnost prenosa tehnologije v večja merila (»scale-up«), ki je v primeru UK omejena zaradi omejenih velikosti ter učinkovitosti pretvornikov (oddajnikov) ultrazvoka v vodo, predvsem pa zaradi relativne tehnološke enostavnosti HK [40, 236].

Neposredna primerjava UK in HK je dokaj težavna, saj so pri HK pulzacije tlakov, ki jih povzroča, funkcija pretoka in geometrije, kjer le-ta nastaja, na polja tlakov in hitrosti pa vplivajo še tlačne izgube. Zato so pulzacije tlakov pri HK, v nasprotju s pulzacijami tlakov pri UK, ne-sinusoidne (neperiodične) in nesimetrične. Poleg tega sta pomembni razliki v času trajanja cikla od nastanka/širjenja kavitacijskega mehurčka do implozije, ki znaša pri UK 1-50 μs , pri HK pa 1-50 ms, torej so razlike ≈ 1.000 -kratne. HK je počasnejša predvsem zaradi daljšega časa širjenja kavitacijskega mehurčka pri potovanju vode skozi zožitev, ki HK povzroča ter daljšega časa povratka tlaka na raven tlaka glavnega toka dolvodno od mesta nastanka HK [36]. Ilustracija različnih faz obstoja kavitacijskega mehurčka pri HK je podana na sliki 16.



Slika 16: Ilustracija prehodnih faz pojava, rasti, krčenja, širjenja in implozije kavitacijskih mehurčkov pri hidromehanični kavitaciji, povzeto po [30, 237].

Figure 16: Illustration of transitional phases of cavitation bubble formation, growth, compression, rarefaction and implosive collapse during hydrodynamic cavitation, adopted from [30, 237].

4.1.3. *Podtlak v kapljevini in nastanek kavitacije*

Energijska enačba za tok realne kapljevine pod tlakom med dvema prečnima presekom se glasi [229, 230]:

$$z_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + \Delta E \quad (46)$$

ΔE predstavlja vsoto linijskih in lokalnih energijskih izgub. Če v neki točki sistema piezometrična črta, ki jo predstavlja člen $P/\rho g$, pade pod os cevi, se na tej točki pojavijo podtlaki. Teoretično najnižji relativni tlak bi znašal:

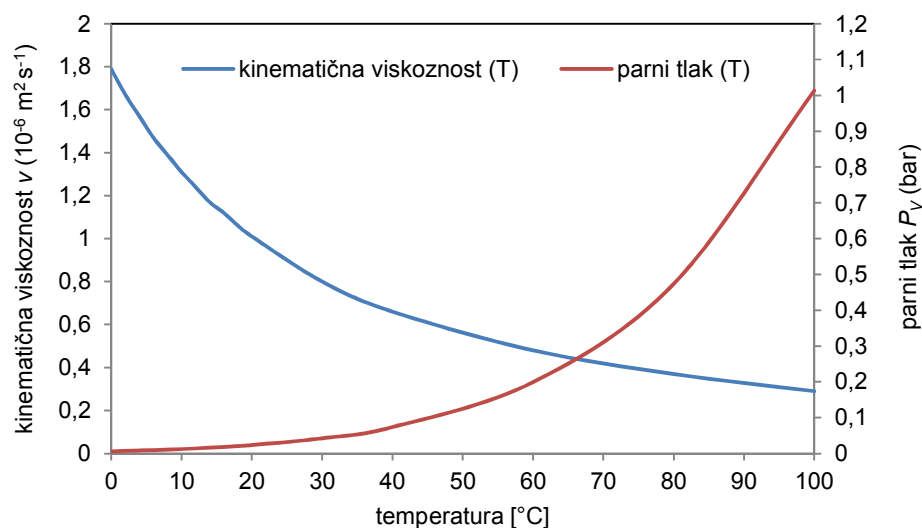
$$-\frac{P}{\rho g} = \frac{P_{atm} - P_v}{\rho g} \approx 10 \text{ m} \quad (47)$$

P_{atm} (Pa) je atmosferski tlak, P_v (Pa) pa parni tlak kapljevine pri neki temperaturi. Kavitacija se pojavi, ko se v sistemu zaradi visokih hitrosti vode, hitrega premikanja predmeta v toku ali inducirane valovanja (ultrazvok, radijski valovi itd.), tlak v kapljevini izenači ali zniža pod parni tlak kapljevine pri neki temperaturi. Dejansko se kavitacija pojavlja že pri relativnih negativnih tlakih 7–8 m [229, 230].

Pojav kavitacije je preko parnega tlaka kapljevine in (nekoliko manj) gostote odvisen od temperature kapljevine. Od tu dalje se pri izvajanju omejujemo samo na vodo. Pri višjih temperaturah je parni tlak višji in hitreje prihaja do izparevanja kavitacijskih mehurčkov. Ta lastnost je znana inženirjem npr. pri dimenzioniranju in obratovanju črpalk (ter v splošnem hidravličnih strojev, naprav in armatur) povsod tam, kjer temperatura vode presega 30–40 °C in lahko povzroča značilne poškodbe na sesalni strani rotorjev.

Od temperature je zelo odvisna tudi viskoznost vode, še en od pomembnih parametrov hidromehanike. Na sliki 17 so podane odvisnosti parnega tlaka in kinematične viskoznosti čiste vode od temperature pri absolutnem tlaku 101,3 kPa.

Kadar o HK govorimo kot želenem učinku oz. postopku za pripravo ali čiščenje vode, kot generatorje kavitacije, torej spremembe geometrije prečnega in vzdolžnega preseka ostenja s katerimi povzročimo padec statičnega tlaka, v neki točki ter dani temperaturi, pod parni tlak, najbolj pogosto uporabljamo Venturijeve zožitve [36, 40, 82, 104, 119, 238, 239], zaslonke z odprtini ali šobe [39, 40, 43, 104, 235, 240–242], rotacijske elemente [96, 243] ali podobno.



Slika 17: Kinematična viskoznost in parni tlak čiste vode v odvisnosti od temperature pri tlaku 101,3 kPa (povzeto po [230]).

Figure 17: Temperature dependence of kinematic viscosity and vapour pressure of pure water at pressure of 101,3 kPa (adopted from [230]).

4.1.4. Kavitacijsko število

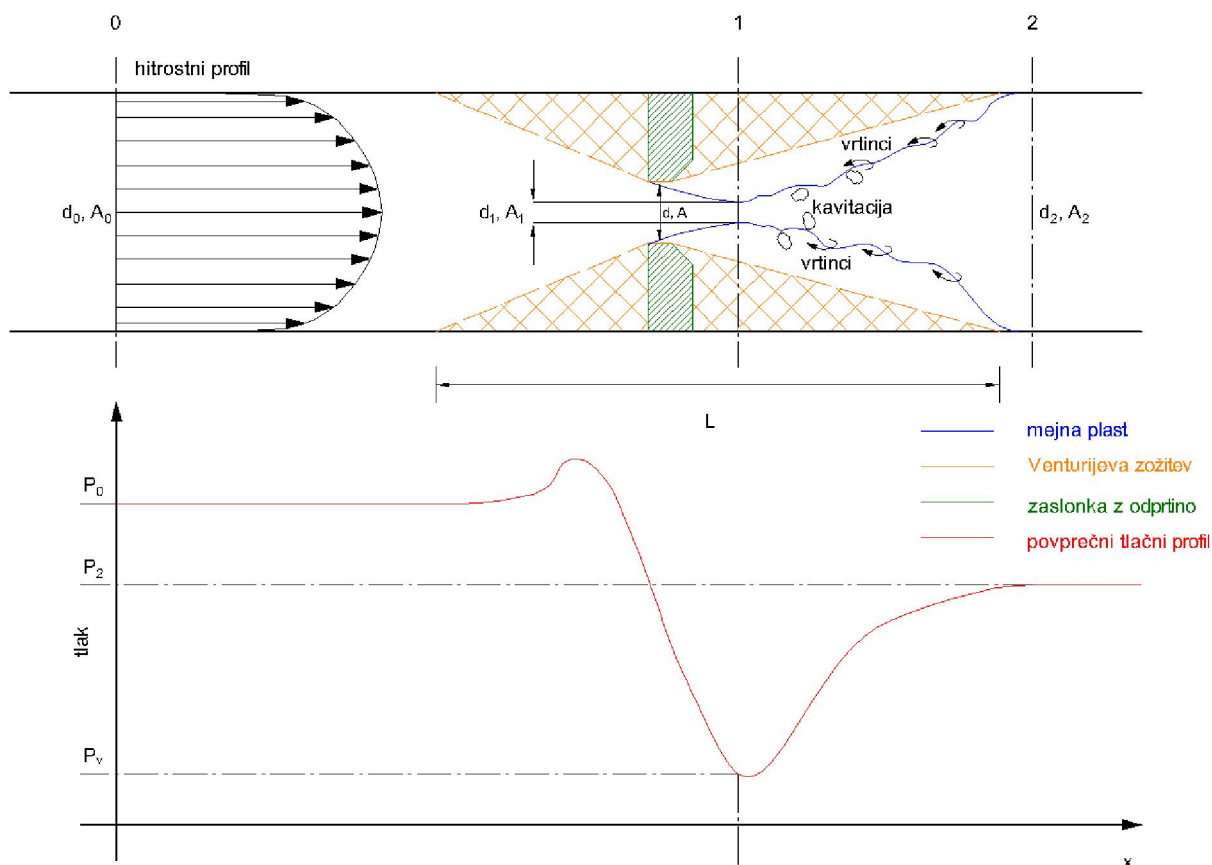
Pri razlagi se omejujemo na enodimenzijske razmere toka pod tlakom v ceveh krožnega preseka v pogojih, ko se pojavi kavitacija. Grafična ponazoritev takšnih tokovnih razmer z označbami, ki jih uporabljamo pri izpeljavah enačb, je podana na sliki 18. V poljubni točki x in času t , razmerje med tlačnimi in vztrajnostnimi silam podaja Eulerjevo število [230]:

$$E_u = \frac{\Delta P}{\rho \cdot v^2} \quad (48)$$

S tlačno razliko ΔP označimo razliko tlakov med profiloma 1 in 2 (slika 18). Za profil 2 smatramo, da je toliko oddaljen od mesta zožitve, da le-ta na tokovne razmere več ne vpliva (pišemo tudi P_∞). Bernoullijevo enačbo za primer potencialnega toka nestisljive kapljevine (upoštevamo, da je hitrost skalarna količina – gradient med dvema profiloma, brez upoštevanja tlačnih izgub, $z_1 = z_2$) lahko preuredimo in zapišemo:

$$P_1 + \frac{\rho}{2} \cdot v_1^2 = P_2 + \frac{\rho}{2} \cdot v_2^2 = konst. \quad (49)$$

$$\frac{P_2 - P_1}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_2^2} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^2 - 1 \quad (50)$$



Slika 18: Ilustracija tokovnih razmer pri kavitacijskem toku skozi Venturijevo zožitev ali zaslonko z odprtino, povzeto po [230, 237].

Figure 18: Illustration of flow conditions during cavitation at Venturi constriction or orifice plate, adopted from [230, 237].

Za potencialni tok (nevrtinčni, stacionarni) tedaj postane izraz $((v_2/v_1)^2 - 1)$ v enačbi (50) odvisen od geometrije ostenja (kontinuitetna enačba) in zanj vpeljemo karakteristično vrednost oz. brezdimenzijski tlačni koeficient K (/):

$$K = \frac{P_2 - P_1}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_2^2} \quad (51)$$

V mehaniki tekočin tlačni koeficient poznamo predvsem v obliki:

$$C_p = -K \quad (52)$$

C_p (/) je negativna vrednost, odvisna od geometrije in hitrosti toka.

Pri kritičnih vrednostih tlačnih koeficientov, K_{max} pri največji hitrosti v , oz. takrat, ko je C_p najmanjši ($C_{p,min}$), enačbi (51) in (52) dobita obliko:

$$C_{p,min} = -K_{max} = \frac{P_{min} - P_2}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2} \quad (53)$$

Z upoštevanjem, da do kavitacije pride, ko se absolutni tlak zniža pod parni tlak, dobimo:

$$P_{min} = P_v \quad (54)$$

Obliko Eulerjevega števila, ki ga poznamo tudi kot Thomovo število (σ), poimenujemo kavitacijsko število C_v (/). V preseku 1 na sliki 18, kjer je hitrost toka največja, lahko kavitacijsko število zapišemo kot:

$$C_v = \sigma = -C_{p,min} = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_1^2} \quad (55)$$

Hitrost v_1 predstavlja povprečno hitrost toka blizu zožitve, kjer je curek najtanjši in zato v_1 največja. Takšne razmere dovolj dobro opišemo (aproximiramo) tudi, če privzamemo poznane vrednosti geometrije ostenja na mestu zožitve: premer d in površino prečnega preseka zožitve A . Iz kontinuitetne enačbe lahko preprosto določimo v na takšnem mestu in izračunamo C_v .

Kavitacijsko število je najbolj osnoven in pogosto uporabljen (brezdimenzijski) parameter opisa pojava pri raziskavah, ki HK smatrajo kot AOP. Poleg geometrije ostenja in hitrosti toka nanj preko parnega tlaka in gostote vpliva tudi temperatura medija (vode). Kavitacija se začne, odvisno od razmerij dimenzij zožitve, prisotnosti raztopljenih plinov in suspendiranih snovi v vodi, ki delujejo kot jedra kavitacijskih mehurčkov, dejansko pojavljati pri kavitacijskem številu 1–2,5. S padanjem C_v narašča njena intenziteta [45, 83, 232, 235, 237, 244]. Za nastanek kavitacije lokalno zadostujejo hitrosti $v \approx 12\text{--}15 \text{ m s}^{-1}$, odvisno od geometrije ostenja, fizikalno-kemijskih parametrov in merila pojava. Kavitacijsko število je neodvisno od hitrosti vode v cevi pred zožitvijo, pač pa je odvisno od velikosti odprtine v zožitvi in narašča linearno z razmerjem premera odprtine zožitve in premera cevi. Kavitacijsko število lahko določimo za poljubni x v toku. Od tod izhaja, da vsakemu toku lahko pripišemo kavitacijsko število, če do kavitacije prihaja ali pa ne.

Načinov izražanja kavitacijskega števila je več. Vrednosti C_v se lahko definirajo tudi z razlikami tlakov. Za primer vzemimo kavitacijski števili v profilu 1 in 2 na sliki 18:

$$C_{v,2} = \frac{P_2 - P_v}{P_0 - P_2} \quad (56)$$

$$C_{v,1} = \frac{P_1 - P_v}{P_0 - P_1} \quad (57)$$

Med obema C_v obstaja zveza:

$$C_{v,2} = \frac{P_2 - P_1 + C_{v1} \cdot (P_0 - P_1)}{P_0 - P_2} \quad (58)$$

Šarc in sod. [239] v svoji raziskavi poudarjajo, da je pri opisu eksperimentalnih pogojev pri raziskavah s tega področja podajanje kavitacijskega števila kot edinega parametra nezadostno. Poleg vplivov geometrije ostenja, hitrosti toka, temperature in koncentracij raztopljenih plinov, na dinamiko, agresivnost in dolžinsko merilo kavitirajočega toka vplivajo tudi velikost samih naprav in hrapavost površin. Zato je definicija kavitacijskega števila zelo odvisna od izbire referenčnih točk (primerjalnih prečnih presekov). Različna izbira le-teh na primeru istega toka lahko povzroči razliko v podanem kavitacijskem številu za dva reda velikosti. Za doseganje ponovljivosti in jasnosti tovrstnega raziskovalnega dela avtorji predlagajo podrobno podajanje geometrije ostenja, pretoka, temperature, koncentracije raztopljenih plinov in suspendiranih snovi, definiranje kavitacijskega števila z mesti meritev tlakov in po možnosti fluktuacij le-teh v zelo kratkih časovnih merilih (ms) ter podajanje posnetkov kavitirajočega toka, kjer je to mogoče.

4.1.5. Osnovni pristopi k modeliranju hidrodinamične kavitacije

Sodobnih pristopov k modeliranju hidrodinamične kavitacije je več in stalno napredujejo z razvojem sodobnih računalniških tehnik (numeričnega) reševanja sistemov enačb [232, 245–249]. Njihova osnova vključuje koncepte, ki smo jih navedli v poglavju 4.1.1. V tem poglavju podajamo le osnovne pristope, ki so v pomoč pri razumevanju pojava in podkrepijo diskusijo in interpretacijo rezultatov, predstavljenih v tej disertaciji. Pri tem se naslanjamo predvsem na raziskave Moholkarja, Pandita in sod. [237, 250–253], ki so hidrodinamično kavitacijo v zadnjih dveh desetletjih intenzivno preučevali, tako v smislu modeliranja pojava samega, kot tudi pri raziskovanju možnosti uporabe le-te kot sonokemijskega postopka.

Prvi se je analize problema kavitacije in dinamike kavitacijskih mehurčkov lotil Rayleigh (1917), ki je rešil dinamiko kolapsa mehurčka v veliki masi vode. Premer mehurčka R je pri HK tipično 10–200 μm . Če zanemarimo površinsko napetost in viskoznost ter predpostavimo nestisljivost tekočine, za premer kavitacijskega mehurčka v času $R(t)$ velja (brez izpeljave) [237, 253]:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{P(R) - P_\infty}{\rho} \quad (59)$$

S $P(R)$ je označen tlak v kapljevini na meji z mehurčkom, s P_∞ pa tlak v kapljevini, na katerega pojav kavitacije nima več vpliva (dovolj oz. »neskončno« oddaljen od mesta pojava kavitacije). $P(R)$ se s časom spreminja z izrazom, pri čemer je r je označena razdalja od središča mehurčka:

$$P(R, t) = P_\infty + \frac{R}{r} [P(R) - P_\infty] + \frac{1}{2} \rho \frac{R}{r} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right] \quad (60)$$

S predpostavko, da je mehurček kroga in upoštevanjem površinske napetosti σ (pribl. 0,072 pri 25 °C) in dinamične viskoznosti μ na njegovem obodu, postane enačba tlaka tekočine na obodu mehurčka naslednje oblike:

$$P(R) = P_i - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right) \quad (61)$$

Tlak v mehurčku P_i znaša:

$$P_i = P_v + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (62)$$

Z R_0 smo označili začetni premer mehurčka (njegov maksimalni premer je ≈ 2 -krat večji). S τ označimo povrnitveni čas, to je npr. čas v katerem se po toku skozi zožitev, ki povzroči kavitacijo, dvigne (povrne) na P_∞ , kar se zgodi približno na razdalji $L' = 8d_p$, kjer je d_p premer cevi na katerega vpliva zožitev, če se omejimo na tok pod tlakom v ceveh krožnega preseka. τ je funkcija premera zožitve (odprtine zaslonke), premera cevi na katerega vpliva zožitev, razmerja med njima, tlaka v sistemu in kavitacijskega števila ter je predmet posebnega modela [237, 253]. Enodimenzijski profil povrnitve tlaka lahko takrat opišemo z linearno odvisnostjo od časa nastanka kavitacijskega mehurčka t :

$$P_\infty = P_v + \frac{(P_2 - P_v)}{\tau} t \quad (63)$$

Kompleksnost povečuje dejstvo, da je mehurčkov neznano mnogo, da ne poznamo vedno njihovih začetnih premerov in da lahko prihaja do koalescence – združevanja mehurčkov, ki tvorijo oblak in katerih lastnosti so zopet nepoznane.

Parametri, ki najbolj vplivajo na obnašanje mehurčkov pri HK, so [40]:

- Hitrost zoženja v toku (kompresijski čas) – pri hitrih zožitvah (šobe, zaslonke z odprtini, stagnacijske plošče) prihaja do silovitejšega kolapsa mehurčkov in posledično večje difuzije $\text{HO}\cdot$;
- Čas povrnitve tlaka – hitreje ko se dolvodno od zožitve tlak tekočine spremeni v nadtlak, kasnejši in višji je prag za pojav kavitacije, manjši so kavitacijski mehurčki, njihov pojavi čas je daljši ter silovitejše so pulzacije tlakov pri kolapsu mehurčkov, po drugi strani pa je manjša verjetnost za nastanek gostega oblaka mehurčkov, ki ni ugoden. Daljši kot je povrnitveni čas, večji mehurčki nastajajo in je prag pojava kavitacije nižji, po drugi strani pa se hitreje tvori oblak mehurčkov, ki proces duši;
- Tlak dolvodno od mesta nastanka kavitacije – pri višjih tlakih je kolaps mehurčkov bolj silovit, vendar se pri previsokih vrednostih zmanjšuje rast mehurčkov;
- Začetni premer mehurčkov – pri nastanku le-teh so njihovi premeri različni. Tisti, ki so v mehanskem ravnovesju sil z okoliško tekočino, kolapsirajo šele v območju, ko je dolvodno od zožitve tlak povrnjen, tisti, ki niso, pa kolapsirajo prezgodaj.

Gorvodni (natočni) tlaki, ki so potrebni za nastanek HK za namene oksidacije snovi v vodi, se v literaturi medsebojno zelo razlikujejo. Red velikosti tlakov 1–10 bar se je po raziskavi Wuja in sod. [234] izkazal učinkovit pri HK oksidaciji kloriranih ogljikovodikov (klorometan, kloroform, trikloroetilen, tetrakloroetilen, 1,1,1-trikloroetan), nekatere raziskave pa so učinke zasledovale pri tlakih $\gg 100$ bar. Višji gorvodni tlaki v osnovi pomenijo, da je na razpolago več energije, ki se pri kavitaciji lahko pretvori v kemijske učinke le-te. Čeprav v nekem sistemu obstaja optimalno območje gorvodnih tlakov, učinek HK ne narašča sorazmerno z le-temi ali celo pada z njihovim naraščanjem, kar je posledica dušenja kavitacije zaradi nastanka kavitacijskih oblakov, ki znižujejo intenziteto kolapsa mehurčkov. Na osnovi eksperimentalnih rezultatov [37, 40, 104, 119, 234, 254] lahko sklepamo, da vpliv gorvodnih tlakov ni vedno v dobri korelaciji z učinkom in je fizikalni pomen tega parametra preveč nedefiniran.

Naslednja lastnost kavitirajočega toka, ki jo je potrebno pri modeliranju upoštevati, je dvofaznost toka para(plin)-voda. Pri tem se upoštevajo predpostavke, da je kapljevina nestisljiva ter prehod med fazama zanemarljiv, da po nastanku ni združevanja in nadaljnjega razpada mehurčkov, zanemari se gostota pare (plina) v primerjavi z gostoto vode, vsi mehurčki imajo enak začetni premer R_0 in so popolne sferične oblike, prenos toplote in mase skozi obod mehurčka se zanemari, gradienti temperature in gostote znotraj mehurčkov se zanemarijo ter mehurčki so po nastanku v ravnovesju sil z okoliško kapljevino.

Pri potovanju mehurčkov s premerom $R(x, t)$ v kapljevini z gostoto ρ_L in številom (gostoto) mehurčkov na enoto prostornine v kapljevini n (m^{-3}), skozi zožitev na razdalji x , znaša v času t gostota mešanice plin-kapljevina ρ :

$$\rho = \rho_L(1 - nV) \quad (64)$$

V predstavlja prostornino mehurčka (sfere):

$$V = \frac{4}{3} R^3(x, t) \quad (65)$$

Kontinuitetna enačba (39) in dinamična enačba (40) takšnega dvofaznega toka se glasita [253]:

$$\frac{\partial(\rho A)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u A)}{\partial x} = 0 \quad (66)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (67)$$

A predstavlja prečni presek povprečnega kavitirajočega toka, u hitrost toka in p povprečni tlak dvofaznega toka. Delež praznin mehurčkov $\alpha(x, t)$ v takšnem toku znaša:

$$\alpha(x, t) = \frac{4}{3} \frac{n \pi R^3(x, t)}{\left[1 + \frac{4}{3} n \pi R^3(x, t)\right]} \quad (68)$$

Parcialne diferencialne odvode po času t in razdalji x označimo z D/Dt :

$$D/Dt = \left[\frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} \right] \quad (69)$$

Izvajanje nas pripelje do Rayleigh-Plessetove enačbe dinamike mehurčkov:

$$\rho_L \left[R \frac{D^2 R}{Dt^2} + \frac{2}{3} \left(\frac{DR}{Dt} \right)^2 \right] = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3k} - (P_0 + P_t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} \left(\frac{DR}{Dt} \right) + P_v \quad (70)$$

P_0 predstavlja lokalni tlak kapljevine na mestu nastanka mehurčkov, P_t tlak v kapljevini daleč od mesta nastanka mehurčkov, vrednost $k = 1$ pa je predpostavljena na osnovi opravljenih analiz takšnih tokov [237]. Enačbe (66)–(70) predstavljajo enostaven enodimenzijski dvofazni tok z nelinearno dinamiko mehurčkov.

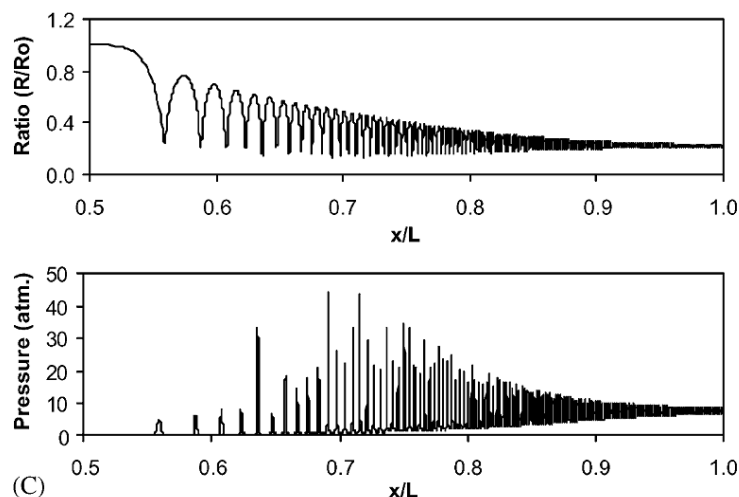
4.1.6. Venturijeva zožitev kot generator hidrodinamične kavitacije

V primeru, ko za generator kavitacije uporabimo simetrično Venturijevo zožitev (geometrija zožitve pred in po najožjem delu le-te je enaka), presek kavitirajočega toka $A(x)$ na zožitvi dolžine L za $0 \leq x \leq L$ znaša:

$$A(x) = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \cdot \beta_0 \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right] \right\}^{-1/2} \quad (71)$$

Z β_0 označimo razmerje med presekom zožitve in presekom cevi. Mesto, kjer prihaja do kavitacije (tlak v toku pade pod parni tlak kapljavine), se v tem primeru predpostavlja na najožjem delu zožitve, pri $x = L/2$. Za namene simulacij upoštevamo še $R = R_0$, $u = v$ iz enačbe (55) ter $\alpha = \alpha_{t=0}$. Tako so začetni pogoji določeni s kavitacijskim številom C_v .

Primer rešitve takšnega modela, prikazan na sliki 19, za tok skozi Venturijevo zožitev je povzet po raziskavi Moholkarja in Pandita [253]. Navedena je z namenom prikaza pojava oscilacij tlakov in velikosti mehurčkov vzdolž dolžinske osi. Prikazano je razmerje premera mehurčka proti začetnemu premeru le-tega (R/R_0) in tlak v odvisnosti od relativne oddaljenosti od mesta zožitve in dolžine zožitve (x/L). Na rešitve vpliva dejstvo, da je dinamika kavitacijskega mehurčka bistveno odvisna od geometrije ostenja, pri čemer avtorja z η označita razmerje med premerom zožitve in premerom cevi v glavnem toku. Delež praznin v plinasti fazi je upoštevan z α .



Slika 19: Primer rezultatov matematičnega modela oscilacij premera in tlakov v kavitacijskih mehurčkih pri toku skozi Venturijevo zožitev pri $\eta = 0,69$, $P = 1$ bar, $\alpha_0 = 2 \cdot 10^{-6}$, $R_0 = 100 \mu\text{m}$ in $C_v = 0,9$; povzeto po Moholkar in Pandit [253], str. 6299, slika 3.

Figure 19: Example of mathematically modelled cavitation bubble radius and pressures in Venturi constriction discharge section at $\eta = 0,69$, $P = 1$ bar, $\alpha_0 = 2 \cdot 10^{-6}$, $R_0 = 100 \mu\text{m}$ and $C_v = 0,9$; quoted from Moholkar and Pandit [42], p. 6299, Fig. 3.

4.1.7. Zaslonke z odprtinami kot generatorji hidrodinamične kavitacije

V primeru, ko za generator kavitacije uporabimo zaslonko z odprtinami, moramo upoštevati turbulentno naravo takšnega toka. Trenutno hitrost u zajamemo s povprečno hitrostjo $\bar{U}$ in pulzacijami hitrosti u' :

$$u = \bar{U} + u' \cdot \sin\left(\frac{2\pi f_T x}{L'}\right) \quad (72)$$

f_T je frekvenca turbulentnih pulzacij hitrosti na dolžini povrnitve tlaka $L' = 8 \cdot d_p$:

$$f_T = \tau \cdot \frac{u'}{l} \quad (73)$$

S τ označimo čas povrnitve tlaka ter z $l = 0,08 \cdot d$ dolžinsko merilo turbulentnega vrtinca po Prandtlovem turbulentnem modelu. S predpostavko, da se po odprtini v zaslonki tok linearno širi, presek kavitirajočega toka v tem primeru znaša:

$$A(x) = A_0 + \left(\frac{A_p - A_0}{L'}\right)x \quad (74)$$

A_0 je presek zaslonke in A_p presek cevi. Začetni pogoji pri simulacijah so določeni z $x = 0$, $u = v$ iz enačbe (55) za kavitacijsko število, $R = R_0$ in $\alpha = \alpha_0$. Ob predpostavki stalnega toka se kontinuitetna, dinamična in Rayleigh-Plessetova enačba glasijo:

$$\rho_L \left(1 - \frac{4}{3}\pi n R^3\right) u A = \text{konst.} \quad (75)$$

$$u \frac{du}{dx} = - \frac{1}{\rho_L \left(1 - \frac{4}{3}\pi n R^3\right)} \frac{dp}{dx} \quad (76)$$

$$P_t = P_v - P_0 + \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3k} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu u}{R} \left(\frac{dR}{dx}\right) - \rho_L \left[R \left(u^2 \frac{d^2 R}{dx^2}\right) + u \frac{du}{dx} \frac{dR}{dx} + \frac{3u^2}{2} \left(\frac{dR}{dx}\right)^2 \right] \quad (77)$$

Z zamenjavo p v enačbi (76) s P_t dobimo sistem treh diferencialnih enačb, ki jih lahko numerično rešimo [250, 253].

Razviti so tudi že modeli, ki poleg dinamike kavitacijskih mehurčkov upoštevajo prenos toplote in mase preko le-teh, celokupno energijsko bilanco, difuzijo, toplotno prevodnost ter spreminjanje tlakov in temperatur pri toku skozi zožitev, ki povzroča HK, vključno z nastankom HO• [252, 255, 256].

4.2 Izbrani parametri, ki vplivajo na intenziteto in optimalne pogoje hidrodinamične kavitacije

Hidrodinamično kavitacijo obravnavamo v kontekstu njenih lastnosti, zaradi katerih je lahko postopek napredne oksidacije, mehanizem izboljšane snovnega prenosa ali hibridni postopek (v kombinaciji z drugimi enotnimi postopki). Poleg kavitacijskega števila C_v (enačba (53)), ki je osnovno merilo intenzitete pojava HK, je zelo pomemben podatek tudi pogostost dogodka. Omejimo se zgolj na tiste pogoje HK, kjer je le-ta rezultat toka skozi zožitev tipa Venturi ali zaslonke z odprtini.

4.2.1. Število prehodov in energija za dvig tlaka

V polkontinuirnem reaktorju s prostornino V (m^3), pri pretoku skozi generator kavitacije Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) in po času t (s), je število prehodov skozi generator kavitacije NOP (/) enako [257]:

$$NOP = \frac{Q}{V} \cdot t \quad (78)$$

Število kavitacijskih pojavov je tem večje, čim večje je število prehodov. Na parameter lahko vplivamo tako, da:

- Zmanjšamo prostornino sistema V . To je pogosto dejstvo pri eksperimentalnem delu s HK v laboratorijskem merilu. Mnogo raziskav na področju uporabe HK kot AOP uporablja prostornine reda velikosti 250 mL do 5 L, kar je prikladno za obvladljivost eksperimenta, ni pa usmerjeno k poudarjanju možnosti uporabe HK v povečanem merilu;
- Povečamo pretok Q . Zaradi disipacije energije pri HK, je le-to potrebno v sistem konstantno dovajati, običajno s črpalkami, kar pomeni porabo električne energije za pogon le-teh. Poleg večje porabe energije za pogon črpalk, pri nespremenjeni geometriji, podvojitev pretoka povzroči štirikratno povečanje tlačnih izgub v sistemu (izgube so odvisne od kvadrata srednje hitrosti toka skozi prečni presek sistema);
- Podaljšamo čas t . Pri ostalih nespremenjenih pogojih, podvojitev časa t povzroči podvojitev porabe energije za pogon črpalk, ki sistemu s HK dovajajo energijo.

Maksimiranje učinkov HK pri čim nižjem številu prehodov je, kot sledi iz zgornjega izvajanja, bistveno za optimalne pogoje uporabe HK za namene priprave in čiščenja vode. Optimalna hidravlična zasnova sistema – minimalna potrebna količina dovedene energije za pogon HK na enoto odstranitve onesnažila – poudarja učinkovitost sistema. Eden izmed potrebnih pogojev za to je optimalna izbira črpalk, ki sistemu dovajajo energijo za generiranje HK, kar problem prevede na inženirsko oz. tehnično raven.

Moč črpalke $P_{\check{c}}$ (kW), ki je potrebna za črpanje pretoka Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) z manometriskim tlakom h (m), določimo kot [230]:

$$P_{\check{c}} = \frac{\rho \cdot g \cdot Q \cdot h}{\eta_e \cdot \eta_{\check{c}}} \quad (80)$$

Zaželeno so torej črpalke s kar največjim skupnim izkoristkom (η), tako električnim izkoristkom motorja črpalke (η_e), kot izkoristkom samega mehanskega dela črpalke ($\eta_{\check{c}}$). Glede na Q/H karakteristiko črpalke, je torej za celokupno učinkovitost HK kot postopka za pripravo in čiščenje vode pomembno, da izberemo delovno območje črpalke v tistem delu karakteristike, kjer je η največji.

Pri toku skozi zožitev, ki povzroči pojav HK, je potrebna količina dovedene energije enaka disipaciji energije na enoto mase kapljevine in jo ocenimo ob predpostavki stalnih tlačnih izgub preko zožitve oz. odprtine. Tlačne izgube ΔP (N m^{-2}) dolvodno od odprtine lahko določimo kot [254]:

$$\Delta P = \frac{4 \cdot f_r \cdot L_r \cdot v_2^2 \cdot \rho}{d_2} \quad (81)$$

L_r (m) je dolžina, pri kateri se po kavitaciji tlak povrne, d_2 (m) premer cevi in v_2 (m s^{-1}) hitrost vode dolvodno od zožitve, kjer ni več vpliva HK (slika 18). $Z f_r$ (/) je označen koeficient tlačnih izgub, ki v turbulentnem režimu toka znaša:

$$f_r = 0,079 \cdot Re^{-1/4} \quad (82)$$

4.2.2. Vplivi geometrije zožitev

Poleg vpliva na hidravlične karakteristike sistema (predvsem padce tlakov pri danem pretoku), geometrija zožitev oz. generatorjev hidrodinamične kavitacije vpliva tudi na nastanek, obliko in razvoj mejne plasti oz. mejnih plasti, kjer se le-ta začneja razvijati. Pri toku skozi zožitev oz. zaslonko z n (/) odprtinami premera d_i (m), je parameter α_0 (m^{-1}) je podan kot [258]:

$$\alpha_0 = \frac{\text{vsota obsegov odprtin}}{\text{vsota presekov odprtin}} = \frac{\sum_{i=1}^n o_i}{\sum_{i=1}^n A_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \pi \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n \pi \cdot d_i^2 / 4} = \frac{4}{d_i} \quad (83)$$

Raziskave so eksperimentalno in modelno (matematično) pokazale, da pri enaki vsoti presekov odprtin A_i (m^2), višja vrednost parametra α_0 povzroča bolj intenzivne kavitacijske pojave in s tem boljši učinek odstranitve onesnažil [257–259]. Za zaslonke z odprtinami z isto vrednostjo α_0 , se intenziteta oz. učinek večja z naraščanjem vsote obsegov odprtin oz. številom odprtin. Pri tem je pomembna razporeditev odprtin, saj se v primeru njihove prevelike gostote lahko prihaja do medsebojnih interakcij kavitacijskih tokov, učinkov koalescence, dušenja pojavov in posledičnega zmanjšanja intenzitete kavitacije.

Na intenziteto kavitacijskih pojavov vpliva tudi parameter β_0 (/), to je razmerje med vsoto presekov odprtín A_i (m²) in presekom cevi A_0 (m², slika 18) [235, 258]:

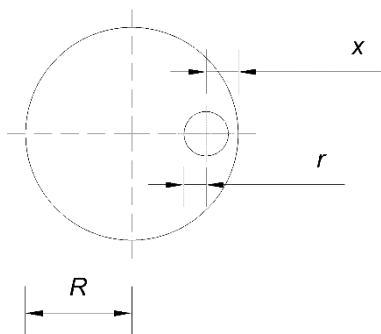
$$\beta_0 = \frac{\text{vsota presekov odprtín}}{\text{presekok cevovoda}} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{A_0} \quad (84)$$

Vpliv tega parametra je specifičen – lasten dani geometriji uporabljenega generatorja kavitacije (zaslonke z odprtinami). Zaslonke, ki imajo zelo podoben β_0 , ustvarjajo zelo podobne tlačne izgube ter s tem disipacijo energije preko le-teh. Za zaslonke z enakim β_0 , dolžinsko merilo turbulentnih vrtincev narašča z naraščanjem premera odprtín, frekvenca pulzacij hitrosti (turbulentnih pojavov) pa narašča z manjšanjem premera odprtín. Vichare in sod. [258] so ugotovili, da je učinek na kemijske pretvorbe snovi v raztopini večji pri tistih zaslonkah, ki imajo pri enakem β_0 manjši premer odprtín, s tem pa večjo frekvenco fluktuacij hitrosti in intenziteto turbulentnih pojavov. Učinek kavitacije je po navedeni raziskavi mogoče izboljšati tako, da se uporablja zaslonke, ki maksimirajo intenziteto turbulence ter omogočajo večjo površino mejnih plasti. Vrednosti β_0 med 0,02 in 0,15 poudarjajo intenzivnost kemijskih pretvorb snovi v raztopini, z vrhom v območju pribl. 0,05–0,15. Pri vrednostih $\beta_0 \geq 0,20$ –0,25 ta intenzivnost zelo hitro pada [235, 257, 258]. Ob tem, zaslonke s hkratnimi večjimi vrednostmi parametra α_0 dajejo boljše rezultate [257].

Vsaki geometriji zaslonk je lasten je tudi parameter δ (/) [235]:

$$\delta = \frac{R - x}{R - r}, \quad x \in [r, R] \quad (85)$$

Premer odprtine je označen z r (m), premer cevi z R (m), razdalja x (m) pa se meri od stene cevi na premeru R do središča odprtine. Pomen spremenljivk je grafično ponazorjen na sliki 20.



Slika 20: Vpliv geometrije zaslonk na parameter δ (povzeto po [235]).

Figure 20: Influence of orifice plate geometry on parameter δ (adopted from [235]).

Parameter δ opisuje relativno oddaljenost odprtín od osi cevi. Vrednost $\delta = 0$ pomeni, da je odprtina v osi cevi, $\delta = 0,5$ pomeni, da je odprtina na polovici razdalje med steno in osjo cevi, $\delta = 1$ pa, da je odprtina ob steni cevi. Glede na profile hitrosti pri turbulentnem toku skozi cevi krožnega preseka, je le-ta najnižja tik ob steni cevovoda [229, 230]. Eksperimentalno so raziskovalci ugotovili, da vrednost δ bližje 0 očitno pozitivno vpliva na intenziteto kolapsa kavitacijskih mehurčkov [235], saj je hitrost toka bližje osi cevovoda višja, kar pomeni, da je potrebne manj energije, s tem pa tudi tlačnih razlik (izgub) za doseganje nižjih vrednosti C_v (nižji kot je δ , večja je povprečna hitrost v_l v enačbi (55)).

Kavitacijsko število je v veliki meri odvisno od povprečne hitrosti toka skozi odprtino (odprtine), vendar neposredno ne upošteva vpliva geometrije le-teh. Vichare in sod. so zato vpeljali t.i. modificirano kavitacijsko število C_v' (/) [258]:

$$C_v' = \frac{C_v}{\left(\frac{\text{vsota obsegov odprtín}}{\text{premer cevi}}\right)} = \frac{C_v}{\left(\frac{\sum_{i=1}^n o_i}{o}\right)} = \frac{C_v}{\left(\frac{\sum_{i=1}^n \pi \cdot d_i}{\pi \cdot d_0}\right)} \quad (86)$$

Intenziteta kavitacije je tem večja, čim manjša je vrednost C_v' . Pri istem skupnem preseku odprtín je ta učinek možno doseči s povečanjem vsote obsegov odprtín, torej razporeditvijo čim večjega števila majhnih odprtín na način, da nastali kavitacijski tokovi medsebojno čim manj vplivajo (preprečitev nastanka koalescence oz. kavitacijskega oblaka).

Za zaslonke z odprtinami je značilen hipen prehod med cevjo s polnim profilom in zožitvijo, kar povečuje intenzivnost kolapsa kavitacijskih mehurčkov in kemijskih pretvorb snovi v raztopini (poglavje 4.1.5.). Pri uporabi Venturijevih zožitev kot generatorjev kavitacije so značilni bolj blagi prehodi med polnim profilom na vtočni in iztočni strani zožitve. Parameter δ je v tem primeru skoraj izključno enak 0, torej je zožitev v osi cevovoda. Na vtoku v Venturijevo zožitev je vpadni (konvergentni) kot večji, običajno reda velikosti 20–30°, kar skrajša kompresijski čas in pripomore k intenziviranju kolapsa mehurčkov. Zožitev je bolj hipna kot razširitev. Izpadni (divergentni) kot je običajno reda velikosti 5–10°, kar znižuje prag pojava kavitacije in omogoča večje začetne premere mehurčkov, vendar lahko povzroči preveliko gostoto mehurčkov, njihovo koalescenco in dušenje procesa, je pa hkrati hidravlično bolj ugoden v smislu manjših tlačnih izgub. Venturijeve zožitve kot generatorji HK so v splošnem lahko energetsko bolj učinkovite na enoto odstranjenega onesnažila kot zaslonke z odprtinami [40, 244, 260].

4.3 Kavitacija kot oksidacijski postopek

4.3.1. *Kemijske reakcije pri pojavu hidrodinamične kavitacije in nastanek HO•*

Pri intenzivnem kolapsu kavitacijskih mehurčkov ter ekstremnih pogojih tlakov in temperatur, je lahko na voljo dovolj energije, da se cepijo O–H vezi v molekulah vode in pride to termičnega razpada le-teh, iz katerih lahko nastajajo hidroksilni, peroksilni ter drugi radikali, kisik in vodikov peroksid [30, 39, 261–263]. Tvori se niz verižnih reakcij, ki so v določeni meri zelo podobne verižnim reakcijam razpada O₃ v vodi (reakcije /7–/17/). Reakcije /38–/55/ predstavljajo model termičnega razpada (pirolize) molekul H₂O in O₂ v kavitacijskem mehurčku v plinasti fazi.



V prisotnosti ozona in kisika se, sočasno z reakcijo /38/, v kavitacijskem mehurčku (v plinasti fazi) odvije reakcija termičnega razpada (pirolize) molekul O_3 /56/, sočasno pa potekajo tudi reakcije /44/, /45/ in /47/ [38, 262, 263]:



Dodajanje vodikovega peroksida pospeši nastajanje hidroksilnih radikalov zaradi termičnega razpada (pirolize) le-tega (reakcija /57/) [261, 262]. Učinek nastajanja $HO\bullet$ pri dodatku H_2O_2 v pogojih kavitacije je, v primerjavi z nastankom $HO\bullet$ iz H_2O večji, saj energija disociacije vezi O-O v H_2O_2 znaša 213 kJ mol^{-1} , energija disociacije vezi O-H v H_2O pa znaša 418 kJ mol^{-1} [264].



Sočasno nastajajo manj reaktivne oblike, ki jih navajamo v reakcijah /39/, /47/, /51/ in /52/, predvsem pri presežnih koncentracijah H_2O_2 . Prihaja do inhibicij nastanka $HO\bullet$ z mehanizmi, ki so zelo sorodni reakcijam, ki jih srečamo pri ozoniranju in H_2O_2/O_3 ter O_3/UV napredni oksidaciji (poglavja 3.2.7., 3.4.1. in 3.4.2.). Reakcije /38/–/57/ izvirajo iz raziskav ultrazvočne kavitacije in jih zaradi sorodnosti lahko privzamemo tudi za primere hidrodinamične kavitacije. Navkljub temu, da zgoraj navedeni model mehanizmov lahko smatramo za veljaven in da je ultrazvočna kavitacija dobro determiniran proces, konstant reakcij v enačbah /38/–/57/ ne poznamo (v primeru ozona, poglavje 3.2.7., jih poznamo vsaj nekaj). Z drugimi besedami, razen nekaterih eksperimentalnih oz. empiričnih zvez (pod zelo dobro določenimi in kontroliranimi pogoji), še dandanes ne moremo natančno in točno napovedati vrst ter količin spojin, ki nastajajo pri kavitaciji – še toliko manj v primeru hidrodinamične kavitacije, ki je v tem smislu zaradi svojih lastnosti nedeterminiran pojav. Predvsem to so razlogi, poleg zelo različnih eksperimentalnih pogojev, da se rezultati raziskav na podobnih modelnih snoveh v literaturi močno razlikujejo ali so si celo v nesoglasju.

Koncentracije nastalih $HO\bullet$ pri HK v kavitacijskih mehurčkih so, vsaj teoretično, lahko relativno zelo visoke, vendar zaradi zgoraj naštetih reakcij ne prihaja do difuzije le-teh globlje v kapljevino [36]. V kapljevini so zato koncentracije $HO\bullet$ po HK, še posebej v primerjavi za AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV, relativno zelo nizke. Do nastanka koncentracij HO , H_2O_2 in $HO_2\bullet$, ki bi ustvarjale pogoje oksidacije onesnažil, ne prihaja pri enkratnem prehodu kontrolnega volumna skozi HK, pač pa je zato potrebnih mnogo prehodov – *NOP* (angl. *number of passes*). Arrojo in sod. [36] so izmerili, da pri enem prehodu HK (Venturijeva zožitev, zaslonka z odprtinami), odvisno od pretokov in tlakov, nastane le pribl. $(3\text{--}4) \cdot 10^{-17} \text{ }\mu\text{M}$ $HO\bullet$ radikalov. Šele pri *NOP* med 50 in 250 so koncentracije $HO\bullet$ dosegale pribl. $2\text{--}6,5 \text{ }\mu\text{M}$ pri pH vrednosti 3. Raziskava je pokazala še, da koncentracije $HO\bullet$ naraščajo pri $pH < 5$ in $C_v < 1,0$.

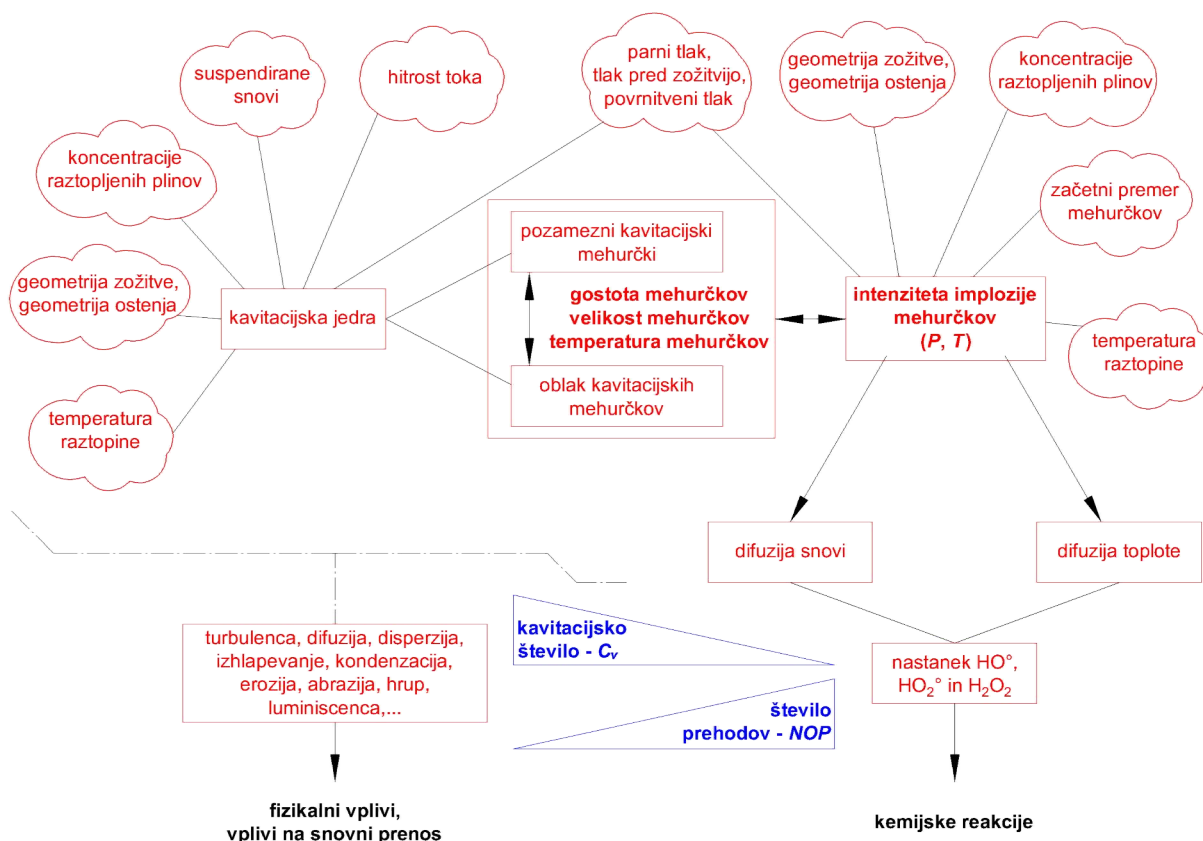
Tudi Musmarra in sod. [82] so izmerili nastanek $\text{HO}\bullet$ le prib. $0,5\text{--}3\text{ mM s}^{-1}$ in potrdili afiniteto učinkovitosti postopka pri odstranjevanju ibuprofena s HC do $\text{pH} < 6$ in naraščanje učinka do $\text{pH} = 2$. V povezavi z odstranjevanjem onesnažil s HK, pH vpliva tudi na ionske oblike le-teh. Učinkovitost oksidacije z HK je zato bistveno odvisna tudi od vrste in lastnosti onesnažila, spreminjajo pa se tudi intermediati in stranski produkti takšne oksidacije. Ti mehanizmi so pri različnih pH drugačni, kot je npr. značilno za sonokemijsko (ultrazvočno) razgradnjo istih onesnažil. Avtorji navedene raziskave zato poudarjajo potrebo po nadaljnjih študijah vpliva pH vrednosti pri uporabi HK kot AOP, saj podatkov, ki bi omogočali konkretne zaključke, tudi v tem primeru še vedno ni dovolj.

Nizke pH vrednosti pri HK pa očitno ugodno vplivajo na difuzijo $\text{HO}\bullet$ v mejni plasti med kavitacijskim mehurčkom in vodo [82]. Eden od razlogov za to je v nizki vsebnosti znanih inhibitorjev $\text{HO}\bullet$, HCO_3^- in CO_3^{2-} , pri nizkih pH vrednostih (karbonatno ravnotežje). Takoj, ko je pH v bolj nevtralnem ali bazičnem področju, poleg reakcij /38/–/55/ že ta dva inhibitorja preprečita difuzijo $\text{HO}\bullet$, globlje v kapljevino. Drugi razlog je v tem, da zaradi povečane hidrofobnosti nekaterih snovi v bolj kislem področju (npr. zaradi protonacije karboksilnih funkcionalnih skupin), prihaja do agregacije hidrofobnih frakcij na (hidrofobni) fazni meji med kavitacijskimi mehurčki in kapljevino.

Difuzija $\text{HO}\bullet$ v kapljevino bi zahtevala manjše in hitrejše kavitacijske mehurčke, torej višjo frekvenco pojava, kar pa pri HK ni možno (največ reda velikosti $\approx 10\text{ kHz}$) in omejuje možnost oksidacije hidrofilnih snovi s tem postopkom. Hlapne snovi lahko reagirajo znotraj kavitacijskih mehurčkov, vendar so za učinkovitost pri tem potrebne relativno velike praznine v kapljevini in visoke temperature – do sedaj se je le malo raziskav osredotočalo na to možnost uporabe HK. Potencial HK kot AOP je zato izražen pri snoveh, ki z $\text{HO}\bullet$ reagirajo na stiku kavitacijskega mehurčka in kapljevine (vode), to so predvsem nehlapne hidrofobne organske snovi [36, 40].

Za doseganje učinkov kemijskih reakcij s HK torej potrebujemo kar se da nizke vrednosti kavitacijskih števil ter čim večje število prehodov. V primeru uporabe HK za namene AOP so kemijski učinki poudarjeni, če so $C_v < 0,8$ in bolj intenzivni pri $C_v < 0,2\text{--}0,5$, število prehodov pa veliko večje od nekaj 10, to je nekaj 100 ali celo nekaj 1.000 [39, 40, 235, 265].

Na sliki 21 je povzetek vplivov posameznih parametrov pri hidrodinamični kavitaciji kot postopku za pripravo in čiščenje vode podan v obliki ilustracije.



Slika 21: Izbrani parametri, ki vplivajo na pojave pri hidrodinamični kavitaciji kot postopku za pripravo in čiščenje vode (povzeto po [40, 235]).

Figure 21: Selected parameters that influence occurrence of hydrodynamic cavitation as a water treatment process (adopted from [40, 235]).

4.3.2. Izbrani primeri uporabe hidrodinamične kavitacije za čiščenje vode

Poleg naštetih kemijskih reakcij, velike strižne napetosti v kavitacijskem toku lahko povzročijo cepitev kemijskih vezi v molekulah, predvsem polimernih [266]. Celične strukture mikroorganizmov vsebujejo mnogo takšnih molekul, zato je HK lahko učinkovita metoda deaktivacije le-teh. Dezinfekcijski učinek je posledica tako nastanka radikalskih spojin (kemijskega učinka) kot tudi fizikalnih vplivov [37]. Raziskava Cvetkovićeve in sod. [242] na ladijskih balastnih vodah je pokazala, da je s HK že v 15 min (pri 25 prehodih) možno poškodovati več kot 99 % zooplanktona ter v enakem času tudi 40–90 % cist morskih rakcev *Artemia salina*, podaljšanje reakcijskega časa na 30 min in 60 min pa je učinek še izboljšalo. Karamahova in Sunarkova [267] sta z uporabo zaslonk z odprtini uspeli začetno koncentracijo bakterij *Escherichia coli* 10^4 CFU mL⁻¹ znižati na 0 CFU mL⁻¹ po 20 min, z Venturijevo zožitvijo pa po 30 min. S HK je možno tudi učinkovito onesposabljanje bakterij, cianobakterij, alg in virusov, pri čemer so učinki poudarjeni povsod tam, kjer uporaba uveljavljenih dezinfekcijskih sredstev ni možna ali jo zavirajo negativni učinki le-teh na lastnosti kapljev in ostale prisotne mikro(organizme) [83, 268].

V primerjavi z običajnimi dezinfekcijskimi sredstvi (poglavje 3.1), je za doseganje enakega dezinfekcijskega učinka kavitacije potreben bistveno daljši reakcijski čas, kavitacija pa tudi nima rezidualnega učinka, kar ni vedno zaželeno, še posebej v primeru pitne in bazenske vode. Za namene dezinfekcije je učinek uporabe HK poudarjen predvsem v kombinaciji z običajnimi dezinfekcijskimi sredstvi [30, 37, 41, 43].

Kemijski učinki hidrodinamične kavitacije na onesnažila v raztopini so lahko dovolj izraziti, da razgradijo sintetične organske spojine. Braeutigam in sod. [39] so preučevali učinke HK na mešanico benzena, toluena, etilbenzena in ksilenov (BTEX, mešanica topil in dodatkov bencinu). Kot generatorje HK so uporabljali različne zaslonke z odprtiniami z zelo velikim številom prehodov ($NOP = 2880\text{--}3030$), tlaki na vtoku na zaslonke pa so znašali pribl. 1,4–2,9 bar. Zgolj ob uporabi HK, so pretvorbe BTEX znašale pribl. 13–20 %, pri čemer se je zaslonka s parametrom $\alpha_0 = 4,4 \text{ mm}^{-1}$ in $\beta_0 = 0,26$ izkazala kot najbolj učinkovita.

Nekatere klorirane ogljikovodike (npr. CHCl_3 in CCl_4) je s HK možno mineralizirati, kot so pokazali Wu in sod. [234]. CHCl_3 in CCl_4 sta pogosta DPB pri dezinfekciji pitne in bazenske vode s klorom, ki ju je po nastanku težko odstraniti. Pri uporabi zaslonke s 16 odprtiniami, vtočnem tlaku 2 bar, NOP pribl. 900 in temperaturi 25 °C, je bil učinek odstranjevanja CHCl_3 pribl. 20–30 %, učinek odstranjevanja CCl_4 pa pribl. 50–60 %.

Oksidacijo p-nitrofenola s HK (Venturijeva zožitev) so preučevali Capocelli in sod. [119]. Pri reakcijskih časih 30 min in vtočnih tlakih 2–7 bar, je pri temperaturi vode 30 °C, pH = 5,5 in kavitacijskem številu $C_v \approx 0,25$ stopnja odstranjevanja p-nitrofenola znašala pribl. 25 %, pri $C_v \approx 0,32$ pa pribl. 32 %. Poraba električne energije na en red oz. 90 % odstranitve onesnažila (parameter E_{EO}) je pri $C_v \approx 0,25\text{--}0,32$ znašala pribl. 100 kWh m⁻³. Zniževanje $C_v < 0,20$ s povečevanjem tlakov (energije črpanja) je povzročilo padec učinkovitosti odstranjevanja p-nitrofenola pod 10 % ob hkratnem zvišanju E_{EO} na pribl. 1.000 kWh m⁻³, kar potrjuje soodvisnost mnogih parametrov (in ne zgolj C_v) na učinkovitost HK kot oksidacijskega postopka.

Mussmara in sod. [82] so z uporabo iste konfiguracije eksperimenta, vendar pri pH = 6 in temperaturi vode 25 °C, pri odstranjevanju ibuprofena (protivnetno zdravilo) ugotovili, da je bilo optimalno območje vtočnih tlakov med 3,5 in 4,5 bar ter optimalno kavitacijsko število $C_v = 0,32\text{--}0,39$. Po 60 min reakciji se je v teh pogojih odstranilo 60–70 % ibuprofena, pri vtočnem tlaku 2 bar in $C_v = 0,56$ le pribl. 15–25 %, pri vtočnem tlaku 5,5 bar in $C_v = 0,26$ pa le pribl. 35–45 % le-tega. Razgradnja ibuprofena s HK je bolj ugodna s stališča parametra E_{EO} , ki je znašal 10,77 kWh m⁻³ pri $C_v = 0,39$ ter 14,07 kWh m⁻³ pri $C_v = 0,32$. Pri razgradnji ibuprofena s HK mineralizacija ni potekla, saj so nastali biorazgradljivi intermediati v obliki karboksilnih kislin.

Za raziskave z uporabo HK kot samostojnega (angl. *stand-alone*) postopka je značilno zelo veliko število prehodov oz. relativno zelo dolgi reakcijski časi, če jih primerjamo z oksidacijo z AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe (poglavje 3). Kljub temu, da je hidrodinamična kavitacija lahko učinkovit samostojen postopek oksidacije, takšni pogoji v sistemih v povečanem merilu niso vedno tehnično in ekonomsko upravičeni, saj bi zahtevali prevelike reaktorje in prevelik vložek energije, kar je zelo odvisno od onesnažil, ki jih želimo odstraniti in sestave raztopin, torej drugih prisotnih spojin, ki niso tarčne. Pri oksidaciji s HK, v primerih ko mineralizacija ne poteče, so posebnega pomena intermediati, ki jim je ravno tako kot v primeru oksidacije z drugimi oksidanti ali AOP potrebno posvečati pozornost. Transformacijski mehanizmi pri oksidaciji s hidrodinamično kavitacijo so v marsičem podobni tistim pri ultrazvočni kavitaciji, za katere obstaja mnogo več podatkov. Kljub temu avtorji raziskav s področja HK poudarjajo potrebo po usmeritvi v iskanje teh mehanizmov. Navkljub intenzivnim raziskavam oksidacije s hidrodinamično kavitacijo v zadnjih dveh desetletjih, nastanka intermediatov in stranskih produktov še vedno ne moremo zanesljivo napovedati, najsi bo to v primeru oksidacije zgolj ene ali pa mešanice snovi v raztopinah. Določanje stranskih produktov oksidacije pri uporabi hidrodinamične kavitacije je torej potrebno izvesti na vsakem primeru posebej.

4.3.3. Vpliv temperature na učinkovitost hidrodinamične kavitacije

Vpliv temperature raztopine na učinke HK ni enoznačen. Pri raziskavah Wuja in sod. [234] je dvig temperature s 15 °C na 30 °C znižal hitrost oksidacije KI za pribl. polovico. Joshi in Gogate sta pri odstranjevanju pesticida diklorovos ugotovila, da dvig temperature z 31 °C na 39 °C zniža stopnjo odstranjevanja le-tega [104]. Wang in Zhang [103] sta pri odstranjevanju pesticida alaklor ugotovila, da je dvig temperature s 30 °C na 40 °C pospešil reakcijo, nadaljnje višanje temperature do 60 °C pa je reakcijo upočasnilo. Braeutigam in sod. [269] so pri odstranjevanju karbamazepina ugotovili, da je naraščanje temperature z 20 °C na 25 °C praktično podvojilo stopnjo pretvorb le-tega (s pribl. 40–50 % na pribl. 90 %), nadaljnje poviševanje temperature do 35 °C pa učinek znižalo za pribl. 10 %. Na odstranjevanje metil parationa dvig temperature z 32 °C na 39 °C praktično ni imel učinka, kot sta pokazala Patil in Gogate [106]. Zupančeva in sod. [85] so pri odstranjevanju različnih farmacevtikov (klofibrinska kislina, ibuprofen, ketoprofen, naproksen, diklofenak, karbamazepin) ugotovili, da spreminjanje temperature v območju 20–40 °C ni vplivalo na odstranjevanje le-teh (13–56 %), pri temperaturi 50–60 °C pa se je odstranjevanje povečalo (48–82 % pri 50 °C in 63–95 % pri 60 °C), nadaljnji dvig temperature na 68 °C pa je povzročil padec učinka odstranjevanja naštetih onesnažil. Iz rezultatov naštetih raziskav sledi, da je pri uporabi HK, optimalno temperaturo raztopin za doseganje visokih učinkov odstranjevanja onesnažil, potrebno določiti za vsak sistem posebej. Morebitna potreba po segrevanju raztopin znižuje učinkovitost postopka HK, razen v primeru, ko je dvig temperature posledica segrevanja zaradi disipacije toplote pri HK v šaržnem in polkontinuirnem sistemu pri velikem številu prehodov oz. daljšem reakcijskem času.

4.4 Kavitacija kot mehanizem izboljšanja snovnega prenosa oksidantov

Mehanski učinki HK na kapljevino v obliki močne turbulence so zelo izraziti že pri $C_v \approx 2.5$. Njena uporaba lahko pripomore k izboljšanju snovnega prenosa oksidantov povsod tam, kjer je le-ta omejujoči dejavnik kemijskih reakcij oksidantov z onesnažili (spomnimo na poglavja 3.2.4.–3.2.6.) ali so hidrodinamični pogoji teh reaktorjev slabi [87, 97, 265, 270–272].

Ob učinkovanju HK (ter tudi UK) se, kot so pokazali eksperimenti, še posebej dobro izboljša snovni prenos H_2O_2 [43, 84, 87, 90, 238, 262, 271, 273]. Fizikalnega oz. kemijskega ozadja tega dejstva raziskovalci za sedaj še ne znamo povsem natančno pojasniti, zelo verjetno pa k temu botruje, poleg mehanskih oz. fizikalnih vplivov, ki povečajo difuzijo in disperzijo, tudi afiniteta do nastanka H_2O_2 pri pojavu HK (opisana z reakcijami /38/–/55/ in /57/) oz. izboljšanja tovrstnih učinkov v raztopinah, kjer je H_2O_2 dodan oz. že prisoten. Velja omeniti, da v povezavi s HK raziskovalci uporabljajo zelo visoke doze H_2O_2 , pri čemer niso nenavadne vrednosti več 100 mg L^{-1} ali celo 2.000 mg L^{-1} , kar je bistveno več, kot bi smatrali za sprejemljivo v povezavi s postopki napredne oksidacije pitne vode (poglavji 3.4 in 3.5).

Splošna značilnost kavitacije (še posebej ultrazvočne) je, da izboljša snovni prenos ozona [38, 274–277]. To se najprej zgodi zaradi povečane turbulence v sistemu, ki zmanjša debelino mejnega filma kapljevine. Posledica je povečanje snovne prehodnosti, ki je obratno sorazmerna debelini mejnega filma kapljevine (poglavje 3.2.4.) – zmanjšana debelina mejnega filma kapljevine ima za posledico povečanje gradienta koncentracij in posledično k_L . Nadalje, fizikalni učinki kavitacije povzročijo razpad mehurčkov plina na več manjših, kar povzroči povečanje specifične površine a (m^{-1} , razmerje med površino plinastih mehurčkov in prostornino kapljevine) in s tem povečanje celotnega koeficienta snovnega prenosa $k_L a$ za pribl. 19–35 % [274]. Ultrazvočna kavitacija lahko, tudi če je reaktor intenzivno premešan z mešali, na osnovi navedenega poveča $k_L a$ tudi za več kot 10 krat [277].

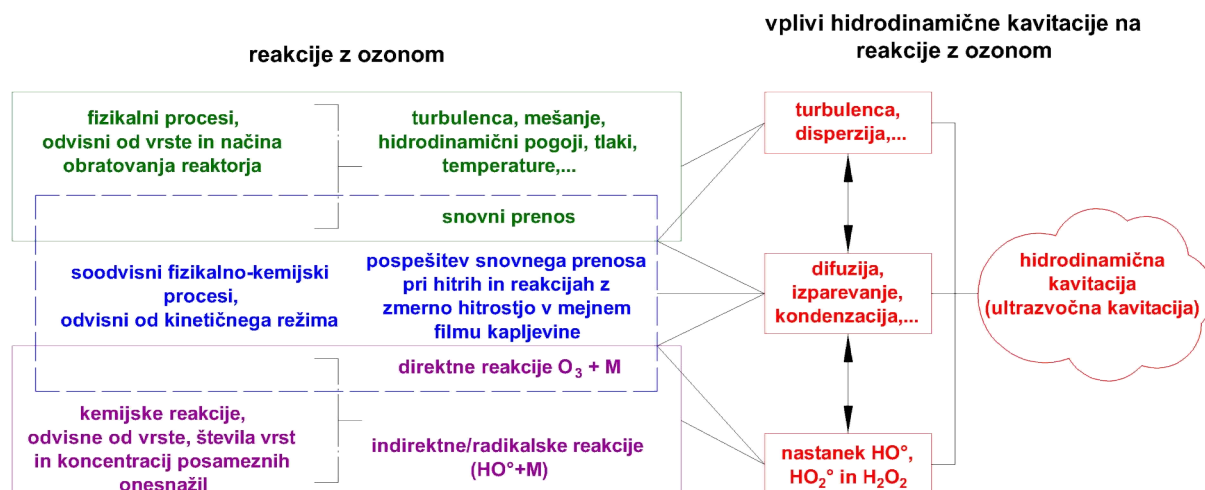
Gledano na celotno prostornino vode in ne sam kavitacijski mehurček oz. njegovo neposredno bližino, na samo topnost (absorpcijo) plinov, torej tudi ozona, v čisti (demineralizirani) vodi, (ultrazvočna ali hidrodinamična) kavitacija nima znatnih učinkov. Bistven je učinek le-te na snovni prenos. Izboljšan snovni prenos ozona bi lahko bil posledica razpada le-tega v prisotnosti kavitacije in sočasnega nižanja koncentracij v kapljevini, kar bi povečalo gradient koncentracij in navidezno močno dvignilo vrednosti $k_L a$. Da temu ni tako, so potrdili Zhang in sod. [274], ki so eksperimentalno določilo Hattovo število v sistemu z ultrazvočno kavitacijo ter ugotovili, da je povečan snovni prenos ozona v prisotnosti kavitacije dejansko posledica fizikalnih procesov, kavitacija pa hkrati ne povzroča dodatnega razpada ozona (Hattovo število $\approx 5,3 \cdot 10^{-3} - 7,2 \cdot 10^{-3} \ll 1$, $E = 1$, poglavje 3.2.5.). V primerih, ko so v raztopini prisotna onesnažila (M), povečanje $k_L a$ zaradi vplivov (ultrazvočne ali hidrodinamične) kavitacije zato običajno privede do hitrejših reakcij le-teh z oksidanti [42, 43, 84, 87, 97, 116, 265, 270, 271, 275–277].

Pri kavitaciji je, predvsem v prisotnosti visokih koncentracij raztopljenih plinov, zelo pomemben učinek razplinjenja (cone relativno nizkih tlakov oz. širjenja mehurčkov) in ponovnega raztapljanja le-teh (cone relativno visokih tlakov oz. krčenja mehurčkov). Še posebej je to pomembno v sistemih, kjer se poleg kavitacije uporablja ozon [277]. Področja v kapljevini, kjer prihaja do kompresije (krčenja kavitacijskih mehurčkov) in lokalno močno povečanih tlakov (pulzacije), povečajo tudi topnost ozona. Pri fazah širjenja kavitacijskih mehurčkov pa zaradi relativno nižjih tlakov prihaja do izhlapevanja oz. razplinjanja. Ena od lastnosti ultrazvoka zelo nizkih frekvenc (< 20 kHz), ki so značilne tudi za HK, je razplinjevanje (izhlapevanje, desorpcija) raztopljenih plinov iz raztopine, predvsem, če so le-te nasičene, pri frekvencah 20–530 kHz pa ta učinek ni izrazit oz. je zanemarljiv, če se ozon uvaja hkrati z aplikacijo ultrazvoka, ki deluje kot mehanizem izboljšanja masnega prenosa in ne naknadno, ko je ozon v vodi že raztopljen [274, 278].

Glede na zgoraj navedene lastnosti kavitacije kot mehanizma izboljšanja snovnega prenosa, se postavlja vprašanje, kakšni so učinki, ko se le-ta uporablja na več mestih znotraj sistema reaktorjev. Raziskave [38, 45, 269] so pokazale, da HK lahko povzroči nastanek kavitacijskih mehurčkov, ki pri naknadni izpostavljenosti UK delujejo kot kavitacijska jedra in so pri slednji podvrženi še bolj siloviti imploziji.

Vpliv HK in UK na snovni prenos ozona so raziskovali Karamahova in sod. [38]. Pri doziranju O_3 so dosegli $k_{La} = 1,53 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, pri souporabi HK (Venturijeva zožitev) $k_{La} = 5,16 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, pri souporabi UK (280 kHz) $k_{La} = 11,4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ ter pri kombinaciji HK + UK $k_{La} = 30,44 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Mehanski učinek HK kot mehanizma izboljšanja snovnega prenosa O_3 je bil posledica povečanja specifične površine a (m^{-1}) zaradi nastanka kavitacijskih mehurčkov pri toku skozi Venturijevo zožitev. Kemijski učinek HK na povečanje k_{La} je bil pri tem pribl. 2-krat večji kot mehanski učinek le-te, pri UK pa je pribl. 1,8. Povečanje k_{La} pri souporabi HK, UK ali obeh hkrati je posledica hitrejše pretvorbe O_3 v $HO\bullet$, zaradi česar so v mejnem filmu kapljevine (poglavje 3.2.5.) prisotne nižje koncentracije raztopljenega O_3 , kar poveča gradient koncentracij med plinasto fazo in kapljevino.

Kadar govorimo o uporabi (hidrodinamične ali ultrazvočne) kavitacije v povezavi z ozonom, le-ta vpliva tako na fizikalne pojave (snovni prenos) kot tudi direktne kot indirektne kemijske reakcije (poglavje 3.2.7.). Na sliki 22 je grafično ponazorjena soodvisnost reakcij z ozonom in vplivi hidrodinamične oz. ultrazvočne kavitacije na reakcije z ozonom.



Slika 22: Soodvisnosti fizikalnih in kemijskih procesov pri reakcijah O_3 v vodi in vplivi hidromehanične kavitacije na le-te (delno povzeto po [29]).

Figure 22: Interdependence of physical and chemical processes during O_3 reactions in water in relation to the effects of the hydrodynamic cavitation (adopted in part from [29]).

4.5 Kavitacija kot hibridni postopek

Na podlagi ugotovitev, podanih v poglavjih 4.3 in 4.4, se učinki kavitacije pri souporabi oksidantov lahko pomnožujejo. Velja tudi obratno – uporaba oksidantov v prisotnosti kavitacije je lahko bolj učinkovita. V vseh takšnih primerih govorimo o hibridnem postopku, pri čemer kot »partner« HK lahko nastopajo posamezni oksidanti, ki smo jih obravnavali v poglavju 3 in/ali njihove medsebojne kombinacije, drugi oksidanti in/ali katalizatorji in/ali ultrazvok. Pri kavitaciji kot hibridnem postopku se izrazijo tako vplivi kemijskih reakcij le-te kot izboljšanje snovnega prenosa sočasno uporabljenih oksidantov.

Franke in sod. [45] so pri odstranjevanju fenola iz raztopine ugotovili, da součinkovanje HK in UK (850 kHz) na posamezni prehod (NOP) lahko do 73 % izboljša učinke posameznih metod. Pri 30 min čiščenju, je bila učinkovitost HK pribl. 7 %, UK pa pribl. 70 %. Kombinacija obeh postopkov je po 30 min znižala koncentracije fenola za 90 %. Wu in sod. [120] so fenol s koncentracijo 1 mM odstranjevali najprej s HK, nato z O_3 ter na koncu s hibridnim postopkom – kombinacijo $O_3 + HC$. Posebnost raziskave se kaže v tem, da so zaslonko z odprtino (5 mm) uporabili na sesalni strani obtočne črpalke v polkontinuirnem sistemu. Samostojna uporaba HK po 30 min ni povzročila oksidacije fenola, z O_3 pa se ga je odstranilo pribl. 50 %. Hibridni postopek $O_3 + HK$ je učinek odstranjevanja fenola povečal na pribl. 80 %. S postavitvijo zaslonke na sesalno stran obtočne črpalke so raziskovalci uspeli izboljšati snovni prenos ozona in učinek oksidacije fenola pri hibridnem postopku, ki se je kazal kot znižanje koncentracij O_3 v odvodu plinaste faze iz sistema.

Kombinacija ozoniranja in ultrazvočne kavitacije (300 kHz) pri odstranjevanju fenola z začetno koncentracijo 2,5 mM, ki sta jo preučevala Kidak in Ince [116], je pri dozah O_3 2, 4 in 6 mg L⁻¹ povzročila povečanje konstant reakcij s $(1,52 \pm 0,04) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(2,79 \pm 0,08) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10 na $(2,21 \pm 0,06) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(3,26 \pm 0,08) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10. Konstanta reakcije fenola z UK je znašala $(1,07 \pm 0,03) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(0,08 \pm 0,00) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10. Navedeni rezultati potrjujejo, da je učinek kavitacije večji v kislem področju pH). Čeprav ima na odstranjevanje fenola zanemarljiv učinek, je souporaba UV svetlobe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) povečala učinek ultrazvoka in povzročila dvig konstante reakcije na $(1,79 \pm 0,05) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(0,50 \pm 0,03) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10. Ta učinek avtorja pripisujeta reakcijam UV svetlobe s H_2O_2 (H_2O_2 /UV AOP), saj je slednji nastajal pri ultrazvočni kavitaciji raztopine. Sklopitev O_3 in UV (O_3 /UV AOP) se je odrazila s konstanto reakcije $(2,88 \pm 0,19) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(8,69 \pm 0,54) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10, kar potrjuje višji učinek tovrstne napredne oksidacije v alkalnem področju pH. Sklopitev UK, O_3 in UV je dalo celokupno najvišje učinke odstranjevanja s konstantami reakcij $(8,65 \pm 0,32) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 2 in $(17,93 \pm 0,84) \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ pri pH 10. Izsledki raziskave so zanimivi glede primerjave učinkov različnih kombinacij hibridnih postopkov, iz katerih je razvidno, da je učinek AOP z O_3 in UV svetlobo nekajkrat večji kot učinek kavitacije, le-ta pa lahko učinek AOP z O_3 in UV svetlobo dodatno še bistveno izboljša.

Sierka in Amy [275] sta preizkušala učinke ultrazvočne kavitacije in UV svetlobe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) na oksidacijo huminske kisline z O_3 in vplive na nastanek THM pri naknadnem kloriranju vzorcev. V primerjavi z samim ozoniranjem, po 20 min prisotnost ni izboljšala mineralizacije HA (25 %), kombinacija z UV svetlobo pa je mineralizacijo pospešila (61 %). Kombinacija vseh treh postopkov je mineralizirala 82 % HA. S stališča THM-FP, je ozoniranje in kombinacija O_3 /UV po relativno kratkem reakcijskem času (2 min) ta parameter najprej povišalo za pribl. 5–7 %, kar je posledica nastanka predhodnic THM, ki so visoko reaktivne s klorom, a se pri nadaljnji oksidaciji le-te hitro oksidirajo v s klorom manj ali nereaktivne spojine. Nadaljnja oksidacija je po 10 min THM-FP znižala na polovico začetne vrednosti, po 20 min pa na tretjino. Kombinacija O_3 /UV AOP z UK je THM-FP znižala na četrtno začetne vrednosti po 20 min reakcije.

Na področju uporabe hidrodinamične kavitacije in/ali ultrazvočne kavitacije kot hibridnega postopka v kombinacijah z O_3 , H_2O_2 ali UV svetlobo, praktično vse raziskave [84, 238, 261, 264, 269–271, 273] potrjujejo izboljšane rezultate odstranjevanja zdravilnih učinkovin, pesticidov, industrijskih barvil in ostalih sintetičnih organskih snovi.

5 MATERIALI IN METODE

5.1 Zasnova sistema napredne oksidacije s hibridno hidrodinamično kavitacijo

Namen predstavljenega dela je bil raziskati, kako je s hidrodinamično kavitacijo možno optimizirati sicer visoko učinkovite postopke napredne oksidacije z O_3 , H_2O_2 in UV svetlobo. Iz predhodnih raziskav in literature (poglavje 4) vemo, da je takšna optimizacija možna, obstajajo pa nekatere ovire, zaradi katerih uporaba HK v sistemih v povečanem merilu (*scale-up*) ni optimalna za pripravo pitne in/ali bazenske vode. V primerjavi z AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe so te ovire predvsem zelo dolgi reakcijski časi, veliko število prehodov (*NOP*) in dodatna energija, potrebna za proženje dovolj intenzivnih in pogostih ter s tem učinkovitih kavitacijskih pojavov. Reaktorji s hidrodinamično kavitacijo z reakcijskimi časi > 60 min ter več 10, 100 ali celo 1.000 prehodi, za namene priprave velikih prostornin pitne in/ali bazenske vode niso optimalni. S tem namenom smo sistem eksperimentalnih reaktorjev zasnovali tako, da smo lahko preučili učinke hibridne hidrodinamične kavitacije na AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe pri majhnem številu prehodov, to je pri $NOP = 3-12$. Večina onesnažil z $HO\bullet$ reagira s konstantami reakcij $10^6-10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (poglavje 3), hidrodinamična kavitacija pa pri enem prehodu proizvede le pribl. $(3-4) \cdot 10^{-17} \mu\text{M } HO\bullet$ (poglavje 4). Smisel hibridnega postopka ni v »tekmovanju« hidrodinamične kavitacije z AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, saj se red hitrosti reakcij in koncentracije nastalih $HO\bullet$ med naštetimi razlikujejo za »nekaj večnosti«. V poglavju 4 smo videli, da HK kot hibridni postopek lahko zelo ugodno vpliva na rezultate AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, raziskav z zelo nizkim *NOP* v sistemih v povečanem merilu s prostornino vsaj nekaj 10 L namesto 0,5–5 L, ki je značilna za veliko večino raziskav v laboratorijskem merilu, pa je zelo malo ali pa jih v takšni konfiguraciji praktično ni. Zelo malo je tudi primerov, ki bi raziskovali vplive hibridne HK na nastanek potencialov tvorjenja stranskih produktov pri oksidaciji naravnih organskih snovi z AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe.

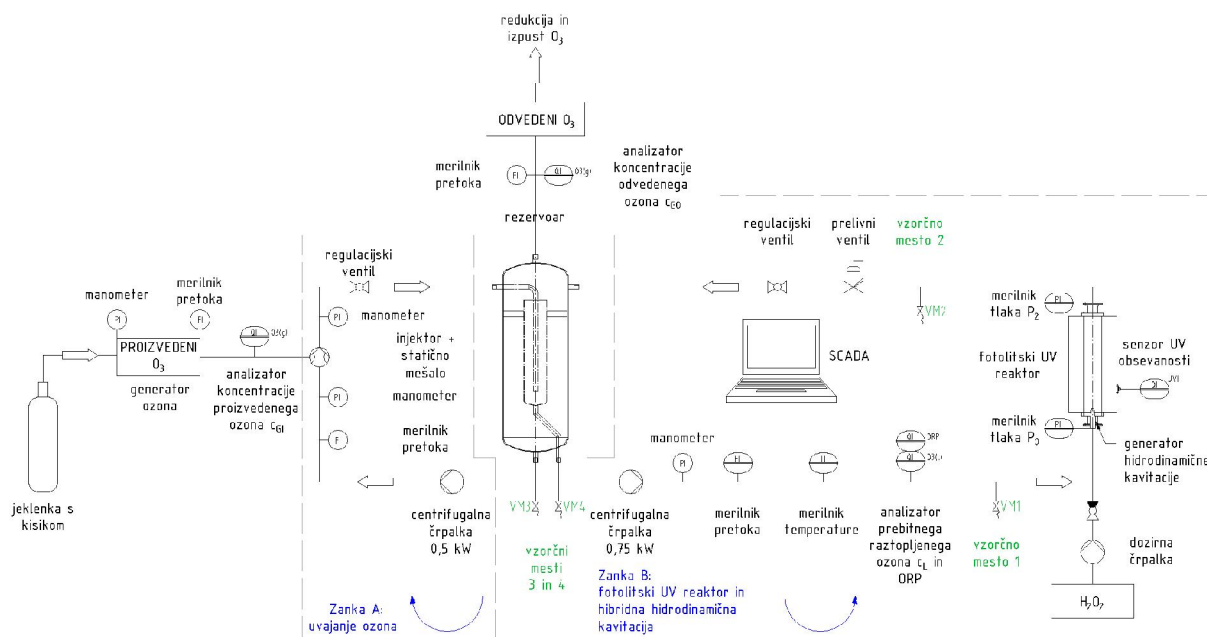
Razen nekaterih izjem (sistem CAV-OX, [83, 279, 280]), hibridna HK v povezavi z UV fotolizo ni bila preizkušena v reaktorjih s pretočnimi pogoji, pač pa so bila svetila bodisi potopljena v šaržni ali polkontinuirni reaktor (npr. [273, 275]), ali pa se je UV svetloba aplicirala pred ali po sami obdelavi s kavitacijo (npr. [84, 279, 280]), vendar ne sočasno z UV fotolizo.

Problematika NOM v pitni in (polnilni) bazenski vodi, kljub nenehnemu razvoju tehnologij in postopkov priprave le-te, ostaja aktualna (poglavje 2.1). Napredni oksidacijski postopki na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe so med možnimi visoko učinkovitimi načini spoprijemanja z izzivi, ki jih predstavljajo NOM, vendar sočasno pod vprašajem ostajajo vplivi le-teh na nastanek stranskih produktov oksidacije (poglavje 3). Raziskave s področja uporabe hibridne hidrodinamične kavitacije, sklopljene z naštetimi AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, za namene priprave vode z NOM v koncentracijah, ki lahko vplivajo na kakovost le-te, niso številčne. HK s svojimi lastnostmi lahko ugodno vpliva na učinkovitost odstranjevanja tarčnih snovi v vodi ter izboljša snovni prenos oksidantov (poglavje 4), s stališča nastanka DBP pri uporabi hibridnega postopka, pa problematiko obravnavajo le redke raziskave. Raziskavo smo zato v pretežnem delu usmerili v ovrednotenje vpliva ozoniranja, H_2O_2/O_3 , O_3/UV in H_2O_2/UV napredne oksidacije NOM, kjer je kot vir DOC služila huminska kislina. Nadalje, zanimali so nas kombinirani učinki hibridne HK na učinkovitost naštetih AOP s stališča oksidacije HA in vplivi na nastanek stranskih produktov – AOX, THM in HAA – pri naknadni oksidaciji s klorom. Pozornost smo namenili tudi masnim bilancam ozona in porabi energije ter zasledovali potenciale optimizacije že sicer visoko učinkovitih AOP.

Problematika prisotnosti sintetičnih organskih spojin in mikroonesnažil v okolju in virih pitne vode je vedno bolj pereča (poglavje 2.2). Na izbranih mikroonesnažilih – barvilu metilen modro, pesticidu metaldehid ter kontrastnih sredstvih za rentgenska obsevanja diatrizojska kislina in ioheksol kot predstavnicama farmacevtskih učinkovin – smo preizkušali učinke sklopitve H_2O_2/O_3 , O_3/UV in H_2O_2/UV napredne oksidacije s hibridno HK. V primeru barvila metilen modro smo preizkušali zgolj vplive hibridne HK na H_2O_2/UV AOP, vendar smo pri tem reaktivnost tega barvila s $HO\cdot$ (poglavje 2.2.2.) izkoristili za neposredno primerjavo učinkov različne geometrije generatorjev HK na razbarvanje.

Bazenska voda ima že zaradi zelo različnih lastnosti polnilne vode lahko zelo pestro sestavo, k temu pa botruje tudi zelo njena zelo spremenljiva sestava zaradi vnosa snovi s strani kopalcev (poglavje 2.3). Ozoniranje bazenske vode večinoma ugodno vpliva na kakovost bazenske vode, uporaba napredne oksidacije na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe pa s stališča nastanka DBP ne učinkuje vedno ugodno (poglavje 3.6). Kdaj in v kolikšni meri je temu tako, je praktično nemogoče napovedati prav zaradi raznolikosti sestave bazenske vode. Raziskav vplivov kavitacije na bazensko vodo je še dandanes relativno zelo malo. Del raziskave smo zato posvetili učinkom H_2O_2/O_3 napredne oksidacije in hibridne HK na vzorce sintetično pripravljene bazenske vode.

5.1.1. Zasnova sistema reaktorjev



Slika 23: Shema eksperimenta.

Figure 23: Schematic illustration of the experimental set-up.

Na sliki 23 je shematsko ponazorjena zasnova naprave, uporabljene pri eksperimentih. Zaradi potencialov uporabe HK v povečanem merilu, je bil sistem zasnovan tako, da je omogočal prostornino vzorcev $V_L = 50\text{--}83\text{ L}$ in je deloval kot polkontinuirni reaktor. Rezervoar prostornine $V = 70\text{ L}$ je bil izdelan iz nerjavnega jekla (W. Nr. 1.4404 / AISI 316 L), cilindrične višine 800 mm in notranjega premera 317,9 mm. Sistem je bil zasnovan tako, da je bil v rezervoarju vedno atmosferski tlak. Vzorec smo iz rezervoarja lahko usmerili v dve zanki (slika 23):

- A) Uvajanje ozona preko sistema injektorja in statičnega mešala. Ta način uvajanja ozona je zagotovil zelo visoko učinkovitost snovnega prenosa ($> 92\%$, 6.3.5.). Za pogon injektorja je služila centrifugalna črpalka iz nerjavnega jekla z nominalno močjo motorja $P_2 = 0,55\text{ kW}$ in karakteristiko $Q = 0,5\text{--}6,5\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$, $h = 56\text{--}32\text{ m}$. V delovni točki $Q = 0,72\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ in $h = 49\text{ m}$ je učinkovitost znašala $\eta = 0,273$. Sistem uvajanja ozona z visokim učinkom snovnega prenosa smo namenoma ločili od hibridne hidrodinamične kavitacije, da bi razlikovali učinke obeh, hkrati pa dopustili, da takojšnje reakcije snovi z O_3 potečejo v obeh sistemih pod enakimi pogoji. Ta zanka je obratovala v vseh poskusih, kjer se je doziral O_3 – torej pri samostojnem O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in O_3/UV AOP, z ali brez hibridne HK ter v poskusih s huminsko kislino pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP (vendar brez doziranja O_3), zaradi zagotavljanja identičnih hidravličnih pogojev pri eksperimentih. Za hidravlično uravnoteženje zanke A z zanko B so služili regulatorjski ventili, kot indikator pretoka pa je služil merilnik s plavajočo utežjo (»rotameter«).

B) Sistem s fotolitskim UV reaktorjem in hibridno hidrodinamično kavitacijo. Energijo za dvig tlaka v fotolitskem UV reaktorju in za pogon generatorjev hidrodinamične kavitacije je služila centrifugalna črpalka iz nerjavnega jekla z nominalno močjo motorja $P_2 = 0,75$ kW in karakteristiko $Q = 0,1-1,0$ m³ h⁻¹, $h = 108-65$ m. Črpalka je bila frekvenčno krmiljena in je omogočala prilagoditev tlakov in/ali pretokov želenim vrednostim na podlagi zveznih meritev le-teh za različne hidravlične pogoje z ali brez uporabe hibridne hidrodinamične kavitacije. Skupna učinkovitost črpalke znašala v sistemu brez hibridne HK je znašala pribl. $\eta = 0,36$ ter v sistemu z uporabo hibridne HK pribl. $\eta = 0,27$. Poraba energije je eden ključnih parametrov presoje možnosti optimizacije s hibridno HK, zato s tega stališča HK nismo »favorizirali«. Generator HK je bil vgrajen na vstopu v fotolitski UV reaktor. Fina nastavitev povrnitvenega tlaka in redukcija tlaka v sistemu je bila možna s prelivnim ventilom dolvodno od fotolitskega UV reaktorja. Ko hibridne hidrodinamične kavitacije nismo uporabljali, smo relativni v zanki B do prelivnega ventila (tik pred rezervoarjem) vzdrževali tako, da je na vtoku v fotolitski UV reaktor le-ta znašal 4,0 bar in se je reduciral šele na prelivnem ventilu. S tem smo omogočili konstantne tlačne pogoje v fotolitskem reaktorju, hkrati pa omogočili zelo ugodne razmere (povečana topnost oksidantov) za potek reakcij z O₃, H₂O₂ in UV svetlobo pri poskusih brez hibridne HK. S tem smo preprečili, da bi bili vzorci pri sklopitvi s hibridno HK podvrženi bistveno drugačnim pogojem toka v delu, kjer le-ta ni učinkovala. Pri souporabi hibridne HK, se je tlak reduciral pri prehodu preko generatorjev le-te.

Cevne povezave med elementi sistema so bile premera 25 mm. Vsi materiali v stiku z vzorci, vodo in oksidanti so bili iz snovi, odpornih na O₃: nerjavno jeklo (W. Nr. 1.4401 ali 1.4404 / AISI 316 ali 316 L; rezervoar, črpalke, ventili, fittingi), kremenovo steklo (fotolitski UV reaktor), PVC-U (cevi z vodo) in ostali odporni polimerni materiali (PTFE za cevovode s plini, FPM, FKM). Fotografija sistema je prikazana na sliki 24.

Lastnost velike večine raziskav s hidrodinamično kavitacijo, predstavljenih v poglavju 4 je, da eksperimentalne naprave običajno vključujejo sistem za uravnavanje temperature, najpogosteje hlajenje. To je posledica disipacije toplote pri HK in relativno zelo visokih specifičnih moči uporabljenih črpalk (reda velikosti ($P_{spec.} = 150-2.500$ kW m⁻³ vzorca) v šaržnem oz. polkontinuirnem sistemu, kjer se v relativno majhni prostornini vzorca akumulira relativno velika količina toplote. Ker je temperatura eden bistvenih parametrov pri kemijskih reakcijah (Arrheniusov zakon) in HK optimalno deluje le v določenem temperaturnem območju, je pri tovrstnih laboratorijskih eksperimentih običajno potrebno zagotoviti nek sistem za uravnavanje le-te.



Slika 24: Sistem eksperimentalnih reaktorjev.

Figure 24: Experimental reactor system.

Upravljanje temperature sistemov v povečanem merilu ni zaželeno, če naj bi eksperiment predstavljal čim boljši približek stanju v naravi oz. običajnih delovnih pogojih naprav ali tehnologije, kjer bi se takšnemu pristopu vsekakor izogibali zaradi dodatne porabe energije (toplotna kapaciteta vode $c_p = 4219 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Zaradi relativno velike prostornine vzorcev ($V_L = 50\text{--}83 \text{ L}$), nizkega števila prehodov ($NOP = 3\text{--}12$) oz. relativno kratkega²¹ reakcijskega časa (20–60 min) ter nizke specifične moči črpalk (red velikosti $P_{spec.} = 15\text{--}25 \text{ kW m}^{-3}$ vzorca), reaktorskega sistema v predstavljenem delu nismo dodatno hladili, temperature vode pa so znašale 18–24 °C v poskusih z huminsko kislino, mikroonesnažili (metaldehyd, diatrizojska kislina in ioheksol) ter sintetično bazensko vodo ter 23–27 °C pri poskusih z barvilom metilen modro.

Ker bi mešala predstavljala dodatno porabo energije, takšnemu sistemu pa bi se v povečanem merilu poskušali izogniti, le-teh pri eksperimentih nismo uporabljali. Homogenost raztopine smo dosegali s prilagoditvami geometrije rezervoarja (razmerje med višino in premerom > 4), hidravličnim uravnoteženjem med zankama A in B (slika 23) ter vtokom v rezervoar z vrha in odvzomom pri dnu.

²¹ Reakcijski čas smatramo za kratek, ko govorimo o sistemih s (hibridno) hidrodinamično kavitacijo. Primerjalno je ta čas zelo dolg (»nekaj večnosti«), ko govorimo o hitrostih reakcij napredne oksidacije.

Vzorčenje na različnih točkah sistema (vzorčna mesta, VM 1–4, slika 23) je pokazalo, da se razlike v koncentracijah onesnažil in H_2O_2 ne razlikujejo za več kot $\pm 5 \%$, pri ponovitvah eksperimentov pa raztros rezultatov ni bil večji od $\pm 8\text{--}10 \%$, kar je pribl. istega reda velikosti kot natančnost in točnost uporabljenih analiznih metod in merilnih inštrumentov, zato smo privzeli ustreznost takšne zasnove.

Pri poskusih z O_3 smo enak pretok plina, ki smo ga dovedli v zanko A, po zaključenem kroženju po sistemu, kontinuirano odvajali z vrha rezervoarja. Na odvodu je bil nameščen analizator koncentracije O_3 in merilnik pretoka odvedenega plina (tip BMT 964C, Nemčija). Pred izpustitvijo plina v okolico se je O_3 na katalitskem materialu reduciral v kisik.

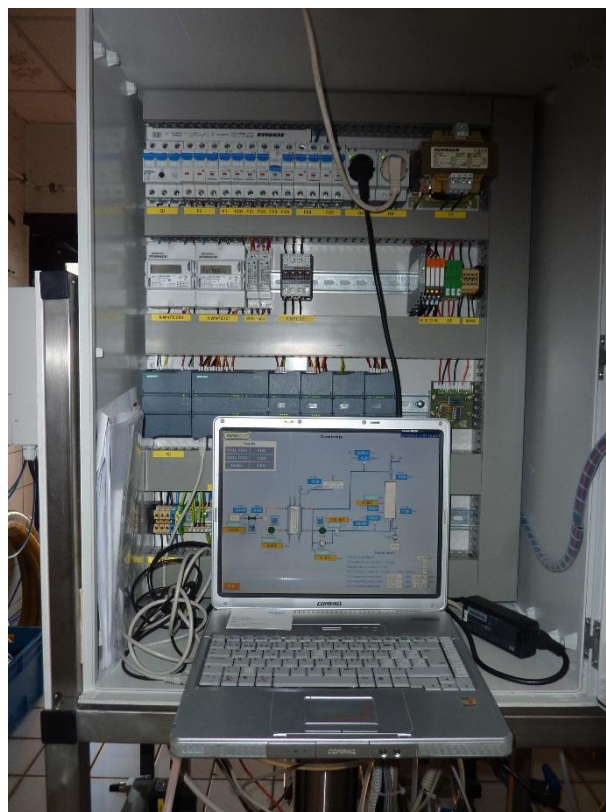
Za cilj smo si postavili preveriti možnost uporabe hibridne HK v reakcijskih časih, krajših od pribl. 20 min, z nizkim številom prehodov in relativno nizko dodano specifično energijo (kW m^{-3} vzorca) za pogon generatorjev HK. Glede na izbrano prostornino vode v sistemu ($V_L = 50\text{--}83 \text{ L}$) smo izbrali pretok $0,170\text{--}0,250 \text{ L s}^{-1}$ ter potreben čas trajanja posameznega eksperimenta preračunali s preureditvijo enačbe (78) tako, da je le ta znašal manj kot 20 min za 3 prehode. Preučevali smo tudi daljše reakcijske čase do 100 min, pri takšnih poskusih pa smo vzorce odvezemali v 10 ali 20 minutnih intervalih.

5.1.2. *Analizatorji, merilni inštrumenti in računalniški sistem SCADA*

V zanki s hibridno HK (zanka B, slika 23) smo fizikalne parametre merili z natančnimi elektronski merilniki. Za merjenje pretoka smo uporabili turbinski merilnik (tip GF Signet 515, Švica; linearnost $\pm 1 \%$, ponovljivost $\pm 0,5 \%$ merilnega območja). Temperaturo vode smo merili neposredno v toku s temperaturno sondo (tip Jumo RTD, Nemčija; natančnost $\pm 0,1 \%$). Za meritev tlaka na vtoku na generatorje HK smo uporabili tlačno sondo (tip Jumo Delos SI, Nemčija; linearnost $\pm 1 \%$, točnost $\pm 0,25 \%$ merilnega območja $0\text{--}10 \text{ bar}$). Enak merilnik je bil vgrajen tudi natančno 1 m dolvodno od generatorjev HK in je služil za določevanje povrnitvenega tlaka. Porabo električne energije za pogon črpalk, generatorja O_3 , fotolitskega UV reaktorja smo med eksperimenti merili z digitalnimi merilniki (tip Schrack MGKIZ065, Avstrija).

Za merjenje koncentracij ozona v plinasti fazi, tako na izstopu iz generatorja ozona (proizvedeni ozon), kot tudi v odvedenem plinu iz rezervoarja (neporabljeni, odvedeni ozon), smo uporabljali analizatorje na principu absorpcije UV svetlobe (tip BMT 964C, Nemčija; točnost $\pm 0,4 \%$ merjene vrednosti $+ 0,1 \%$ merilnega območja, ponovljivost $\pm 0,2 \%$ merjene vrednosti). V vodi raztopljeni prebitni ozon in redoks potencial smo merili z amperometričnim analizatorjem (tip Alldos DIA 2Q, Nemčija; merilno območje $0,00\text{--}1,00 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$, občutljivost $< 20 \mu\text{g L}^{-1} \text{ O}_3$, ločljivost $0,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$, natančnost in ponovljivost $< \pm 5 \%$; merilno območje redoks potenciala $0\text{--}1000 \text{ mV}$, ločljivost 1 mV).

Vsi podatki elektronskih merilnih inštrumentov so se zbirali v krmilniku (Siemens S-1200), elektronsko zapisovali v intervalih 10 s ter obdelovali na računalniškem sistemu SCADA, ki smo ga namensko razvili v orodju Siemens SIMATIC WinCC. Fotografija krmilnega in SCADA sistema je prikazana na sliki 25.



Slika 25: Fotografija pri eksperimentih uporabljenega krmilnega in SCADA sistema.

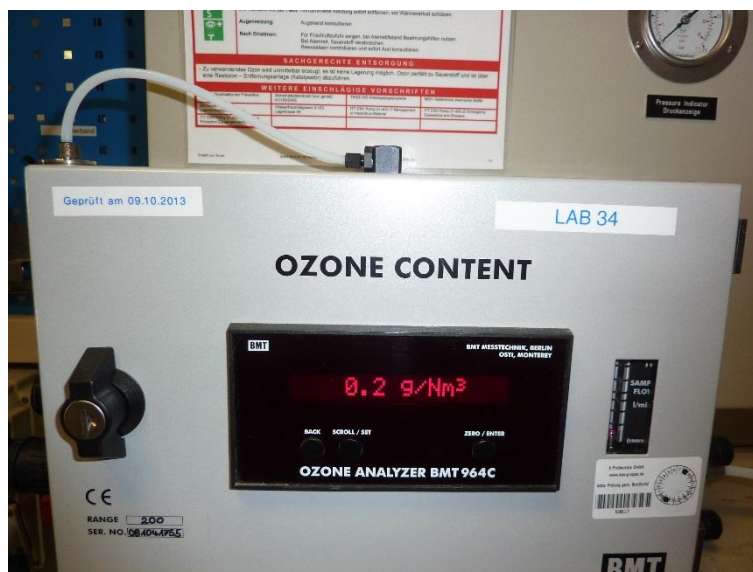
Figure 25: Photo of experimental controller and SCADA system.

5.1.3. *Proizvodnja, doziranje in masne bilance O₃*

Za proizvodnjo ozona smo uporabljali čisti kisik iz jeklenk ($> 99,5$ vol. %, razred 2.5, Messer, Nemčija), ki je napajal generator ozona z oblačno razelektritvijo (tip Wedeco, Modular 8-HC, Nemčija). Uporabljeni generator O₃ je imel kapaciteto proizvodnje 8 g h^{-1} , možnost regulacije pretoka plina $Q_G = 10\text{--}100 \text{ NL h}^{-1}$ ter nastavitev koncentracije ozona v proizvedenem plinu $c_{GI} = 10\text{--}100 \text{ g Nm}^{-3}$. Vsi pretoki plinastih faz (Nm³, NL) so bili merjeni z lestvicami normalnih pogojev temperature (0 °C, 273 K) in tlaka (100 kPa).

Koncentracije raztopljenih plinov lahko vplivajo na intenziteto hidrodinamične kavitacije (poglavje 4), zato smo izbrali relativno nizek pretok plinaste faze ozona $Q_G = 30 \text{ L h}^{-1}$, ki smo ga merili z merilnikom pretoka na generatorju ozona. Dozo ozona smo prilagajali s spreminjanjem dovedene moči (frekvence) delovanja generatorja ozona, ki ima za posledico spremembe koncentracij ozona v proizvedenem plinu.

Koncentracije O_3 v proizvedenem plinu so se merile z analizatorjem na osnovi UV absorpcije (tip BMT 964C, Nemčija). Proizvedeni plinasti ozon smo v vzorec dovajali skozi injektor v zanko A (slika 23). Pri vseh poskusih, ki so vključevali O_3 , smo le-tega v sistem vedno dovajali 2/3 časa eksperimenta, nakar smo proizvodnjo O_3 ustavili ter v sistem vpihovali kisik, da je iz sistema izpodrinil ves (neporabljen, neraztopljen) ozon v plinu. Za doseganje različnih doz v vzorec dovedenega ozona smo v vseh primerih uporabljali enak pretok plina $Q_G = 30 \text{ NL h}^{-1}$, koncentracijo ozona v proizvedenem plinu pa spreminjali. Uporabljali smo koncentracije $c_{GI} = 24,6 \text{ g Nm}^{-3}$, $47,4 \text{ g Nm}^{-3}$ in $98,7 \text{ g Nm}^{-3}$.



Slika 26: Analizator koncentracije ozona v proizvedenem plinu iz generatorja ozona.

Figure 26: Analyser of the ozone concentrations in the product gas from the ozone generator.

Dozo v vzorec dovedenega ozona I_{O_3} ($\text{g m}^{-3} = \text{mg L}^{-1}$) smo določili na podlagi merjenih koncentracij ozona v proizvedenem plinu c_{GI} (g Nm^{-3}):

$$I_{O_3} = \int_0^t (Q_G/V_L) \cdot c_{GI} dt \quad (87)$$

S Q_G ($\text{Nm}^3 \text{ s}^{-1}$) smo označili pretok plinaste faze, z V_L (m^3) prostornino vzorcev vode v sistemu, s t (s) pa čas dovajanja ozona v sistem. V končno kratkem časovnem intervalu $\Delta t_i = t_n - t_{n-1}$ (s) privzamemo, da je povprečna koncentracija ozona $c_{GI,avg}$ (g Nm^{-3}) aritmetična sredina koncentracij v intervalu Δt_i ter I_{O_3} izračunamo kot:

$$I_{O_3} = \sum_{i=1}^n (Q_G/V_L) \cdot c_{GI,avg} \cdot (\Delta t_i) \quad (88)$$

Analogno dozi dovedenega ozona, smo dozo iz sistema (vzorca) odvedenega (neporabljenega, neraztopljenega) ozona O_{O3} ($\text{g m}^{-3} = \text{mg L}^{-1}$) izračunali kot:

$$O_{O3} = \sum_{i=1}^n (Q_G/V_L) \cdot c_{GO,avg} \cdot (\Delta t_i) \quad (89)$$

$c_{GO,avg}$ (g Nm^{-3}) je v tem primeru aritmetična sredina koncentracij ozona v odvedenem (odpadnem) plinu c_{GO} (g Nm^{-3}) v intervalu Δt_i .

Koncentracijo raztopljenega prebitnega ozona L_{O3} (mg L^{-1}) v vzorcu smo določili kot vsoto aritmetičnih sredin $c_{L,avg}$ (mg L^{-1}) merjenih koncentracij c_L (mg L^{-1}) v intervalu Δt_i :

$$L_{O3} = \sum_{i=0}^n c_{L,avg} \cdot (\Delta t_i) \quad (90)$$

Za oceno učinkovitosti le-tega želimo vedeti, koliko ozona smo dejansko uspeli uvesti v vzorec. Dozo v sistem uvedenega ozona T_{O3} ($\text{g m}^{-3} = \text{mg L}^{-1}$) smo določili tako, da smo upoštevali razmerje dovedenega in odvedenega ozona:

$$T_{O3} = \sum_{i=1}^n \left[Q_G/V_L(t_i) \cdot (c_{GI}(t_i) - c_{GO,avg}(\Delta t_i)) \cdot \Delta t_i \right] \quad (91)$$

Z upoštevanjem koncentracije prebitnega raztopljenega ozona v vzorcih lahko določimo porabo ozona v vzorcu D_{O3} ($\text{g m}^{-3} = \text{mg L}^{-1}$):

$$D_{O3} = \sum_{i=1}^n \left[Q_G/V_L(t_i) \cdot (c_{GI}(t_i) - c_{GO,avg}(\Delta t_i)) \cdot \Delta t_i - c_{L,avg} \cdot (\Delta t_i) \right] \quad (92)$$

Masna bilanca ozona v enačbah (88–92) upošteva razliko med dovedenim in odvedenim ozonom. Upošteva ves ozon, ki se je pri reakcijah porabil, spontano razpadel ali se pojavil v obliki raztopljenega prebitka.

pH vrednosti vode pri eksperimentih (7,7–7,8) so bile v območju, za katere so deloma že značilne indirektna (radikalske) reakcije ozona z onesnažili (poglavji 3.2.7. in 3.2.8.).

5.1.4. Doziranje H_2O_2

Za eksperimente, ki so vključevali ta oksidant, smo raztopino H_2O_2 (30 ut. %, Ph. Eur., USP, pharma grade; Applichem) s pomočjo dozirne črpalke dozirali v sistem neposredno pred izvedbo poskusa. Ustrezna količina H_2O_2 se je odmerila s kalibrirano pipeto in najprej dodala v 500 mL demineralizirane vode. Doziranje tako razredčene raztopine vzorcu je potekalo proporcionalno pretoku vzorca skozi zanko B pri kroženju vode v sistemu v času, ki je ustrezal enemu prehodu vzorca skozi sistem. S proporcionalnim doziranjem in kroženjem vzorca smo dosegli enakomerno porazdelitev koncentracij H_2O_2 po celotni prostornini sistema.

Prisotnost želene doze smo po končanem doziranju in pred nadaljevanjem eksperimentov preverili z modificirano spektroskopsko metodo s titanovim (IV) oksisulfatom ($TiOSO_4$) [281]. 100 mL vzorca iz sistema smo dodali 5 mL, $TiOSO_4$, kar je vzorec obarvalo rumeno-oranžno, odvisno od koncentracije H_2O_2 , nakar smo na spektrofotometru v 1 cm kiveti izmerili absorpcijski koeficient A pri valovni dolžini $\lambda = 420$ nm (A_{420} , cm^{-1}) in preračunali koncentracijo H_2O_2 ($c(H_2O_2)$, $mg\ L^{-1}$) z natančnostjo $0,1\ mg\ L^{-1}$ po izrazu:

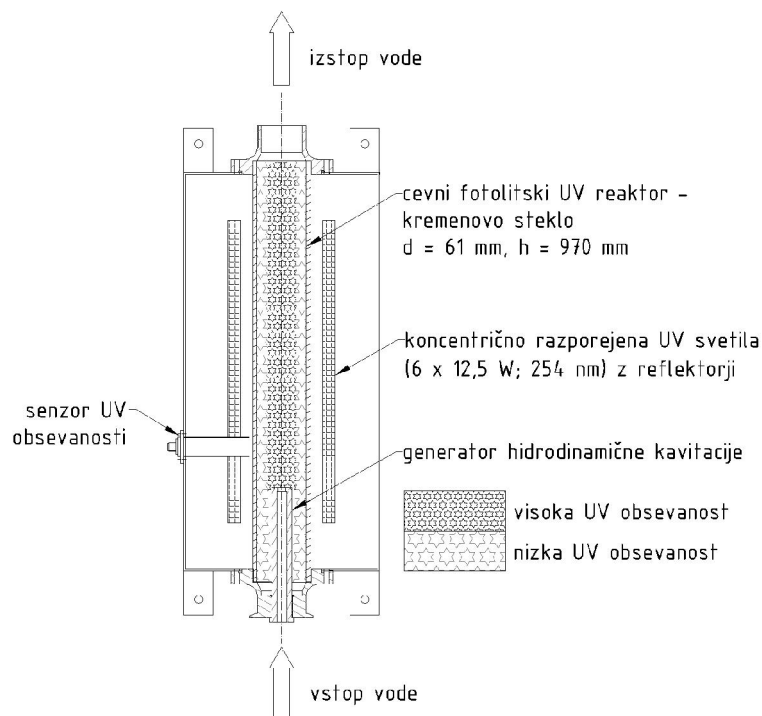
$$c(H_2O_2) = \frac{A_{420}}{0,0209} \quad (93)$$

Pri eksperimentih smo uporabljali doze H_2O_2 med 1 in $12\ mg\ L^{-1}$, tipične za raziskave na področjih napredne oksidacije pitne vode (poglavji 3.4 in 3.5).

5.1.5. Fotolitski UV reaktor

Fotolitski reaktor (modifikacija tipa Wedeco E10-PH, Nemčija) je sestavljala okrogla steklena cev iz kremenovega stekla, popolnoma prepustna za UV svetlobo pri $\lambda = 254$ nm, notranjega premera 61 mm in dolžine 970 mm. Reaktor je bil postavljen navpično, z vtokom na spodnji in iztokom na zgornji strani, kot je prikazano na sliki 27. Vir UV svetlobe je predstavljalo 6 nizkotlačnih, monokromatskih UV svetil z močjo $12,5\ W$ pri $\lambda = 254$ nm in obločno dolžino $796 \pm 2,5$ mm. Svetila so bila razporejena osno simetrično pod kotom 60° po zunanem (suhem) obodu fotolitskega reaktorja ter obdana z reflektorji (zrcali), ki so usmerjala fotone UV svetlobe proti središču reaktorja oz. osi cevne reaktorja. Na ta način se svetlobni tok (obsevanost) koncentrira v področjih, kjer je v turbulentnem režimu toka hitrost v smeri vzdolžne osi reaktorja največja, najmanjša pa je tik ob ostenju, kot je ilustirano na sliki 29.

Vstopni del UV reaktorja je bil prilagojen tako, da je bilo mogoče vanj namestiti generatorje hidrodinamične kavitacije – šobo ali zaslonke z različnim številom odprtin (poglavje 5.1.5.). V primerih postopkov $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ in O_3/UV s hibridno hidrodinamično kavitacijo, je fotolitski UV reaktor hkrati opravljal tudi vlogo kavitacijske komore, pri postopkih brez UV svetlobe ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3) pa zgolj vlogo cevnega reaktorja.



Slika 27: Prerez fotolitskega UV reaktorja z vstavljenim generatorjem hidrodinamične kavitacije.

Figure 27: Photolytic UV reactor cross-section, inserted hydrodynamic cavitation generator.

UV svetila ob vžigu za ogrevanje in doseganje stabilnega svetlobnega toka potrebujejo določen čas, pri uporabljenih UV svetilih pribl. 4–5 min, kar smo pri eksperimentih upoštevali, preden smo vzpostavili pretok preko fotolitskega UV reaktorja.

5 cm dolvodno od mesta namestitve generatorjev HK, torej v področju intenzivne kavitacije, je bil nameščen senzor obsevanosti z UV svetlobo (tip Wedeco SO13599, Nemčija; ločljivost $0,1 \text{ W m}^{-2}$, točnost $\pm 3 \%$, vpadni kot 160° , certificiran). V primeru eksperimentov brez hibridne HK je UV senzor meril obsevanost na isti točki fotolitskega UV reaktorja, kar je omogočilo neposredne primerjave učinkov kavitirajočega toka z tokom skozi cevni reaktor z »normalnim« turbulentnim profilom hitrosti (slika 29).

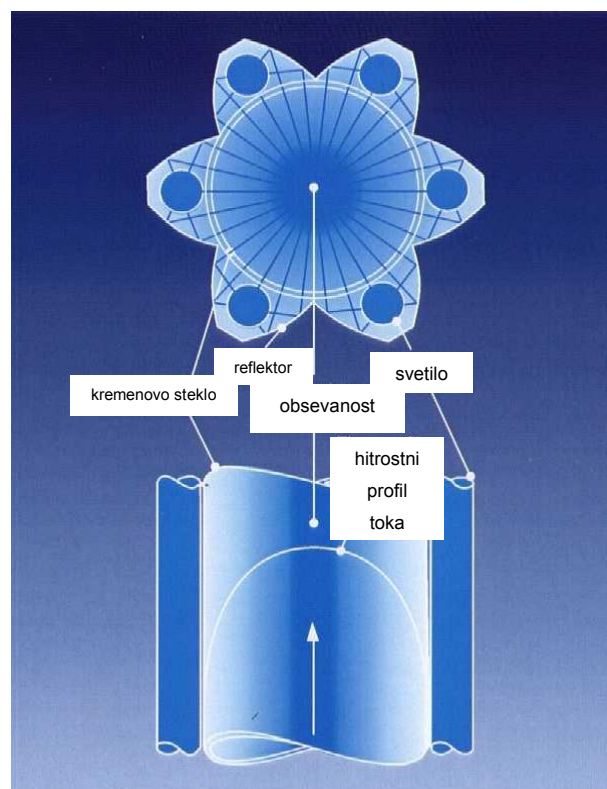
UV senzor je bil nameščen točno na sredini med dvema sosednjima UV svetiloma, vpadni kot senzorja pa je takšen, da ni meril direktne irradiance UV svetil, med katerima je bil nameščen. Zaradi osne simetričnosti razporeditve UV svetil in fotolitskega UV reaktorja z okroglim prečnim prerezom smo privzeli, da je meritev UV senzorja reprezentativna za katerokoli točko na sredini med dvema UV svetiloma v prečnem prerezu, kjer je bil le-ta nameščen. UV senzor je meril ves svetlobni tok, ki je prihajal od UV svetil iz vseh smeri, prehajal vzorec ter bil podvržen absorpciji, lomu in sipanju UV svetlobe. Meritve UV senzorja so torej upoštevale vse optične procese in reakcije v vzorcih, katerim so podvrženi fotolitski reaktorji. Teorija teh procesov je podrobneje razložena v [213].



Slika 28: Eksperimentalni fotolitski UV reaktor z nameščenimi in delujočimi UV svetili in generatorjem hidrodinamične kavitacije na vtoku.

Figure 28: Experimental photolytic UV reactor with ignited UV lamps and hydrodynamic cavitation generator inserted at the inlet.

Pri eksperimentih smo uporabili doze UV svetlobe med 300 in 2800 mJ cm⁻², tipične za raziskave na področjih napredne oksidacije pitne vode z UV svetlobo (poglavji 3.4 in 3.5).



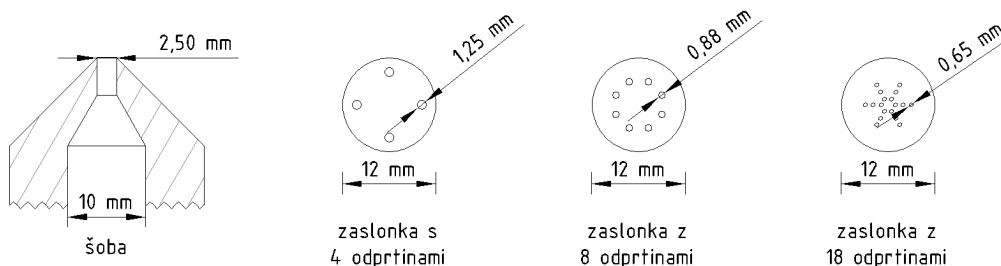
Slika 29: Ilustracija obsevanosti in hitrostnega profila toka vode znotraj fotolitskega UV reaktorja – temni odtenki predstavljajo večjo obsevanost (z dovoljenjem Wedeco).

Figure 29: Illustration of fluence rate and water velocity profile inside the photolytic UV reactor – darker shades represent areas with higher fluence rate (courtesy of Wedeco).

5.1.6. Generatorji hidrodinamične kavitacije

Hibridna hidrodinamična kavitacija je bila zasnovana in izbrana tako, da je omogočala intenzivno kavitacijo (zelo nizke vrednosti C_v , preglednica 20), vendar hkrati z majhnim številom prehodov (NOP). S tem so bili zelo poudarjeni mehanski učinki HK. Uporabili smo 4 različne geometrije generatorjev kavitacije, kot je prikazano za slike 30 – šobo in 3 zaslonke z različnim številom odprtin (4, 8 in 18) ter geometrijo le-teh. Geometrijske karakteristike uporabljenih generatorjev HK so podane v preglednici 18. Vsi generatorji HK so bili izdelani iz nerjavnega jekla (W. Nr. 1.4404). Šobe so bile izdelane z obdelavo (struženje, frezanje, vrtanje) polnih profilov (cevi). Zaslonke z odprtinami so bile izdelane iz ploščic debeline 1 mm ter premera 12 mm, v katere so se lasersko vrezale odprtine željenega premera.

Vplivi različne geometrije generatorjev HK na hidravlične karakteristike le-teh so podani v preglednici 24. Posledično so bile pri uporabi različne geometrije generatorjev HK drugačne hidravlične karakteristike sistema. Za doseganje kavitacijskih števil istega reda velikosti, so bili zato potrebni različni pretoki (preglednica 20).



Slika 30: Geometrija uporabljenih generatorjev hidrodinamične kavitacije.

Figure 30: Geometry of the applied hydrodynamic cavitation generators.

Preglednica 18: Geometrijske karakteristike uporabljenih generatorjev hidrodinamične kavitacije.

Table 18: Geometric characteristics of the applied hydrodynamic cavitation generators.

Generator HK	Število odprtin n (/)	Premjer posamezne odprtine d_i (mm)	Vsota presekov odprtin ΣA_i (mm ²)	α_0 (mm ⁻¹)	β_0 (/)	δ (/)
Šoba	1	2,50	4,91	1,6	0,063	0
Zaslonka	4	1,25	4,91	3,2	0,043	0,78
Zaslonka	8	0,88	4,87	4,4	0,043	0,53
Zaslonka	18	0,65	5,97	6,2	0,053	0,34

Temperatura je pomemben faktor vpliva na parametre HK (poglavje 4). V preglednici 23 podajamo vrednosti gostote (ρ) in parnega tlaka (p_v) vode v temperaturnem območju 10–30 °C [230].

Preglednica 19: Odvisnost gostote in parnega tlaka čiste vode od temperature v območju 10–30 °C [230].

Table 19: Temperature dependence of pure water density and vapour pressure in the range of 10–30 °C [230].

Temperatura (°C)	Gostota ρ (kg m ⁻³)	Parni tlak p_v (bar)
10	999,70	0,0123
12	999,50	0,0140
14	999,24	0,0160
16	998,94	0,0182
18	998,60	0,0206
20	998,21	0,0234
30	995,65	0,0424

Vpliv temperature na gostoto in parni tlak pri preračunih kavitacijskih števil smo upoštevali tako, da smo iz podatkov v preglednici 19 po metodi najmanjših kvadratov tvorili polinome 3. stopnje (funkcija *Trendline* v programskem orodju Excel), ki smo jih vnesli v algoritem izračuna kavitacijskega števila oz. v enačbo (55).

Za preračun gostote vode ρ (kg m^{-3}) pri različnih temperaturah T ($^{\circ}\text{C}$) smo uporabili izraz:

$$\rho(T) = 999,89 + 0,0525 \cdot T - 00075 \cdot T^2 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (94)$$

Odstopanje tako pridobljene gostote vode v temperaturnem območju 10–30 $^{\circ}\text{C}$ od tabelaričnih podatkov v [230] ni bilo večje kot $\pm 0,013$ %.

Za preračun parnega tlaka vode p_v (bar) pri različnih temperaturah T ($^{\circ}\text{C}$) smo uporabili izraz:

$$p_v(T) = 0,0056 + 0,0006 \cdot T + 2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 6 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \quad (95)$$

Odstopanje tako pridobljenega parnega tlaka vode v temperaturnem območju 10–30 $^{\circ}\text{C}$ od tabelaričnih podatkov v [230] ni bilo večje kot $\pm 1,9$ %.

Pulzacije hitrosti pri kavitacijskem toku skozi zožitve so lahko reda velikosti od več deset do nekaj sto m s^{-1} (poglavje 4). Pri izračunu kavitacijskega števila (enačba (55)), smo kot hitrost v (m s^{-1}), privzeli časovno povprečno hitrost toka, izračunano iz pretoka Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) in geometrije zožitev – vsote presekov posameznih odprtín A_i (m^2):

$$v = \frac{Q}{\sum A_i} \quad (96)$$

V preglednici 20 so podane hidravlične karakteristike generatorjev hidrodinamične kavitacije pri temperaturi vode 20 $^{\circ}\text{C}$ ter različnih pretokih. Vrednost povrnitvenega tlaka P_2 pri poskusih je bila 106,3 kPa.

Preglednica 20: Hidravlične karakteristike generatorjev hidrodinamične kavitacije pri temperaturi vode 20 $^{\circ}\text{C}$.

Table 20: Hydraulic characteristics of the hydrodynamic cavitation generators at 20 $^{\circ}\text{C}$.

Generator HK	Število odprtín n (/)	Območje pretokov Q (L s^{-1})	Območje povprečne hitrosti toka skozi odprtino v (m s^{-1})	Območje kavitacijskih števil C_v (/)
Šoba	1	0,150–0,200	30,6–40,7	0,13–0,23
Zaslonka	4	0,160–0,200	32,6–40,7	0,13–0,20
Zaslonka	8	0,165–0,210	33,9–43,2	0,11–0,18
Zaslonka	18	0,165–0,250	31,1–47,1	0,09–0,22

Pretok po sistemu s hibridno HK (zanka B, slika 23) je pri eksperimentih z onesnažili znašal:

- (i) V primeru uporabe šob znašal 0,170–0,175 L s^{-1} pri vstopnem tlaku 7,8–8,0 bar;
- (ii) V primeru zaslonk s 4 odprtinami 0,174–0,178 L s^{-1} pri vstopnem tlaku 7,8–8,0 bar;
- (iii) V primeru zaslonk z 8 odprtinami 0,200–0,210 L s^{-1} pri vstopnem tlaku 7,2–7,4 bar;
- (iv) V primeru zaslonk z 18 odprtinami 0,245–0,248 L s^{-1} pri vstopnem tlaku 5,7–5,9 bar.

Na slikah 31 in 32 sta prikazana primera umestitve generatorjev HK v fotolitski UV reaktor, na slikah 33 in 34 pa dva primera kavitacijskih curkov med poskusi.



Slika 31: Fotolitski UV reaktor z generatorjem HK in UV senzor (na sredini levo).

Figure 31: Photolytic UV reactor with the HC generator, UV sensor (middle left).



Slika 32: Generator HK v fotolitskem UV reaktorju.

Figure 32: HC generator inside the photolytic UV reactor.



Slika 33: Šoba kot generator HK med kavitacijo.

Figure 33: Nozzle type of HC generator during cavitation.



Slika 34: Kavitacija v raztopini metilen modro.

Figure 34: Cavitation in the methylene blue solution.

5.2 Priprava raztopin in vzorcev

Pri raziskovalnem delu smo se usmerili v raziskave na vzorcih pitne in bazenske vode. Ko govorimo o bazenski vodi, le-ta ni zgolj voda, ki se nahaja v bazenu ali kroži po sistemu, pač pa je njen neločljiv del tudi polnilna voda, torej voda, ki jo v bazene dodajamo pri polnjenju bazenov, za dopolnjevanje izgub in zaradi obvezne zamenjave vode v sistemu (30 L dnevno na kopalca po trenutnih slovenskih predpisih [65]). Ustrezna kakovost polnilne vode je zato eden izmed potrebnih pogojev ustreznosti in neoporečnosti bazenske vode. Viri polnilne bazenske vode so nemalokdaj tudi viri, iz katerih se pridobiva pitna voda ali pitna voda iz vodooskrbnega sistema, zato v kontekstu obravnave pitne in (polnilne) bazenske vode pravzaprav govorimo o isti stvari. Slovenski predpisi (Pravilnik o minimalnih higienskih zahtevah, ki jih morajo izpolnjevati kopališča in kopalna voda v bazenih [65]) velijo, da mora polnilna voda »izpolnjevati pogoje, ki jih določa predpis, ki ureja pitno vodo, razen glede naravne vsebnosti mineralnih snovi, ki ne motijo postopkov priprave kopalne vode«. Nemški standardi za javne bazene zahtevajo enake standarde kakovosti bazenske vode, kot veljajo za pitno vodo [19]. Razen v delu disertacije, ki se nanaša na vzorce sintetično pripravljene bazenske vode, o polnilni bazenski vodi torej govorimo tudi v primerih, ko govorimo o pripravi pitne vode.

Zaradi naštetega pri poskusih uporaba demineralizirane (čiste, ultra-čiste, MilliQ) vode, kot je to značilno za mnogo raziskav s HK (poglavje 4), ni bila zaželena. Želeli smo, da bi uporabljali vzorce, ki bi se po parametrih kar najbolj približali »naravni« vodi, vendar bi pri tem imeli dokaj stabilne fizikalno-kemijske parametre, katerih spremenljivost bi že sama po sebi preveč vplivala na potek oksidacije z ozonom in napredne oksidacije (poglavje 3) ter hibridne hidrodinamične kavitacije (poglavje 4). Možnosti uporabe površinske vode pri poskusih smo opustili, saj je za le-to značilno potencialno izredno hitro (že v nekaj minutah ali urah) spreminjanje fizikalno-kemijskih parametrov, s čemer bi le stežka zagotovili stabilne in primerljive eksperimentalne pogoje.

Kot vir vzorcev vode, ki smo jim dodajali onesnažila ter preverjali učinke odstranjevanja le-teh, smo uporabljali vodovodno pitno vodo iz globoke vrtine iz vodonosnika z zrnato poroznostjo, s časovno zelo majhno spremenljivostjo kakovostnih parametrov, ki jih podajamo v preglednici 21. Med parametri, ki bi lahko bistveno vplivali na oksidacijske procese (poglavje 3), je bila za to vodo značilna zelo nizka motnost oz. prisotnost suspendiranih snovi ($< 0,06$ NTU), odsotnost železa in mangana (v obeh primerih $< 0,01$ mg L⁻¹), zelo nizke koncentracije organskih snovi (DOC < 1 mg L⁻¹, UVA₂₅₄ $< 0,02$ cm⁻¹) in zelo nizka obarvanost ($< 0,001$ cm⁻¹). Hkrati je voda vsebovala relativno visoko koncentracijo karbonatov (skupna trdota 3,0–3,3 mmol L⁻¹ CaCO₃), ki so potencialni inhibitorji HO• (poglavje 3), sočasno pa so ti redi velikosti koncentracij karbonatov značilni za velik del geografskega prostora Slovenije in širše regije s karbonatno sestavo vodonosnih plasti.

Nekatere podatke o kakovosti vodovodne vode, navedene v preglednici 21, smo pridobili pri upravljavcu vodovodnega sistema (Stadtwerke Herford GmbH, Herford, Nemčija, pridobljeno 23.11.2013). Podatke o pH in elektroprevodnosti (merilnik Schott LAB850) ter UVA₂₅₄ (spektrofotometer HACH DR5000) smo v laboratoriju merili pri vsakem od poskusov.

Preglednica 21: Fizikalno-kemijski parametri vode za pripravo vzorcev pri eksperimentalnem delu.

Table 21: Physical and chemical parameters of the water for the experimental sample preparation.

Parameter	Enota	Vrednost	Opombe
pH	/	7,7–7,8	laboratorijska meritev
el. prevodnost	μS cm ⁻¹	690 – 840	laboratorijska meritev, pri 20 °C
motnost	NTU	< 0,06	podatek upravljavca
skupna trdota	mmol L ⁻¹	3,0–3,3	podatek upravljavca
železo	mg L ⁻¹	< 0,01	podatek upravljavca
mangan	mg L ⁻¹	< 0,01	podatek upravljavca
amonij	mg L ⁻¹	< 0,1	podatek upravljavca
klorid	mg L ⁻¹	24–62	podatek upravljavca
nitrat	mg L ⁻¹	1–29	podatek upravljavca
nitrit	mg L ⁻¹	< 0,02	podatek upravljavca
sulfat	mg L ⁻¹	58–72	podatek upravljavca
bromat	mg L ⁻¹	< 0,007	podatek upravljavca
DOC	mg L ⁻¹	< 1,0	podatek upravljavca
UVA ₂₅₄	cm ⁻¹	< 0,020	laboratorijska meritev

Vodovodni vodi smo nato dodajali različne vrste tarčnih snovi, katerih odstranjevanje smo preizkušali z ozoniranjem, H₂O₂/O₃, UV/O₃ in H₂O₂/UV napredno oksidacijo in le-temi, sklopljenimi s hibridno hidrodinamično kavitacijo.

5.2.1. Metilen modro

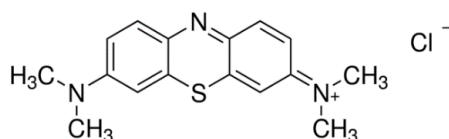
Metilen modro (angl. *methylene blue* – MB) je heterociklična aromatska organska snov in nastopa v več vlogah. Sprva je bilo sintetizirano kot derivat anilinskih barvil v tekstilni industriji (1876), v poznem 19. stoletju pa se je začelo uporabljati v medicinske namene (zdravilo za luskavico v kombinaciji s svetlobo, zdravilo za zdravljenje vnetij urinalnega trakta, antidepresiv, antimalarik, protisredstvo za nekatere vrste methemoglobinemije in encefalopatije, protistrup za zastrupitve s cianidi, zdravljenje septičnih šokov idr.) [282–284]. Kot industrijsko barilo se najpogosteje uporablja za barvanje svile, konoplje, papirja in lesa, pri čemer se ga pribl. 10–15 % sprosti v okolje v obliki industrijskih odpadkov [285].

MB je kationsko barvilo, ki v vodni raztopini disociira v policiklično aromatsko komponento s pozitivnim nabojem in kloridni anion, kot ponazarja slika 35. Takšna barvila so v okolju lahko strupena in karcinogena, hkrati pa kemijsko relativno zelo obstojna (kar je cilj njihove sinteze za industrijsko in komercialno uporabo) in biološko slabo razgradljiva (kar je nezaželeno v okolju) [285–288], s tem pa imajo vse lastnosti mikroonesnažil.

Preglednica 22: Izbrane lastnosti barvila metilen modro [288–290].

Table 22: Selected properties of the methylene blue dye [288–290].

Lastnost	Podatek
CAS št. (anhidrid)	122965-43-9
CAS št. (vodna raztopina)	61-73-4
Sinonimi (IUPAC)	tetrametil-tionin klorid; 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazin-5 klorid
Kemijska formula	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Molekulska masa ($g\ mol^{-1}$)	319,85
Molarni ekstinkcijski koeficient ε ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) v vodni raztopini pri $\lambda = 254\ nm$	$5,56 \cdot 10^3$
Konstanta reakcije II. reda s $HO\cdot$ ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	$1,2 \cdot 10^{10}$



Slika 35: Metilen modro – kemijska struktura v vodni raztopini

(vir: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/178/mfcd00012111.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00012111-large.png).

Figure 35: Methylene blue – chemical structure in aqueous solutions

(source: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/178/mfcd00012111.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00012111-large.png).

MB smo pri raziskovalnem delu uporabljali kot onesnažilo, ki smo ga dodajali v vzorce in na podlagi učinka razbarvanja neposredno primerjali uporabljene postopke. Njegova v tem smislu koristna lastnost je relativna nereaktivnost na direktno fotolizo z UV svetlobo pri $\lambda = 254\ nm$, a hkrati visoka reaktivnost s $HO\cdot$ (preglednica 22). Pri raziskavah s področja AOP se zato MB uporablja kot kemični aktinometer oz. dozimeter, ki omogoča natančno določevanje doze UV svetlobe pri H_2O_2/UV napredni oksidaciji z monokromatskimi, nizkotlačnimi UV svetili ($\lambda = 254\ nm$ oz. $253,7\ nm$) [77, 216].

Vzorec z barvilom metilen modro (MB) smo pripravili tako, da smo 0,200-0,210 g zrnca hidrata (CAS 122965-43-9, Sigma Aldrich) raztopili v 500 mL demineralizirane vode, nato pa dodali vodovodni vodi v sistem eksperimentalnih reaktorjev. Skupna prostornina vzorca je znašala 50 L. Koncentracija barvila v vzorcu je znašala 4,0–4,2 mg L⁻¹, kar je povzročilo značilno modro obarvanost. Absorpcijski koeficient pri valovni dolžini $\lambda = 610$ nm, A_{610} , ki smo ga uporabljali kot merilo učinkovitosti razbarvanja, je v vzorcih pred poskusi znašal 0,358–0,375 cm⁻¹. UVA₂₅₄ je pred začetkom poskusov znašal $0,168 \pm 0,015$ cm⁻¹. Zaradi lastnosti MB, da reagira s HO•, ne pa tudi samostojno s H₂O₂ ali UV svetlobo pri dozah, ki smo jih uporabljali pri poskusih (poglavje 2.2.2.), ga lahko uporabljamo kot kemijski aktinometer oz. dozimeter (več informacij v poglavju 5.6). Poskuse z MB smo zato najprej uporabili za kalibracijo eksperimentalnega UV reaktorja, kasneje pa pri sklopitvi s H₂O₂/UV AOP tudi za neposredno primerjavo učinkovitosti vseh vrst uporabljenih generatorjev HK, saj smo druge neznane vplive s tem izključili.

Poskuse z MB smo izvajali samo v zanki B (slika 23, poglavje 5.2.1.), torej v sistemu s fotolitskim UV reaktorjem in hibridno hidrodinamično kavitacijo. Poskusov z ozoniranjem, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3/UV AOP na vzorcih raztopin MB nismo izvajali, saj zaradi visoke reaktivnosti MB z $\text{HO}\cdot$ prihaja skoraj izključno do takojšnjih reakcij, na katere hibridna HK praktično nima vpliva.

MB se iz raztopine lahko adsorbira na površine cevi, reaktorjev ipd. Pred začetkom poskusov smo s tem namenom sistem reaktorjev in cevovodov najprej 30 min v pretoku s kroženjem vode namakali s pripravljeno raztopino MB, šele tik pred začetkom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in postopka s hibridno HK pa odvzeli začetne (ničelne) vzorce. MB zelo hitro reagira s $\text{HO}\cdot$ (konstanta reakcije $1,2 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Zato smo po zaključeni oksidaciji in pred izpustom vzorcev iz sistema eksperimentalnih reaktorjev, v le-tega dovajali O_3 , ki je hitro reagiral s preostalim H_2O_2 ter tvoril $\text{HO}\cdot$. Prebitek O_3 je v 20 min iz sistema odstranil še preostali MB v sledovih. Nato smo sistem reaktorjev sprali z vodovodno vodo in postopek kondicioniranja s svežim vzorcem raztopine MB ponovili pred izvedbo naslednjih poskusov z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP ali hibridno HK.

5.2.2. *Huminska kislina*

V pretežnem delu raziskave smo se ukvarjali z vprašanji priprave vode z vsebnostjo naravnih organskih snovi v koncentracijah, ki lahko negativno vplivajo na kakovost le-teh (poglavje 2). Pri eksperimentalnem delu smo zato vzorcem pitne in bazenske vode dodajali huminsko kislino (sestavni del NOM) ter s tem simulirali pogoje, tipične za relativno močno obremenjene podzemne vire in zmerno obremenjene površinske vire.

Raztopine HA smo pripravili tako, da smo 6 g zrn huminske kisline (CAS: 1415-93-6, Sigma-Aldrich) vmešali v 1000 mL demineralizirane vode v steklenih bučkah. Suspenzijo smo temeljito premešali in mešanje ponovili vsakih 12 h. Suspenzijo smo med postopkom priprave hranili v temnem prostoru pri $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Po 48 urah smo suspenzijo štirikrat prefiltrirali skozi laboratorijski filtrski papir (Whatman Ashless Grade 589/3, velikost por $2 \text{ }\mu\text{m}$), da smo odstranili neraztopljeni del. Pripravljeno raztopino smo nato dodajali vzorcu s skupno prostornino $V = 83 \text{ L}$ ter dosegli koncentracije DOC med 1,1 in $3,4 \text{ mg L}^{-1}$. UVA_{254} pred začetkom poskusov je znašala $0,060\text{--}0,068 \text{ cm}^{-1}$. Parameter SUVA_{254} je v začetnih (ničelnih) vzorcih znašal $1,90\text{--}5,30 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Poskuse s huminsko kislino smo opravili z vsemi kombinacijami raziskovanih oksidacijskih postopkov: ozoniranjem, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Pri poskusih s hibridno HK smo v vseh kombinacijah kot generator HK uporabljali le zaslonko z 8 odprtini (slika 30, poglavje 5.1.6.).



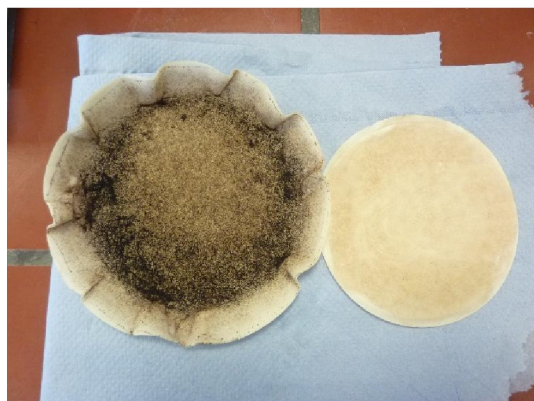
Slika 36: Filtracija suspenzije pri pripravi raztopin huminske kisline.

Figure 36: Filtration of the suspension during the preparation of the humic acid solution.



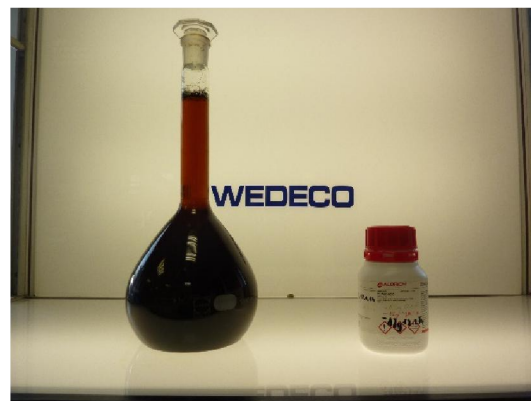
Slika 37: Filtrat HA (levo); Suspenzija HA (desno).

Figure 37: HA filtrate (left); HA suspension (right).



Slika 38: Filtrski papir po prvem filtriranju (levo); Filtrski papir po četrtem filtriranju (desno).

Figure 38: Filter paper after the first filtration (left); Filter paper after the fourth filtration (right).



Slika 39: Temno rjavo obarvana raztopina HA.

Figure 39: Dark brown colour of the HA solution.

5.2.3. Mikroonesnažila

Osnovno raztopino mikroonesnažil smo pripravili iz reagentov kvalitete analiznega standarda:

- (i) Ioheksol (CAS: 66108-95-0; Sigma-Aldrich);;
- (ii) Diatrizojska kislina (CAS: 117-96-4; Sigma-Aldrich);
- (iii) Metaldehid (CAS: 9002-97-9; Fluka – Sigma-Aldrich).

Na laboratorijski tehtnici smo odtehtali 0,0100–0,0102 g posamezne snovi ter jih raztopili v 1 L demineralizirane vode. Po pripravi smo osnovno raztopino hranili v temnem prostoru pri 20 ± 1 °C. 90 mL osnovne raztopine smo v 18 enakomernih dozah po 5 mL dodajali vzorcu pri polnjenju sistema s pomočjo pipet. Pripravljeni vzorci s prostornino 83 L so vsebovali 8,2–11,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ posameznega mikroonesnažila. V primerjavi z ostalimi, so imeli vzorci z mikroonesnažili relativno zelo nizko vrednost UVA_{254} , le $0,017 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$, saj niso vsebovali ostalih snovi, ki bi absorbirale UV svetlobo. V nadaljevanju so navedene izbrane lastosti uporabljenih mikroonesnažil:

- (i) Ioheksol

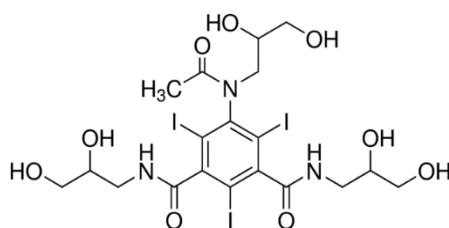
Ioheksol je farmacevtska učinkovina brez terapevtskega učinka in se uporablja kot kontrastno sredstvo za rentgenska obsevanja [281, 291, 292]. Spada med jodirana kontrastna sredstva – ICM (angl. *iodinated X-ray contrast media*), katerih prednost je, da ustvarjajo dobre kontraste med organi in okoliškim tkivom ter s tem omogočajo preglede organov, ki sicer ne bi bili mogoči. Uporabljajo se v bistveno večjih dozah kot ostali vaskularni farmacevtiki (do 300 g na posamezno dozo [281]), letna poraba pa je ocenjena na okoli 35.000 ton [291]. Kar 95 % jih v 24 urah pacienti iz telesa izločijo nespremenjenih [160, 281]. Pojav ICM v površinskih vodah je posledica dejstva, da so biološko praktično nerazgradljivi in se v klasičnih procesih čiščenja odpadne vode le neznatno odstranjujejo [161, 281, 293, 294]. Še posebej problematična je obdelava ICM v bolnišnični odpadni vodi, kjer so le-ta prisotni v še posebej visokih koncentracijah ter pri dezinfekciji s klorom tvorijo jodirane trihalometane in druge toksične DBP, ki se sproščajo v okolje [291, 295].

Preglednica 23: Izbrane lastnosti ioheksola [77, 296, 297].

Table 23: Selected properties of iohexol [77, 296, 297].

Lastnost	Podatek
CAS št.	66108-95-0
Sinonimi (IUPAC)	1- <i>N</i> ,3- <i>N</i> -bis(2,3-dihidroksipropil)-5-[<i>N</i> -(2,3-dihidroksipropil)acetamido]-2,4,6-triiodobenzen-1,3-dikarboksamid; 5-[<i>N</i> -(2,3-dihidroksipropil)acetamido]-2,4,6-triiodo- <i>N</i> , <i>N'</i> -bis(2,3-dihidroksipropil)izoftalamid
Kemijska formula	$C_{19}H_{26}I_3N_3O_9$
Molekulska masa ($g\ mol^{-1}$)	821,14
Molarni ekstinkcijski koeficient ε ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) v vodni raztopini pri $\lambda = 254\ nm$ in $pH = 7$	$(27,7 \pm 0,08) \cdot 10^3$
Konstanta reakcije II. reda s $HO\cdot$ ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	$3,81 \cdot 10^9$

Koncentracije ICM v okolju, površinski in pitni vodi naraščajo. Tako npr. v vodotokih, ki vsebujejo več kot 50 % bolnišnične odpadne vode, koncentracije ICM presegajo $50\ \mu g\ L^{-1}$ [295], v švicarskem jezeru Lemana koncentracije ioheksola presegajo $0,03\ \mu g\ L^{-1}$, v podzemni vodi pa npr. koncentracije iopamidola dosegajo $2,4\ \mu g\ L^{-1}$ [281]. V splošnem ICM niso toksične, predstavljajo pa potencialen vir toksičnih jodiranih THM in ostalih DBP (npr. AOX) [161, 281, 293, 295]. Tudi ioheksol ima zato nezaželene lastnosti mikroornesnažil, ki zahtevajo pozornost pri pripravi in čiščenju vode. Klasični fizikalno-kemijski in biološki postopki čiščenja ICM iz odpadne vode oz. priprave pitne vode, ki vsebuje ICM, so praktično neučinkoviti, dober učinek čiščenja pa je mogoče doseči z direktno UV fotolizo ter AOP na osnovi UV, O_3 , H_2O_2 , TiO_2 in Fentonovim postopkom [66, 71, 77, 161, 281, 291, 296, 298, 299].



Slika 40: Kemijska struktura ioheksola (vir: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/030/mfcd00077732.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00077732-large.png).

Figure 40: Chemical structure of iohexol (source: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/030/mfcd00077732.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00077732-large.png).

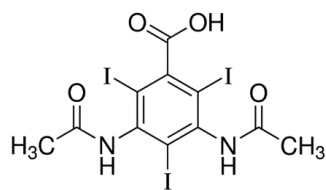
(ii) Diatrizojska kislina

Diatrizojska kislina – DA (angl. *diatrizoic acid*) je anionsko tri-jodirano kontrastno sredstvo za rentgenska obsevanja v medicini (prav tako kot ioheksol spada v skupino ICM). Zaradi načina uporabe je v visokih koncentracijah najpogostejše prisotna v bolnišnični odpadni vodi ali komunalni odpadni vodi, predvsem iz izločkov (urina) pacientov. Zaradi potencialnega vnosa alohtonega joda v okolje in možnosti tvorjenja toksičnih jodiranih THM, AOX in drugih stranskih produktov, ji je, kot velja za ioheksol, kot mikroonesnažilu ravno tako potrebno posvečati pozornost. Podatkov o toksičnosti vmesnih in stranskih oz. transformacijskih produktov kemijske in biološke razgradnje, ki so lahko potencialno bolj toksični kot DA, še vedno ni na razpolago v množini, ki bi omogočali zaključke o dejanskih dolgoročnih vplivih le-teh v okolju [300–302]. Podobno kot velja za večino ostalih ICM, je tudi DA biološko zelo slabo razgradljiva (le pod specifičnimi pogoji) in se v organizmih le počasi presnavlja [159]. Učinkovitost čiščenja DA s klasičnimi fizikalno-kemijskimi in biološkimi postopki je praktično zanemarljiva [160, 297, 302, 303]. Posebej problematično je dejstvo, da tudi ozoniranje in nekateri na O₃ temelječi AOP relativno slabo odstranjujejo razgrajujejo DA [302, 304]. Navedeno uvršča DA med najbolj stabilne ICM s stališča možnosti odstranjevanja iz vode [160]. Nekoliko bolj so učinkovite metode odstranjevanja DA na osnovi UV fotolize ($\lambda = 254$ nm) ali AOP na osnovi UV fotolize (npr. H₂O₂/UV) [296, 297, 300, 302, 304], kot posebej učinkovite pa se izkazujejo metode s kombinacijo Fentonovega postopka z UV fotolizo ali elektrokemijsko oksidacijo [297, 301, 302, 304] ter slednja kot samostojen postopek [160, 303].

Preglednica 24: Izbrane lastnosti diatrizojske kisline [296, 297].

Table 24: Selected properties of diatrizoic acid [296, 297].

Lastnost	Podatek
CAS št.	117-96-4
Sinonimi	amidotrizojska kislina, diatrizoat, 3,5-diacetamido-2,4,6-triiodobenzojska kislina
Sinonimi (IUPAC)	3,5-bis(acetilamino)-2,4,6-triiodobenzojska kislina
Kemijska formula	C ₁₁ H ₉ I ₃ N ₂ O ₄
Molekulska masa (g mol ⁻¹)	613,90
Molarni ekstinkcijski koeficient ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) v vodni raztopini pri $\lambda = 254$ nm in pH = 7	(15,9 ± 0,07) · 10 ³
Konstanta reakcije II. reda s HO• (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,54 · 10 ⁹



Slika 41: Kemijska struktura diatrizojske kisline (vir: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure4/029/mfcd00069960.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00069960-large.png).

Figure 41: Chemical structure of diatrizoic acid (source: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure4/029/mfcd00069960.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00069960-large.png).

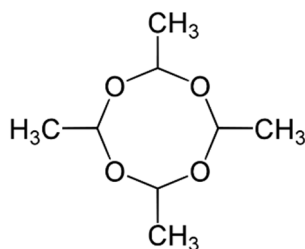
(iii) Metaldehid

Metaldehid se uporablja kot kontaktni sistemski pesticid, predvsem za zatiranje mehkužcev (polžev). Je slabo biorazgradljiv in prehaja praktično vse klasične enotne postopke priprave in čiščenja pitne vode brez učinka čiščenja. Tudi adsorpcija na aktivnem oglju in ozoniranje ga odstranjujeta z le majhno učinkovitostjo [98]. Kot mikroonesnažilo v pitni vodi se je pojavil v Združenem kraljestvu (Anglija) leta 2007. V letu 2009 je že bil vzrok kar za tretjino od vseh neskladnih vzorcev (skupaj 1.103) pitne vode v Angliji in Walesu in leta 2014 vzrok že za kar 61 % neskladnosti pitne vode zaradi prisotnosti pesticidov [98, 100]. Učinkovita razgradnja metaldehida poteka v prisotnosti $\text{HO}\cdot$, torej z AOP. Viri največkrat navajajo kombinacijo fotooksidacije z UV svetlobo in H_2O_2 ali TiO_2 . Učinki takšnega čiščenja, v odvisnosti od doz UV svetlobe in H_2O_2 ali TiO_2 , lahko presegajo 99 % [98, 100, 221].

Preglednica 25: Izbrane lastnosti metaldehida [98, 221].

Table 25: Selected properties of metaldehyde [98, 221].

Lastnost	Podatek
CAS št.	108-62-3
Sinonimi (IUPAC)	r-2. c-4, c-6, c-8-tetrametil-1,3,5,7-tetraoksokan
Kemijska formula	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4$
Molekulska masa (g mol^{-1})	176,21
Molarni ekstinkcijski koeficient ε ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) v vodni raztopini pri $\lambda = 254 \text{ nm}$	19,0–42,1
Konstanta reakcije II. reda s $\text{HO}\cdot$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$3,3 \cdot 10^8 - 1,3 \cdot 10^9$



Slika 42: Kemijska struktura metaldehida (vir: http://www.toxipedia.org/download/attachments/3293/620px-Metaldehyde_structure.svg.png?version=1&modificationDate=1275944470000&api=v2).

Figure 42: Chemical structure of metaldehyde (source: http://www.toxipedia.org/download/attachments/3293/620px-Metaldehyde_structure.svg.png?version=1&modificationDate=1275944470000&api=v2).

5.2.4. *Sintetična bazenska voda*

Uporabljene postopke napredne oksidacije in hidrodinamične kavitacije smo najprej želeli preizkusiti na vzorcih realne bazenske vode. To ne bi bila le polnilna voda, pač pa voda, ki bi v bazenskem sistemu krožila iz kompenzacijskega bazena preko zaprtega krožnega sistema za pripravo vode. Le-ta običajno vsebuje filtre grobih delcev, koagulacijo, peščene filtre, korekcijo pH in dezinfekcijo (najpogosteje s klorom). Po potrebi se pri pripravi bazenske voda regulira tudi temperatura. Tekom raziskovalnega dela se je izkazalo, da eksperimentov na realnih vzorcih bazenske vode ne bomo mogli izvesti, predvsem iz dveh razlogov: (i) takšni poskusi bi bili logistično prezahtevni in neizvedljivi v danem časovnem okvirju; (ii) upravljavci javnih bazenov niso vedno »navdušeni« nad dejstvom, da se »eksperimentira« z vodo in operira z rezultati analiz, razen kolikor je nujno potrebno v okviru predpisanega monitoringa ali če sami prepoznajo koristi takšnega dela in so zanj zainteresirani. Posledično smo se odločili, da namesto poskusov na realnih vzorcih, le-te izvedemo na vzorcih sintetično pripravljene bazenske vode.

Pri pripravi vzorcev bazenske vode smo upoštevali, da so v bazenski vodi predvsem snovi, ki jih tja vnašajo kopalci (poglavje 2.3.2., preglednica 4). Za osnovo smo vzeli ustreznik izločka telesnih tekočin (BFA) ter ga nekoliko prilagodili. V 2 L steklenih bučkah smo pripravili osnovno raztopino, pri eksperimentih pa vsakokrat v skupno prostornino 83 L vzorca dodali po 250 mL le-te. Osnovno raztopino smo pripravili po recepturi, navedeni v preglednici 26. Uporabili smo reagente dobavitelja Sigma-Aldrich, razen v primeru amonijevega klorida in citronske kisline (dobavitelj Merck).

Preglednica 26: Sestava osnovne raztopine za pripravo sintetične bazenske vode.

Table 26: Composition of the stock solution for preparation of the synthetic swimming pool water samples.

Komponenta	CAS št.	Koncentracija v osnovni
		raztopini (mg L ⁻¹)
Sečnina	57-13-6	7.300
Amonijev klorid	12125-02-9	1.000
Kreatinin	60-27-5	0,9
Mlečna kislina	50-21-5	1,3
Citronska kislina	5949-29-1	320
Stearinska kislina	57-11-4	3.300
Huminska kislina	1415-93-6	125,0
Keratin	68238-35-7	1,0

Pripravljena sintetična bazenska voda je seveda zgolj približek realni bazenski vodi, ki vsebuje veliko večje število različnih snovi z zelo različnimi koncentracijami, prisotnih iz naravnih virov ali pa vnesenih s strani kopalcev. Pripravljene vzorci sintetične bazenske vode so vsebovali 7,3–8,8 mg L⁻¹ DOC. UVA₂₅₄ je v vzorcih pred poskusom znašal 0,059–0,060 cm⁻¹. Posledično so bile vrednosti SUVA₂₅₄ relativno nizke, le 0,67–0,82 L mg⁻¹ m⁻¹, kar nakazuje na pretežno hidrofilno naravo v vzorcu prisotnih organskih snovi.

5.3 Analizne metode

5.3.1. *UV-VIS spektroskopija*

V vseh vzorcih smo absorpcijski koeficient merili pri valovnih dolžinah 220–700 nm. Uporabljali smo kiveto z dolžino optične poti 1 cm. Kivete so bile izdelane iz kremenovega stekla, prepustnega za UV svetlobo vseh valovnih dolžin. Pri UV-VIS spektroskopiji smo uporabljali laboratorijski spektrofotometer Hach DR5000 (Hach, Nemčija). Vse kalibracije smo opravili z ultračisto vodo za kromatografijo (Water for chromatography, LC-MS Grade, LiChrosolv, Merck Millipore).

5.3.2. *Raztopljeni organski ogljik – DOC*

Koncentracije DOC so se merile v skladu s standardom DIN EN 1484 [305] na 100 mL vzorcih z uporabo analizatorja Shimadzu TOC 5050 (Shimadzu, Japonska). Vzorci so se predhodno filtrirali na laboratorijskih filtrih z odprtino pore 0,45 µm, s tem pa so izmerjene koncentracije TOC dejansko predstavljale koncentracije raztopljenega organskega ogljika – DOC (poglavje 2.1.1.).

5.3.3. *Mikroonesnažila*

Koncentracije metaldehida so se določevale na 500 mL vzorcih s tehnikami plinske kromatografije in masne spektrometrije (GC-MS) na aparatih 6890 (GC) in MSD 5973 (MS), oba Agilent Technologies (Nemčija). Podrobnosti tega analiznega postopka so opisane v [87]. Meja določljivosti metaldehida (LOQ) je znašala 0,5 µg L⁻¹.

Koncentracije diatrizojske kisline in ioheksola so se določevale na 500 mL vzorcih s tehnikami tekočinske kromatografije in masne spektrometrije (HPLC-MS-MS) na aparatih 1290 Infinity (HPLC, Agilent Technologies, Nemčija) in API 5500 (MS-MS, AB Sciex, Nemčija). Podrobnosti tega analiznega postopka so opisane v [87]. Meja določljivosti (LOQ) diatrizojske kisline in ioheksola je znašala 0,1 µg L⁻¹.

5.3.4. *Potenciali tvorjenja stranskih produktov pri naknadnem kloriranju vzorcev – AOX-FP, THM-FP in HAA-FP*

Potenciali tvorjenja stranskih produktov predstavljajo koncentracije le-teh, ki nastanejo pri doziranju bistveno večje koncentracije oksidantov, kot bi jih sicer uporabili pri pripravi vode. Teoretično predstavljajo množino vseh možnih stranskih produktov, nastalih po določenem času. Pri raziskovalnem delu smo se osredotočili na vplive nastanka stranskih produktov pri naknadnem kloriranju vzorcev, saj je klor v svetovnem merilu še vedno najpogosteje uporabljeno oksidacijsko in dezinfekcijsko sredstvo pri pripravi pitne in bazenske vode (poglavje 2.4).

Za nastanek kloriranih stranskih produktov velja, da njihova koncentracija narašča z naraščanjem zadrževalnega časa v vodohranih in distribucijskem sistemu po pripravi vode (doziranju klora), če je prisoten prebitek prostega klora, če so prisotne organske snovi kot predhodnice in vse dokler se voda ne uporabi [60]. Tipični zadrževalni časi v vodooskrbnih sistemih se lokalno lahko zelo razlikujejo, v splošnem pa znašajo med nekaj do približno 100 h [306–308]. Kot reprezentativen čas za reakcije vzorcev s klorom smo izbrali 48 h.

Vzorci pred oksidacijo z izbranimi AOP ali hibridno hidrodinamično ter iste vzorce po poskusih z različnimi dozami oksidantov in po različnih reakcijskih časih, smo klorirali z 11 % raztopino NaOCl, vzorce pa nato postavili v laboratorijski stresalnik (slika 43). Po 48 urah reakcije pri 20 ± 1 °C v temnem prostoru, smo vzorcem dodali presežne količine natrijevega tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), s čemer smo zaustavili oksidacijske procese organskih snovi s klorom. Po zaključenem opisanem postopku smo določili koncentracije AOX, THM in HAA, ki so hkrati predstavljale formacijske potenciale AOX-FP, THM-FP in HAA-FP.

Koncentracije AOX oz. AOX-FP so se merile z analizatorjem AOX-200 A1 (Enviroscience/Mitsubishi), skladno s standardom DIN EN ISO 9562 [309].

Med THM so se, skladno s standardom DIN EN ISO 10301 [310], določevale koncentracije naslednjih spojin: triklorometan ali kloroform (CHCl_3), bromodiklorometan (CHBrCl_2), dibromoklorometan (CHBr_2Cl) in tribromometan ali bromoform (CHBr_3), katerih vsoto v praksi označujemo tudi kot THM4 ali TTHM (angl. *total trihalomethanes*). Pri nadaljnjem izvajanju koncentracije naštetih THM podajamo kot vsoto njihovih koncentracij oz. THM4 oz. podajamo vsoto njihovih formacijskih potencialov in pišemo THM-FP.



Slika 43: Vzorci v laboratorijskem stresalniku pri reakcijah nastanka formacijskih potencialov stranskih produktov naknadnega kloriranja.

Figure 43: Samples in the laboratory shaker during reactions of the by-products formation potentials of subsequent chlorination.

Med HAA so se, skladno s standardom DIN EN ISO 23631 [311], določevale koncentracije naslednjih spojin: dibromoocetne kisline (Br_2CHCOOH), dikloroocetne kisline (Cl_2CHCOOH), monobromoocetne kisline (BrCH_2COOH), monokloroocetne kisline (ClCH_2COOH) in trikloroocetne kisline (Cl_3CCOOH), katerih vsoto v praksi označujemo tudi kot HAA5. Pri nadaljnjem izvajanju koncentracije vseh naštetih spojin HAA podajamo kot vsoto njihovih koncentracij oz. HAA5 oz. podajamo vsoto njihovih formacijskih potencialov in pišemo HAA-FP. Koncentracije THM oz. THM-FP in HAA oz. HAA-FP so se merile s tehnikami plinske kromatografije, masne spektrometrije in detektorjem na zajetje elektronov (GC-MS/GC-ECD) z analizatorjem Varian 3800.

5.4 Konfiguracije poskusov in parametri za oceno učinkovitosti postopkov

5.4.1. Poskusi z barvilom metilen modro

Barvilo metilen modro (poglavje 2.2.2. in 5.2.1.) smo uporabili, da smo lahko medsebojno primerjali učinke $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridne HK z uporabo različnih geometrij generatorjev. Zaradi zelo hitre reakcije MB z ozonom in $\text{HO}\cdot$ (konstanta reakcije $1,2 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), poskusi z ozoniranjem, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3/UV AOP ter sklopitve le-teh s hidrodinamično kavitacijo ne bi bili smiselni, zato jih nismo izvedli. Prostornina vzorca je znašala $V = 50 \text{ L}$. Pri razbarvanju barvila MB smo uporabili doze H_2O_2 5 mg L^{-1} in 10 mg L^{-1} na začetku eksperimenta. Doze UV svetlobe so znašale $500\text{--}2.800 \text{ mJ cm}^{-2}$ pri dozah H_2O_2 5 mg L^{-1} in $500\text{--}1.900 \text{ mJ cm}^{-2}$ pri dozah H_2O_2 10 mg L^{-1} . Pri nižjih dozah H_2O_2 (5 mg L^{-1}), smo pri souporabi hibridne HK uporabili 12 prehodov (NOP), pri višjih dozah H_2O_2 (10 mg L^{-1}) pa 9 prehodov (NOP). Temperature v sistemu med poskusi so znašale $23\text{--}27^\circ\text{C}$. Kot merilo za učinkovitost postopka smo zasledovali zmanjševanje obarvanosti. Parameter, ki smo ga merili, je bil absorpcijski koeficient $A_{610} (\text{cm}^{-1})$ pri valovni dolžini $\lambda = 610 \text{ nm}$. V preglednici 27 so podani parametri vzorcev pred pričetkom poskusov. V preglednicah 28 in 29 so podane informacije o uporabljenih doza H_2O_2 in UV svetlobe ter o karakteristikah generatorjev HK, kot so bili uporabljeni pri teh poskusih.

Preglednica 27: Parametri vzorcev pred začetkom razbarvanja barvila metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo.

Table 27: Parameters of the methylene blue samples before the decolouration with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ advanced oxidation and hybrid hydrodynamic cavitation.

Onesnažilo	Parameter za oceno učinkovitosti postopka	A_{610} pred začetkom poskusov (cm^{-1})	UVA_{254} pred začetkom poskusov brez hibridne HK (cm^{-1})	UVA_{254} pred začetkom poskusov s hibridno HK (cm^{-1})
Metilen modro	A_{610} , absorpcijski koeficient pri $\lambda = 610 \text{ nm}$	0,358–0,375	$0,168 \pm 0,015$	$0,172 \pm 0,015$

Preglednica 28: Konfiguracije poskusov razbarvanja barvila metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo.

Table 28: Configurations of the experimental conditions of methylene blue decolouration with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ advanced oxidation and hybrid hydrodynamic cavitation.

Postopek	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	Doza UV svetlobe (mJ cm^{-2})	NOP (/)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	5	500–2.800	2–12
	10	500–1.900	2–9

Različna geometrija generatorjev HK se je izrazila v različnih pretokih (preglednica 29) skozi fotolitski UV reaktor. Skupni imenovalac poskusov s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in le-teh s hibridno HK je bila UV doza, ki smo jo dovajali v sistem. Vplivi različnih pretokov vzorcev pri uporabi različnih generatorjev HK so se na ta način izničili, saj smo učinke razbarvanja MB primerjali pri enakih UV dozah.

Preglednica 29: Parametri hibridne hidrodinamične kavitacije pri razbarvanju barvila metilen modro (pri temperaturi vzorca 25 °C).

Table 29: Parameters of hybrid hydrodynamic cavitation during methylene blue decolouration with hybrid hydrodynamic cavitation (parameters at the sample temperature of 25 °C).

Generator HK	Število odprtín n (l)	Q (L s ⁻¹)	v (m s ⁻¹)	C_v (l)	C_v' (l)
Šoba	1	0,170–0,175	34,6–35,7	0,16–0,17	0,65–0,69
Zaslonka	4	0,174–0,178	35,4–36,3	0,16–0,17	0,38–0,40
Zaslonka	8	0,200–0,210	41,1–43,2	0,11–0,12	0,19–0,21
Zaslonka	18	0,245–0,248	46,1–46,7	0,09–0,10	0,11

Poraba energije pri poskusih z MB, P_{MB} (kW), je navedena v preglednici 30. Pri poskusih z barvilom MB smo uporabljali le zanko B (slika 23), zato so podane le izmerjene delovne moči P_B (kW) za obtočno črpalko, ki je hkrati služila za pogon generatorjev HK. Podana je tudi moč UV naprave P_{UV} (kW), ki je pri vseh poskusih konstantna.

Preglednica 30: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov z barvilom metilen modro.

Table 30: Electrical power consumption of the experimental set-up during decolouration of methylene blue.

Generator HK	Število odprtín n (l)	P_B (kW)	P_{UV} (kW)	Skupna moč sistema P_{MB} (kW)
Brez hibridne HK	/	0,50	0,23	0,73
Šoba	1	0,75	0,23	0,98
Zaslonka	4	0,73	0,23	0,96
Zaslonka	8	0,68	0,23	0,91
Zaslonka	18	0,65	0,23	0,88

5.4.2. Poskusi s huminsko kislino

Pri poskusih s huminsko kislino smo medsebojno primerjali učinke ozoniranja, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Prostornina vzorca je znašala $V = 83$ L. Pri sklopitvi s hibridno HK smo v vseh primerih uporabljali le zaslonke z 8 odprtini. Temperature v sistemu med poskusi so v vseh primerih znašale 18–24 °C. V preglednici 31 so navedene vrednosti parametrov vzorcev pred začetkom poskusov.

Preglednica 31: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov s huminsko kislino.

Table 31: Parameters of the samples before the start of humic acid experiments.

Onesnažilo	Parameter za oceno učinkovitosti postopka	DOC pred začetkom poskusov (mg L^{-1})	UVA ₂₅₄ pred začetkom poskusov (cm^{-1})	SUVA ₂₅₄ pred začetkom poskusov (cm^{-1})
Huminska kislina	DOC, UVA ₂₅₄ , SUVA ₂₅₄	1,1–3,4	0,060–0,068	1,90–5,30

Doze oksidantov, ki smo jih pri ozoniranju, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP uporabili pri poskusih s huminsko kislino, so navedene v preglednici 32. Masno razmerje med dozami H_2O_2 in O_3 pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP je bilo 1:2 (molsko razmerje 1:2,81). Doze H_2O_2 pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP so znašale 4, 8 in 12 mg L^{-1} . Doze UV svetlobe so pri UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP znašale 300, 900 in 1.200 mJ cm^{-2} . Trajanje poskusov smo razdelili na 3 enakomerna obdobja po 20 min, da so ustrezala 3, 6 in 9 prehodom pri uporabi hibridne HK.

Preglednica 32: Doze oksidantov pri poskusih s huminsko kislino.

Table 32: Oxidants' dosages at experiments with humic acid.

Postopek	Trajanje poskusa (min)	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	Doza dovedenega O_3 (mg L^{-1})	Doza UV svetlobe (mJ cm^{-2})
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	20	1	2	/
	40	3	6	
	60	7	14	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	20	4	/	300
	40	8		900
	60	12		1800
O_3/UV	20	/	2	300
	40		6	900
	60		14	1800
O_3	20	/	2	/
	40		6	
	60		14	

Pri poskusih s huminsko kislino smo kot generator hibridne HK uporabljali le zaslonko z 8 odprtini. Karakteristike hibridne HK so navedene v preglednici 33. Pretoke skozi sistem smo regulirali v območju $0,200\text{--}0,210\text{ L s}^{-1}$, da so ustrezali številu prehodov (*NOP*) pri reakcijskih časih *t*, tako pri poskusih z ozoniranjem, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, kot le-teh, sklopljenih s hibridno HK.

Preglednica 33: Karakteristike hibridne hidrodinamične kavitacije pri poskusih s huminsko kislino.

Table 33: Characteristics of the hybrid hydrodynamic cavitation at experiments with humic acid.

Generator HK	Število odprtin <i>n</i> (l)	<i>Q</i> (L s ⁻¹)	<i>v</i> (m s ⁻¹)	<i>C_v</i> (l)	<i>C_v'</i> (l)	<i>t</i> (min)	<i>NOP</i> (l)
Zaslonka	8	0,200–0,210	41,1–43,2	0,11–0,12	0,19–0,21	20	3
						40	6
						60	9

Pri eksperimentih s huminsko kislino smo ozon pri ozoniranju, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in UV/O_3 AOP in le-teh, sklopljenih s hibridno HK, uvajali v zanki A (slika 23), moč črpalke pa označili s *P_A* (kW). Pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP smo, zaradi primerljivosti eksperimentalnih pogojev, vodo prav tako krožili skozi zanko A, čeprav ozona nismo dozirali, vendar smo zaradi večje prostornine vzorcev (*V* = 83 L) ohranili razmerje moči na prostornino vode, kot je bilo uporabljeno pri tovrstnih poskusih pri razbarvanju vzorcev z barvilom metilen modro (*V* = 50 L). Skupno moč sistema pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in le-tej, sklopljenih s hibridno HK, smo v preglednici 34 označili z *P_{H2O2/UV}* (kW). Električno moč za proizvodnjo ozona s pretokom *Q_G* = 30 NL h⁻¹ in različnih koncentracijah *c_{GI}* (g Nm⁻³), *P_{O3}* (kW), je navedena v preglednici 34. Pri ozoniranju in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP ter le-teh, sklopljenih s hibridno HK, smo skupno moč sistema označili s *P_{O3,H2O2/O3}* (kW). Pri uporabi UV/O_3 AOP in le-tej, sklopljeni s hibridno HK, smo skupno moč sistema označili z *P_{O3/UV}* (kW).

Preglednica 34: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov s huminsko kislino.

Table 34: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with humic acid.

Generator HK	Število odprtin <i>n</i> (l)	<i>P_A</i> (kW)	<i>P_B</i> (kW)	<i>P_{UV}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi UV <i>P_{H2O2/UV}</i> (kW)	<i>c_{GI}</i> (g Nm ⁻³)	<i>P_{O3}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi O ₃ <i>P_{O3,H2O2/O3}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi O ₃ in UV <i>P_{O3/UV}</i> (kW)
Brez hibridne HK	/	0,45	0,50	0,23	1,18	24,6	0,10	1,05	1,28
						47,4	0,12	1,07	1,30
						98,7	0,16	1,11	1,34
Zaslonka	8	0,45	0,68	0,23	1,36	24,6	0,10	1,23	1,46
						47,4	0,12	1,25	1,48
						98,7	0,16	1,29	1,52

5.4.3. Poskusi z mikroonesnažili

Pri poskusih z mikroonesnažili smo se osredotočili na $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP ter le-te sklopljene s hibridno HK. Prostornine vzorcev so znašale $V = 83 \text{ L}$, temperature vzorcev pa $18\text{--}24 \text{ }^\circ\text{C}$. V preglednici 35 so navedene vrednosti parametrov vzorcev mikroonesnažil pred začetkom poskusov.

Preglednica 35: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov z mikroonesnažili.

Table 35: Parameters of the samples before the start of the experiments with micropollutants.

Onesnažilo	Parameter za oceno učinkovitosti postopka	c ($\mu\text{g L}^{-1}$)	UVA_{254} pred začetkom poskusov (cm^{-1})
Metaldehid, diatrizojska kislina, ioheksol	koncentracija mikroonesnažil c	8,2–11,0	0,017±0,02

Doze oksidantov, ki smo jih pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP uporabili pri poskusih z mikroonesnažili, so navedene v preglednici 36. Masno razmerje med dozami H_2O_2 in O_3 pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP je bilo 1:2 (molsko razmerje 1:2,81). Doze H_2O_2 pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP so v vseh primerih znašale 10 mg L^{-1} . Doze UV svetlobe so pri UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP znašale 450, 1.350 in 2.700 mJ cm^{-2} . Trajanje poskusov smo razdelili na 3 enakomerna obdobja po 20 min, da so ustrezala 3, 6 in 9 prehodom pri uporabi hibridne HK.

Preglednica 36: Doze oksidantov pri eksperimentih z mikroonesnažili.

Table 36: Oxidants' dosages at experiments with micropollutants.

Postopek	Trajanje poskusa (min)	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	Doza dovedenega O_3 (mg L^{-1})	Doza UV svetlobe (mJ cm^{-2})
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	20	1	2	/
	40	3	6	
	60	7	14	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	20	10	/	450
	40	10		1.300
	60	10		2.700
O_3/UV	20	/	2	450
	40		6	1.300
	60		14	2.700

Pri poskusih z mikroonesnažili smo kot generator hibridne HK uporabljali le zaslonko z 8 odprtini. Karakteristike hibridne HK so navedene v preglednici 37. Pretoke skozi sistem smo regulirali v območju $0,200\text{--}0,210\text{ L s}^{-1}$, da so ustrezali številu prehodov (*NOP*) pri reakcijskih časih *t*, tako pri poskusih z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/O_3 in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, kot le-teh, sklopljenih s hibridno HK.

Preglednica 37: Karakteristike hibridne hidrodinamične kavitacije pri poskusih z mikroonesnažili.

Table 37: Characteristics of the hybrid hydrodynamic cavitation at experiments with micropollutants.

Generator HK	Število odprtin <i>n</i> (l)	<i>Q</i> (L s ⁻¹)	<i>v</i> (m s ⁻¹)	<i>C_v</i> (l)	<i>C_v'</i> (l)	<i>t</i> (min)	<i>NOP</i> (l)
Zaslonka	8	0,200–0,210	41,1–43,2	0,11–0,12	0,19–0,21	20	3
						40	6
						60	9

Pri eksperimentih z mikroonesnažili smo ozon pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in UV/O_3 AOP in le-teh, sklopljenih s hibridno HK, uvajali v zanki A (slika 23), moč črpalke pa označili s *P_A* (kW). Pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP smo, zaradi primerljivosti eksperimentalnih pogojev, vodo prav tako krožili skozi zanko A, čeprav ozona nismo dozirali, vendar smo zaradi večje prostornine vzorcev (*V* = 83 L) ohranili razmerje moči na prostornino vode, kot je bilo uporabljeno pri tovrstnih poskusih pri razbarvanju vzorcev z barvilom metilen modro (*V* = 50 L). Skupno moč sistema pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in le-tej, sklopljenih s hibridno HK, smo v preglednici 38 označili z *P_{H2O2/UV}* (kW). Električno moč za proizvodnjo ozona s pretokom *Q_G* = 30 NL h⁻¹ in različnih koncentracijah *c_{GI}* (g Nm⁻³), *P_{O3}* (kW), je navedena v preglednici 38. Pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP ter le-tej, sklopljeni s hibridno HK, smo skupno moč sistema označili s *P_{H2O2/O3}* (kW). Pri uporabi UV/O_3 AOP in le-tej, sklopljeni s hibridno HK, smo skupno moč sistema označili z *P_{O3/UV}* (kW).

Preglednica 38: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov z mikroonesnažili.

Table 38: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with micropollutants.

Generator HK	Število odprtin <i>n</i> (l)	<i>P_A</i> (kW)	<i>P_B</i> (kW)	<i>P_{UV}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi UV <i>P_{H2O2/UV}</i> (kW)	<i>c_{GI}</i> (g Nm ⁻³)	<i>P_{O3}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi <i>P_{H2O2/O3}</i> (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi <i>P_{O3/UV}</i> (kW)
Brez hibridne HK	/	0,45	0,50	0,23	1,18	24,6	0,10	1,05	1,28
						47,4	0,12	1,07	1,30
						98,7	0,16	1,11	1,34
Zaslonka	8	0,45	0,68	0,23	1,36	24,6	0,10	1,23	1,46
						47,4	0,12	1,25	1,48
						98,7	0,16	1,29	1,52

5.4.4. Poskusi s sintetično bazensko vodo

Pri poskusih s sintetično bazensko vodo smo preučevali učinke $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP ter le-te sklopljene s hibridno HK, kjer smo uporabili vse generatorje HK. Prostornine vzorcev so znašale $V = 83 \text{ L}$. Temperature vzorcev so v vseh primerih znašale $18\text{--}24 \text{ }^\circ\text{C}$. V preglednici 39 so navedene vrednosti parametrov vzorcev pred začetkom poskusov.

Preglednica 39: Parametri vzorcev pred začetkom poskusov s sintetično bazensko vodo.

Table 39: Parameters of the samples before the start of the experiments with synthetic swimming-pool water.

Onesnažilo	Parameter za oceno učinkovitosti postopka	DOC pred začetkom poskusov (mg L^{-1})	UVA ₂₅₄ pred začetkom poskusov (cm^{-1})	SUVA ₂₅₄ pred začetkom poskusov (cm^{-1})
Sintetična bazenska voda	DOC, UVA ₂₅₄ , SUVA ₂₅₄	7,3–8,8	0,059–0,060	0,67–0,82

Doze oksidantov, ki smo jih pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}$ AOP uporabili pri poskusih s sintetično bazensko vodo, so navedene v preglednici 40. Masno razmerje med dozami H_2O_2 in O_3 pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP je bilo 1:2 (molsko razmerje 1:2,81). Trajanje poskusov smo razdelili na 3 enakomerna obdobja po 20 min, da so ustrezala 3, 6 in 9 prehodom pri uporabi hibridne HK.

Preglednica 40: Doze oksidantov pri poskusih s sintetično bazensko vodo.

Table 40: Oxidants' dosages at experiments with synthetic swimming-pool water.

Postopek	Trajanje poskusa (min)	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	Doza dovedenega O_3 (mg L^{-1})
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	20	1	2
	40	3	6
	60	7	14

Karakteristike uporabljenih generatorjev hibridne HK pri poskusih s sintetično bazensko vodo so navedene v preglednici 41. Skupni imenovalec poskusov z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in le-teh s hibridno HK je bila doza dovedenega O_3 . Vplive različnih pretokov vzorcev pri uporabi različnih generatorjev HK smo upoštevali tako, da smo koncentracije ozona v plinasti fazi c_{GI} prilagajali tem pretokom.

Preglednica 41: Parametri hibridne hidrodinamične kavitacije pri razbarvanju barvila metilen modro (pri temperaturi vzorca 20 °C).

Table 41: Parameters of hybrid hydrodynamic cavitation during methylene blue decolouration with hybrid hydrodynamic cavitation (parameters at the sample temperature of 20 °C).

Generator HK	Število odprtín n (/)	Q (L s ⁻¹)	v (m s ⁻¹)	C_v (/)	C_v' (/)
Šoba	1	0,170–0,175	34,6–35,7	0,16–0,17	0,65–0,69
Zaslonka	4	0,174–0,178	35,4–36,3	0,16–0,17	0,38–0,40
Zaslonka	8	0,200–0,210	41,1–43,2	0,11–0,12	0,19–0,21
Zaslonka	18	0,245–0,248	46,1–46,7	0,10	0,11

Poraba energije pri poskusih s sintetično bazensko vodo je navedena v preglednici 42. S P_{SP} (kW) smo označili moč pri H₂O₂/O₃ AOP brez hibridne HK, s P_{SP+HC} (kW) pa moč pri souporabi hibridne HC. Pri izračunih je upoštevana različna moč generatorja ozona P_{O_3} (kW) za doseganje različnih koncentracij c_{GI} (g Nm⁻³) v proizvedenem plinu.

Preglednica 42: Poraba električne energije pri izvedbi poskusov s sintetično bazensko vodo.

Table 42: Electrical power consumption of the experimental set-up during experiments with synthetic swimming-pool water.

Generator HK	Število odprtín n (/)	P_A (kW)	P_B (kW)	c_{GI} (g Nm ⁻³)	P_{O_3} (kW)	Skupna moč sistema pri brez hibridne HK P_{SP} (kW)	Skupna moč sistema pri uporabi hibridne HK P_{SP+HC} (kW)
Brez hibridne HK	/	0,45	0,50	24,6	0,10	1,05	/
				47,4	0,12	1,07	
				98,7	0,16	1,11	
Šoba	1	0,45	0,75	20,0	0,10	/	1,30
				41,1	0,11		1,31
				78,9	0,14		1,34
Zaslonka	4	0,45	0,73	20,0	0,10	/	1,28
				41,1	0,11		1,29
				84,6	0,14		1,32
Zaslonka	8	0,45	0,68	24,6	0,10	/	1,23
				47,4	0,12		1,25
				98,7	0,16		1,29
Zaslonka	18	0,45	0,68	29,1	0,11	/	1,24
				61,6	0,13		1,26
				118,4	0,17		1,30

5.5 Merila za vrednotenje učinkovitosti postopkov

Z x smo označili parameter, katerega spreminjanje smo zasledovali tekom poskusov in je lahko:

- Absorpcijski koeficienti A_{610} (cm^{-1}) pri valovni dolžini $\lambda = 610$ nm v primeru razbarvanja raztopine barvila metilen modro;
- Absorpcijski koeficient UVA_{254} (cm^{-1}) pri valovni dolžini $\lambda = 254$ nm v vseh vzorcih;
- Koncentracija posameznih mikroonesnažil ($\mu\text{g L}^{-1}$) – metaldehida, diatrizojske kisline in ioheksola;
- Koncentracija DOC (mg L^{-1}) pri poskusih s huminsko kislino in sintetično bazensko vodo;
- Parameter $SUVA_{254}$ ($\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$) pri poskusih s huminsko kislino in sintetično bazensko vodo;
- Potenciali tvorjenja oz. koncentracije stranskih produktov pri naknadnem kloriranju vzorcev s huminsko kislino in sintetično bazensko vodo – AOX-FP (mg L^{-1}), THM-FP ($\mu\text{g L}^{-1}$) in HAA-FP ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Sprememba parametra x v času t (min) znaša:

$$\Delta x = x_t - x_0 \quad (97)$$

Z x_0 označimo vrednost parametra pred začetkom poskusa.

Delež odstranitve parametra x v primerjavi z začetnim vzorcem, R_x (%), smo izračunali kot:

$$R_x = \left(\frac{x_0 - x_t}{x_0} \right) \cdot 100 \quad (98)$$

Za reakcije ozoniranja in napredne oksidacije je, mehanistično gledano, značilna kinetika II. reda (poglavje 3). Še posebej pri oksidaciji NOM oz. huminske kisline, ki smo jo uporabljali pri eksperimentalnem delu, zaradi mnogoštevilnih vplivov sestave same tarčne snovi in poteka reakcij z uporabljenimi oksidanti, le-te običajno lahko dovolj natančno opišemo že s kinetiko prvega ali psevdo-prvega reda. Pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP (edini v tej raziskavi uporabljeni postopek brez uporabe O_3) je kinetika psevdo-prvega reda pogost pristop k izražanju učinkovitosti reakcij [77, 312–316]. Zaradi medsebojne primerljivosti rezultatov različnih postopkov oksidacije smo tudi v tej raziskavi privzeli, da reakcije obravnavanih onesnažil z uporabljenimi oksidacijskimi postopki dovolj dobro opišemo kot reakcije psevdo-prvega reda:

$$\ln \left(\frac{x_t}{x_0} \right) = -k \cdot t \quad (99)$$

S k (min^{-1}) smo označili konstanto reakcije psevdo-prvega reda.

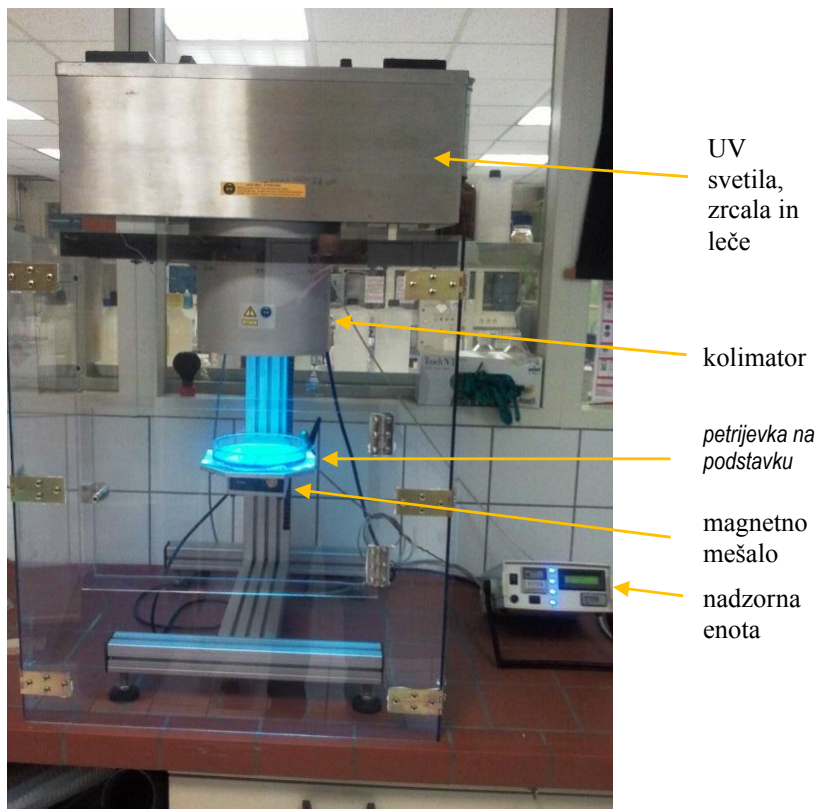
Kot merilo za ovrednotenje energetske učinkovitosti postopkov in oceno optimizacije s hibridno hidrodinamično kavitacijo, smo uporabili parameter E_{EO} (angl. *electrical energy per order*), ki se, predvsem zaradi primerljivosti podatkov, pridobljenih pri različnih eksperimentalnih pogojih, pogosto uporablja pri AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe ter akustični in hidrodinamični kavitaciji [7, 30, 82, 119, 222, 312, 317]. E_{EO} ($kWh\ m^{-3}$) nam predstavlja porabo energije za znižanje vrednosti parametra za 90 % (za 10-krat) oz. za 1 red velikosti:

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log(x_0/x_t)} \quad (100)$$

S P (kW) smo označili moč vseh porabnikov električne energije pri eksperimentu (npr. črpalk, generatorja ozona, UV svetil), V (m^3) pa predstavlja prostornino vzorca.

5.6 Kalibracija fotolitskega UV sistema s CBD dozimetrom

Za kalibracijo fotolitskega UV reaktorja smo uporabili metodo s t.i. CBD (angl. *collimated beam device*) dozimetrom (tip Wedeco CBD 11-1, Nemčija). Naprava je sestavljena tako, da sistem zrcal in leč (kolimator) UV svetlobo usmerja v snop vzporednih žarkov, ki obsevajo petrijevko (slika 44). Uporabljali smo 4 nizkotlačna (monokromatska) UV svetila, ki emitirajo svetlobo pri $\lambda = 254$ nm, enake vrste, kot so bila uporabljena tudi v fotolitskem UV reaktorju na eksperimentalnem sistemu.

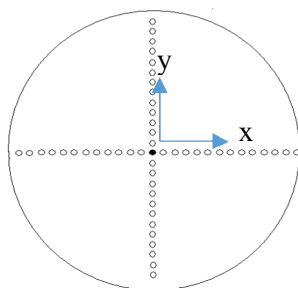


Slika 44: CBD naprava med obsevanjem vzorca z barvilom metilen modro v petrijevki.

Figure 44: CBD apparatus during irradiation of methylene blue sample in Petri dishes.

CBD naprava ima v reži kolimatorja vgrajeno zaslonko, ki preko nastavitve na nadzorni enoti hipno odpre ali zapre dovod svetlobe na petrijevko (slika 44). S tem je možno natančno določiti čas obsevanja. Če poznamo tudi obsevanost (»intenziteto« UV svetlobe) v različnih točkah petrijevke in optične lastnosti vzorca v petrijevki (absorbanco in debelino plasti vzorca), lahko natančno in točno določimo dozo UV svetlobe, ki jo prejme vzorec. Teorijo procesa in standardizacijo metode sta v svojem delu predstavila Bolton in Linden [318]. Metoda s CBD dozimetrom se pogosto uporablja za kalibracijo fotolitskih UV sistemov, tako za potrebe dezinfekcije z UV svetlobo, kot tudi pri AOP na osnovi le-te [77, 319–322].

Sprva smo določili obsevanost. Na podstavek petrijevke (slika 44) smo položili mrežo z rastrom 0,5 x 0,5 cm tako, da se je središče rastra ujemalo s središčem petrijevke in kolimatorja (slika 45). Na točko v središču rastra smo postavili referenčni radiometer – senzor obsevanosti (tip ILT1700). CBD napravo smo vključili in pustili, da so UV svetila dosegla stabilen sevalni tok (10 min). Nato smo zabeležili izmerjeno obsevanost $E_{x,y}$ (W m^{-2}) v središču oz. v vsaki točki x in y v centimetrskem rastru $\{x,y \in \mathbb{Z}; [-8,8]\}$ (slika 45), pri čemer smo upoštevali dimenzijo senzorja in višino podstavka prilagodili tako, da je mesto senzorja ustrezalo ravnini podstavka, ko smo nanj položili petrijevko.



Slika 45: Skica mreže točk, pri merjenju obsevanosti na CBD napravi.

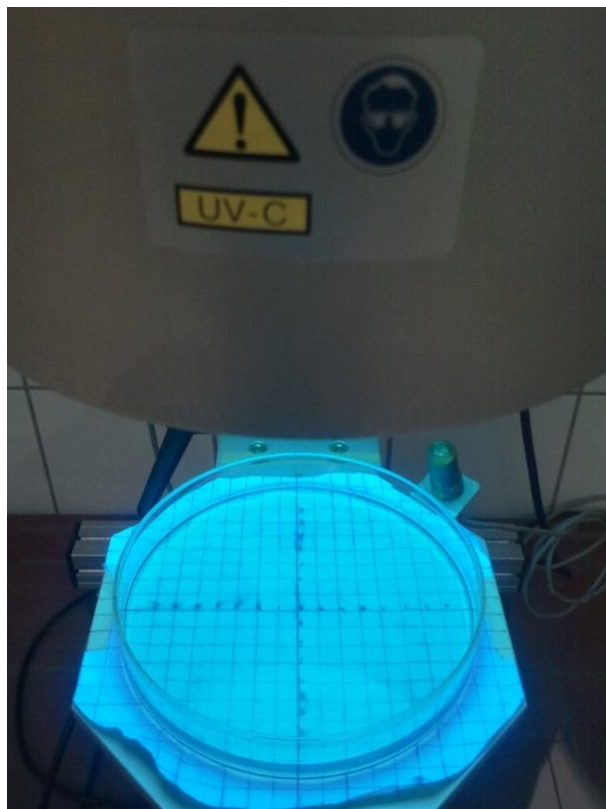
Figure 45: Grid of points for the fluence rate measurements on the CBD apparatus - illustration.

Z interpolacijo pridobljenih meritev lahko za poljuben x in y izračunamo obsevanost $E_{x,y}$ (W m^{-2}) $\{x,y \in \mathbb{R}; [-8,8]\}$ v tej točki ter povprečno obsevanost na ploskvi podstavka E_S (W m^{-2}). Obsevanost se niža z naraščanjem razdalje od središča ploskve (slika 45). Ta vpliv zajamemo s t.i. faktorjem petrijevke P_f (/), ki je definiran kot razmerje povprečne obsevanosti E_S (W m^{-2}) na površini celotne petrijevke z obsevanostjo v središču petrijevke $E_{0,0}$ (W m^{-2}).

Doza UV svetlobe, ki jo prejme vzorec na CBD napravi, D_{CB} (J m^{-2}), je definirana kot [318]:

$$D_{CB} = E_S \cdot P_f \cdot (1 - R) \cdot \frac{H}{(h + H)} \cdot \frac{(1 - 10^{-A_{254} \cdot h})}{A_{254} \cdot h \cdot \ln 10} \cdot t_{CB} \quad (101)$$

Z A_{254} (/) je označena absorbanca pri valovni dolžini $\lambda = 254$ nm in pri dolžini optične poti skozi vzorec 1 cm. Za vrednost odbojnosti (odsevnosti) UV svetlobe R (/) smo privzeli vrednost 0,025. H (cm) predstavlja razdaljo med srednjico UV svetil in podstavkom, h (cm) pa globino vzorca v petrijevki. Čas obsevanja vzorca v petrijevki smo označili s t_{CB} (s).



Slika 46: Petrijevka na podstavku z rastrom 0,5 cm med obsevanjem raztopine metilen modro (brez magneta za mešanje).

Figure 46: Petri dish on the irradiation table with 0,5 cm grid during the treatment of methylene blue sample (without the stirrer magnet).

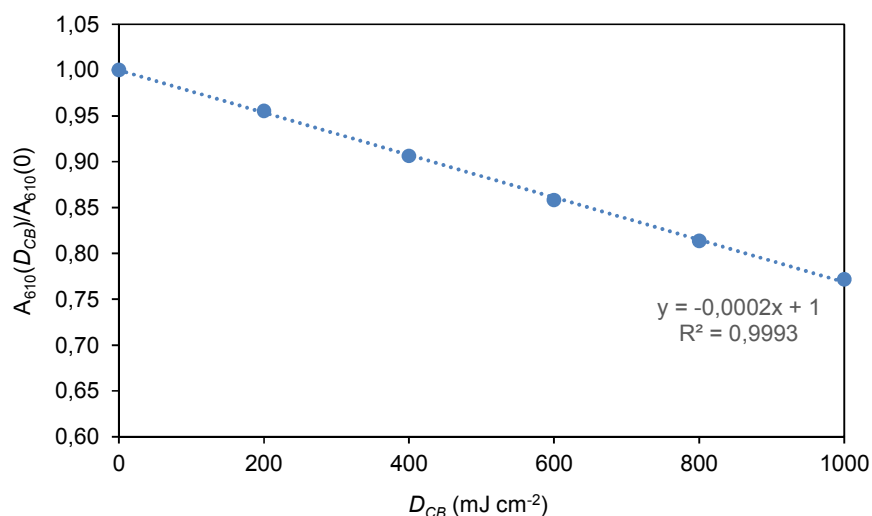
Z uporabo CBD dozimetrije na raztopinah barvila metilen modro in upoštevanjem pristopa s parametrom $R_{HO,UV}$, (poglavji 2.2.2. in 3.4.3. in [77, 216, 323]), je mogoče natančno določiti doze UV svetlobe za razbarvanje tako pripravljenih raztopin s H_2O_2/UV AOP.

Stekleno petrijevko s premerom 150 mm smo položili na stojalo, s središčem le-te točno v središču kolimatorja oz. v točki $x,y = 0,0$. V petrijevko smo natočili vzorec z barvilom metilen modro s prostornino $V_{CB} = 150$ mL, v katerem je bila koncentracija H_2O_2 5 mg L^{-1} . Ta vzorec smo odvzeli iz eksperimentalnega sistema, v katerem smo pripravili raztopino metilen modro, kot je opisano v poglavju 5.2.1. in dozirali H_2O_2 , kot je opisano v poglavju 5.1.4. Povprečna obsevanost E_s je znašala $27,85 \text{ mW cm}^{-2}$, faktor petrijevke P_f pa 0,9589. Absorbanca raztopine metilen modro v petrijevki A_{254} (/) pri valovni dolžini $\lambda = 254 \text{ nm}$ in pri dolžini optične poti skozi vzorec 1 cm je znašala 0,1302. H je znašala 46,0 cm, h pa 0,85 cm.

Pri določeni povprečni obsevanosti E_S , smo potreben čas obsevanja t_{CB} (s) za doseganje poljubne doze D_{CB} (mJ cm⁻²) določili s preureditvijo enačbe (101):

$$t_{CB} = D_{CB} \cdot \frac{1}{E_S \cdot P_f \cdot (1 - R)} \cdot \frac{H}{(h + H)} \cdot \frac{(1 - 10^{-A_{254} \cdot h})}{A_{254} \cdot h \cdot \ln 10} \quad (102)$$

Čas obsevanja smo izračunali za doze 200, 400, 600, 800 in 1.000 mJ cm⁻². Pred obsevanjem petrijevke z vzorcem raztopine metilen modro in koncentracijo H₂O₂ 5 mg L⁻¹, smo izmerili obarvanost raztopine metilen modro pri valovni dolžini $\lambda = 610$ nm, to je absorpcijski koeficient A_{610} (cm⁻¹). Petrijevko smo nato obsevali 89 s, kar je pomenilo, da je raztopina prejela dozo 200 mJ cm⁻², UV svetloba pa je s H₂O₂ povzročila nastanek HO•, ki so reagirali z barvilom metilen modro in vzorec razbarvali. Učinek smo izmerili kot znižanje absorpcijskega koeficienta A_{610} (cm⁻¹). Postopek s CBD dozimetrom smo nadaljevali, dokler nismo določili učinka razbarvanja pri vseh zgoraj navedenih dozah in ga ponovili 4-krat. Z opisanim izvajanjem smo pridobili kalibracijsko krivuljo (slika 47) za razbarvanje barvila metilen modro s H₂O₂/UV napredno oksidacijo.



Slika 47: Kalibracijska krivulja razbarvanja raztopine z barvilom metilen modro s H₂O₂/UV AOP, pridobljena s CBD dozimetrijo (doza H₂O₂ 5 mg L⁻¹); abscisa: doza UV svetlobe; ordinata: relativna vrednost absorpcijskega koeficienta pri valovni dolžini $\lambda = 610$ nm.

Figure 47: Calibration curve for decolourization of methylene blue solution with H₂O₂/UV AOP, obtained with the CBD dosimeter (H₂O₂ dose 5 mg L⁻¹); x-axis: UV dose; y-axis: relative absorption coefficient at a wavelength of 610 nm.

Na eksperimentalnem sistemu z vzorcem raztopine barvila metilen modro s prostornino $V = 50$ L, iz katerega smo odvzeli tudi vzorec, na katerem smo opravili CBD dozimetrijo, smo izvedli H_2O_2 /UV AOP s koncentracijo H_2O_2 5 mg L^{-1} ter opazovali razbarvanje. Vrednosti dobljenih absorpcijskih koeficientov A_{610} pri različnih časih obsevanja t (s) smo primerjali z vrednostmi na kalibracijski krivulji, pridobljeni s CBD dozimetrijo (slika 47). Tako smo lahko natančno določili, kakšen čas obsevanja t pri danih hidravličnih parametrih na eksperimentalnem sistemu je bil potreben, da smo dosegli različne doze dovedene UV svetlobe.

V eksperimentalnem sistemu smo dozo UV svetlobe D_{UV} (mJ cm^{-2}) določali kot produkt povprečne obsevanosti E_0 (W m^{-2}) in časa obsevanja t (s):

$$D_{UV} = E_0 \cdot t \quad (103)$$

Pri nespremenjenih hidravličnih pogojih in konstantni vrednosti obsevanosti, so bile doze v eksperimentalni sistem dovedene UV svetlobe odvisne od časa obsevanja t . To je bil parameter, s katerim smo pri poskusih, katerih rezultati so predstavljeni v poglavju 6, uravnavali doze dovedene UV svetlobe.

6 REZULTATI IN DISKUSIJA

6.1 Razbarvanje vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo

Pred izvedbo poskusov razbarvanja z $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in nadaljnjo sklopitvijo s hibridno HK, smo vzorce z barvilom metilen modro v eksperimentalnem sistemu poskusili razbarvati le z UV svetlobo pri enakih dozah (poglavje 5.4.1.), kot smo jih kasneje uporabili pri napredni oksidaciji. Poskusi so (pričakovano) potrdili, da samostojna UV fotoliza pri dozah do 2.800 mJ cm^{-2} ni učinkovita (vzorci se niso razbarvali). Tudi kombinacija hibridne HK z 20 prehodi in dodatkom H_2O_2 z dozami 10 mg L^{-1} (vendar brez uporabe UV svetlobe) je pokazala zgolj zanemarljivo razbarvanje (le pribl. 2 %). Samostojna uporaba HK v danih pogojih ni povzročila nastanka $\text{HO}\cdot$ v koncentracijah, ki bi razbarvali raztopino z barvilom MB. Za doseganje merljivih učinkov razbarvanja smo torej dejansko potrebovali $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP kot vir $\text{HO}\cdot$.

6.1.1. Doza H_2O_2 5 mg L^{-1}

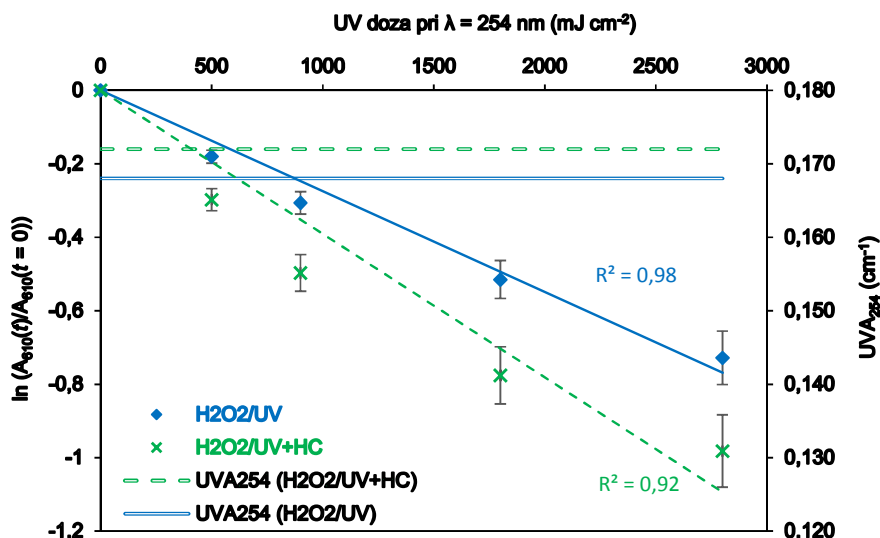
Prva serija poskusov $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP je potekala pri začetnih dozah H_2O_2 5 mg L^{-1} , pri pogojih, navedenih v poglavju 5.4.1. Na sliki 48 je prikazana fotografija različno obarvanih vzorcev pri poskusih. Vpliv različne UV doze na razbarvanje vzorcev je prikazan na sliki 49. Učinkovitost razbarvanja smo uporabili za neposredno primerjavo učinkov $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredne oksidacije in hibridne hidrodinamične kavitacije z uporabo različne geometrije generatorjev le-te. Rezultati $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, sklopljene s hibridno oksidacijo, so podani kot aritmetična sredina rezultatov z vsemi različnimi uporabljenimi generatorji hidrodinamične kavitacije. V preglednici 43 so, poleg učinkovitosti razbarvanja, podani tudi kinetični parametri reakcij (koeficient hitrosti reakcije psevdoprvega reda k , determinacijski koeficient R^2).



Slika 48: Razbarvanje vzorcev z barvilom metilen modro (doza H_2O_2 5 mg L^{-1}); levo – vzorec pred eksperimentom (UV doza 0 mJ cm^{-2}), sredina – vzorec po 15 min reakciji (UV doza 1.000 mJ cm^{-2}), desno – vzorec po 30 min reakciji (UV doza 1.700 mJ cm^{-2}).

Figure 48: Decolouration of the methylene blue samples (H_2O_2 dose 5 mg L^{-1}); left – sample prior to the experiment (UV dose 0 mJ cm^{-2}); middle – sample after 15 min treatment (UV dose $1,000 \text{ mJ cm}^{-2}$); right – sample after 30 min treatment (UV dose $1,700 \text{ mJ cm}^{-2}$).

Pri danih pogojih AOP, je bila učinkovitost razbarvanja odvisna od doze UV svetlobe in je znašala med pribl. 16 % pri UV dozi 500 mJ cm^{-2} in 50 % pri UV dozi 2.800 mJ cm^{-2} (preglednica 43). Uporaba hibridne HK je, primerjalno, razbarvanje vzorcev (zmanjšanje A_{610}) povečala za približno 10–15 % v celotnem območju uporabljenih doz UV svetlobe v primerjavi s samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Relativno visoke vrednosti R^2 (preglednica 43) potrjujejo dobro ujemanje eksperimentalnih rezultatov s pogoji oksidacije pri predpostavki kinetike psevdo-prvega reda.



Slika 49: Kinetika razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo (doza H_2O_2 5 mg L^{-1}).

Figure 49: Methylene blue decolouration kinetics for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP and hybrid hydrodynamic cavitation (H_2O_2 dose 5 mg L^{-1}).

Preglednica 43: Učinkovitost razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo ter kinetični parametri reakcij psevdo-prvega reda (doza H_2O_2 5 mg L^{-1}).

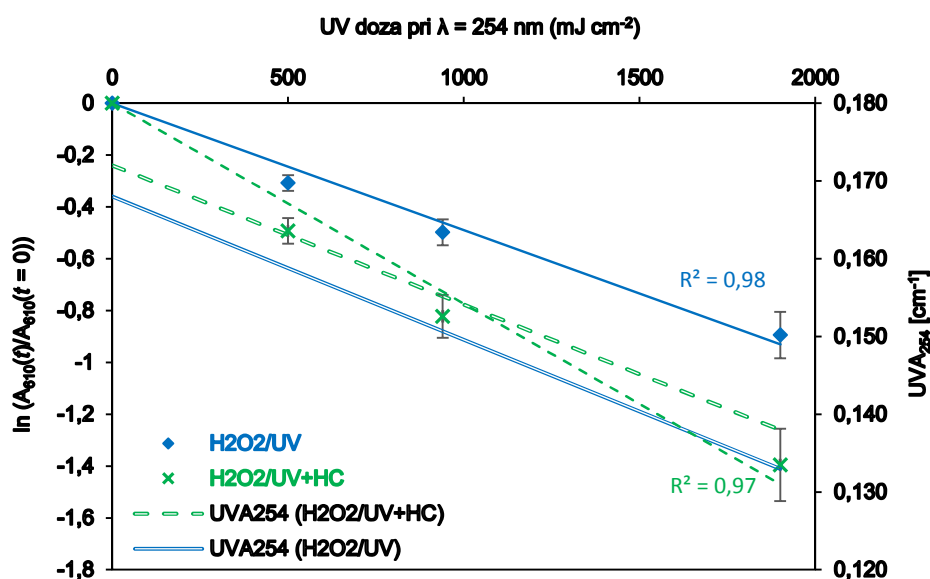
Table 43: Methylene blue decolourisation efficiency for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP and hybrid hydrodynamic cavitation and the parameters of the pseudo-first order reaction kinetics (H_2O_2 dose 5 mg L^{-1}).

Postopek	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	UV doza (mJ cm^{-2})	Razbarvanje pri $\lambda = 610 \text{ nm}$ (%)	UVA_{254} (cm^{-1})	k (10^{-4} , min^{-1})	R^2 (/)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	5	0	/	$0,168 \pm 0,015$	2,75	0,98
		500	$16,5 \pm 2,5$	$0,168 \pm 0,015$		
		900	$26,4 \pm 3,6$	$0,168 \pm 0,015$		
		1.800	$40,3 \pm 5,1$	$0,168 \pm 0,015$		
		2.800	$51,7 \pm 4,2$	$0,168 \pm 0,015$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} + \text{HC}$	5	0	/	$0,172 \pm 0,015$	3,91	0,92
		500	$25,7 \pm 3,1$	$0,172 \pm 0,015$		
		900	$39,0 \pm 5,0$	$0,172 \pm 0,015$		
		1.800	$53,4 \pm 7,4$	$0,172 \pm 0,015$		
		2.800	$62,0 \pm 6,3$	$0,172 \pm 0,015$		

Pri dozi H_2O_2 5 mg L^{-1} je vrednost UVA_{254} ostala enaka začetni (slika 49, preglednica 4F), ne glede na dozo UV svetlobe in stopnjo razbarvanja vzorca (A_{610}) ter ne glede na to ali smo hibridno HK uporabili ali ne. Glede na kemijsko strukturo MB (poglavje 2.2.2.) to pomeni, da je pri oksidaciji prišlo do razgradnje osnovne strukture, ki povzroča značilno modro obarvanost, nastali pa so intermediati, ki so obdržali aromatske funkcionalne skupine (ni znižanja UVA_{254}), mineralizacija pa praktično ni potekla oz. je potekla le v zelo majhni meri.

6.1.2. Doza H_2O_2 10 mg L^{-1}

Pri drugi seriji poskusov z barvilom MB smo uporabili višjo začetno dozo H_2O_2 10 mg L^{-1} . Povečanje doze H_2O_2 s 5 na 10 mg L^{-1} je pri primerljivih dozah UV svetlobe povečalo učinkovitost razbarvanja (znižanje vrednosti A_{610}) za pribl. 10–20 % (slika 50, preglednica 44). Uporaba hibridne HK je razbarvanje dodatno (primerjalno) izboljšala za 10–15 % v celotnem območju uporabljenih doz UV svetlobe v primerjavi s samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP.



Slika 50: Kinetika razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}).

Figure 50: Methylene blue decolouration kinetics for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP and hybrid hydrodynamic cavitation (H_2O_2 dose 10 mg L^{-1}).

Pri dozi H_2O_2 10 mg L^{-1} je bila oksidacija dovolj učinkovita, da je poleg razbarvanja potekala popolnejša razgradnja MB, na kar nakazuje zmanjševanje začetne vrednosti UVA_{254} za pribl. 20 % pri UV dozi 1.900 mJ cm^{-2} . Na samo padanje UVA_{254} uporaba hibridne HK ni imela bistvenega vpliva, saj so vrednosti tega parametra v odvisnosti od UV doze padale enako hitro za samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP ter le-to sklopljeno s hibridno HK, kot je prikazano na sliki 50.

Preglednica 44: Učinkovitost razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo ter kinetični parametri reakcij psevdo-prvega reda (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}).

Table 44: Methylene blue decolouration efficiency for H_2O_2 /UV AOP and hybrid hydrodynamic cavitation with the parameters of the pseudo-first order reaction kinetics (H_2O_2 dose 10 mg L^{-1}).

Postopek	Doza H_2O_2 (mg L^{-1})	UV doza (mJ cm^{-2})	Razbarvanje pri $\lambda = 610 \text{ nm}$ (%)	UVA_{254} (cm^{-1})	k (10^{-4} , min^{-1})	R^2 (/)
H_2O_2 /UV	10	0	/	$0,168 \pm 0,015$	4,89	0,98
		500	$26,5 \pm 2,9$	$0,157 \pm 0,012$		
		900	$39,2 \pm 4,1$	$0,148 \pm 0,011$		
		1.900	$59,1 \pm 3,9$	$0,133 \pm 0,013$		
H_2O_2 /UV + HC	10	0	/	$0,172 \pm 0,015$	7,74	0,97
		500	$38,8 \pm 4,8$	$0,162 \pm 0,012$		
		900	$55,8 \pm 5,3$	$0,151 \pm 0,009$		
		1.900	$74,8 \pm 4,8$	$0,138 \pm 0,010$		

Rezultati poskusov so pokazali, da je uporaba hibridne HK izboljšala (pospešila) razbarvanje (znižanje A_{610}) vzorcev z barvilom metilen modro. To sočasno pomeni, da je možno enake učinke čiščenja dosegati pri manjših dozah uporabljenih oksidantov kot s samostojno uporabo H_2O_2 /UV AOP. Vplivov H_2O_2 /UV AOP in hibridne HK na nastanek značilni intermediatov pri oksidaciji MB [324, 325] pod navedenimi pogoji oksidacije sicer nismo posebej spremljali. Prav tako nismo zasledovali stopnje mineralizacije MB s parametri kot so npr. TOC/DOC ali KPK, saj smo poskuse z MB izbrali zaradi možnosti kalibracije fotolitskega sistema (poglavji 2.2.2. in 5.6). Za doseganje večje stopnje znižanja UVA_{254} (pri sočasnem razbarvanju) in mineralizacije, bi morali uporabiti višje doze H_2O_2 .

6.1.3. Vplivi geometrije generatorjev hidrodinamične kavitacije na izboljšanje razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP

Predvsem, ko je HK uporabljena kot glavni oz. samostojni mehanizem oksidacije (poglavji 4.2 in 4.3), lahko geometrija generatorjev le-te bistveno vpliva na učinkovitost odstranjevanja tarčnih snovi. Pri uporabi hibridne HK v povezavi z AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, kjer so slednje pretežen vir $\text{HO}^\bullet$, so vplivi geometrije generatorjev HK manjši, čeprav ne nezanemarljivi.

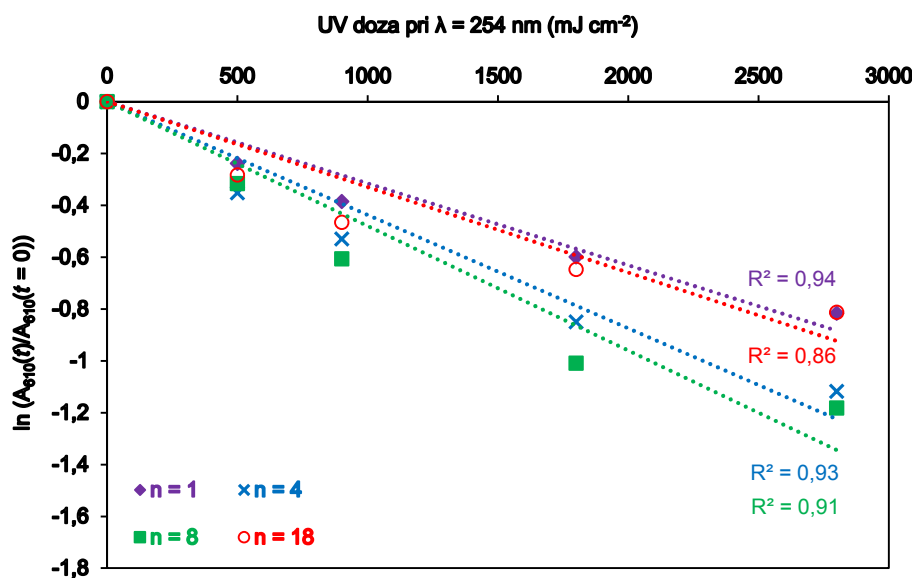
V preglednici 45 ter na slikah 51 in 51 so podani učinki razbarvanja (zmanjšanje A_{610}) vzorcev s hibridno HK z različnimi geometrijami generatorjev le-te. Ugotovitve dokaj dobro sovpadajo z vrednostmi teoretičnih parametrov (α_0 , β_0 , δ , C_v') predstavljenimi v poglavju 4.2.2. in karakteristikami uporabljenih generatorjev HK, podanimi v poglavjih 5.1.6. ter 5.4.1.

Razlike med posameznimi generatorji HK pri učinkovitosti razbarvanja vzorcev niso bile zelo izrazite ter so znašale 8,5–18,5 % pri dozah H_2O_2 5 mg L^{-1} ter pribl. 12–13 % pri dozah H_2O_2 10 mg L^{-1} (preglednica 45, slike 51 in 52).

Preglednica 45: Primerjava učinkovitosti razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in različnimi generatorji hibridne hidrodinamične kavitacije; podčrtani so najvišji učinki pri posameznih dozah H_2O_2 in UV svetlobe.

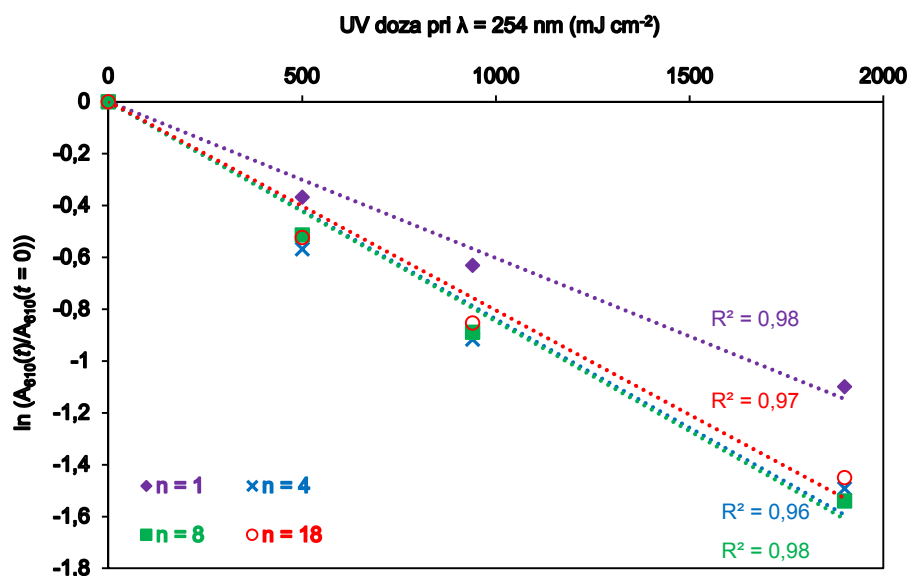
Table 45: Comparison of the methylene blue decolouration by H_2O_2 /UV AOPs, coupled with the hybrid hydrodynamic cavitation with different geometries of the HC generators; maximum efficiencies at given H_2O_2 and UV doses are underlined.

Doza H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	UV doza (mJ cm ⁻²)	Zmanjšanje A ₆₁₀ (%)				Min. zmanjšanje A ₆₁₀ (%)	Maks. zmanjšanje A ₆₁₀ (%)	Razlika (%)
		Generator HK						
		n = 1	n = 4	n = 8	n = 18			
5	500	21,2	<u>29,7</u>	27,1	24,7	21,2	29,7	8,5
	900	32,0	41,1	<u>45,5</u>	37,3	32,0	45,5	13,5
	1.800	45,0	57,2	<u>63,6</u>	47,7	45,0	63,6	18,5
	2.800	55,8	67,3	<u>69,3</u>	55,6	55,6	69,3	13,7
10	500	30,8	<u>43,3</u>	40,2	40,7	30,8	43,3	12,6
	900	46,8	<u>60,0</u>	58,9	57,4	46,8	60,0	13,2
	1.900	66,7	77,5	<u>78,6</u>	76,5	66,7	78,6	11,9



Slika 51: Vpliv geometrije generatorjev hibridne hidrodinamične kavitacije na kinetiko razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV napredno oksidacijo (doza H_2O_2 5 mg L^{-1}); n – število odprtin pri uporabljenih generatorjih hidrodinamične kavitacije.

Figure 51: Effects of different geometries of the hydrodynamic cavitation generators on methylene blue solution decolouration with H_2O_2 /UV advanced oxidation (H_2O_2 dose 5 mg L^{-1}); n – number of orifices of the applied hydrodynamic cavitation generator.



Slika 52: Vpliv geometrije generatorjev hibridne hidrodinamične kavitacije na kinetiko razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV napredno oksidacijo (doza H_2O_2 10 mg L^{-1}); n – število odprtin pri uporabljenih generatorjih hidrodinamične kavitacije.

Figure 52: Effects of different geometries of the hydrodynamic cavitation generators on methylene blue solution decolouration with H_2O_2 /UV advanced oxidation (H_2O_2 dose 10 mg L^{-1}); n – number of orifices of the applied hydrodynamic cavitation generator.

Pri relativno nizkih dozah UV svetlobe (do pribl. 900 mJ cm^{-2}) so bili učinki razbarvanja pri vseh uporabljenih generatorjih HK medsebojno primerljivi oz. so se le malo razlikovali, ne glede na dozo H_2O_2 (preglednica 45, slike 51 in 52). Večje razlike med učinkovitostjo razbarvanja s posameznimi generatorji HK so se ustvarjale pri UV dozah, večjih od 900 mJ cm^{-2} .

Šoba kot generator HK je najmanj pripomogla k izboljšanju razbarvanja, ne glede na dozo H_2O_2 (slike 51 in 52), hkrati pa je imela med vsemi najmanj ugodno razmerje parametrov α_0 (1,6 mm^{-1}) in β_0 (0,063) ter najvišjo vrednost C_v' (0,65–0,69), vendar pri vrednosti $\delta = 0$ (poglavje 5.1.6., teoretično najbolj ugodna vrednost med vsemi uporabljenimi generatorji HK).

Zaslonka z 18 odprtinami je imela med vsemi uporabljenimi generatorji HK najvišjo vrednost parametra α_0 (6,2) ter najnižjo vrednost C_v' (0,11), vrednost δ pa je znašala 0,34 pri $\beta_0 = 0,053$; ta parameter je bil v primeru zaslonk s 4 in 8 odprtinami 0,043. Še posebej pri dozah H_2O_2 5 mg L^{-1} , se zaslonka z 18 odprtinami ni izkazala kot najbolj optimalen generator HK (slika 51), njena učinkovitost je bila praktično enaka učinkovitosti šobe. Pri dozah H_2O_2 10 mg L^{-1} je bil učinek zaslonke z 18 odprtinami na razbarvanje praktično enak kot učinek zaslonk s 4 in 8 odprtinami.

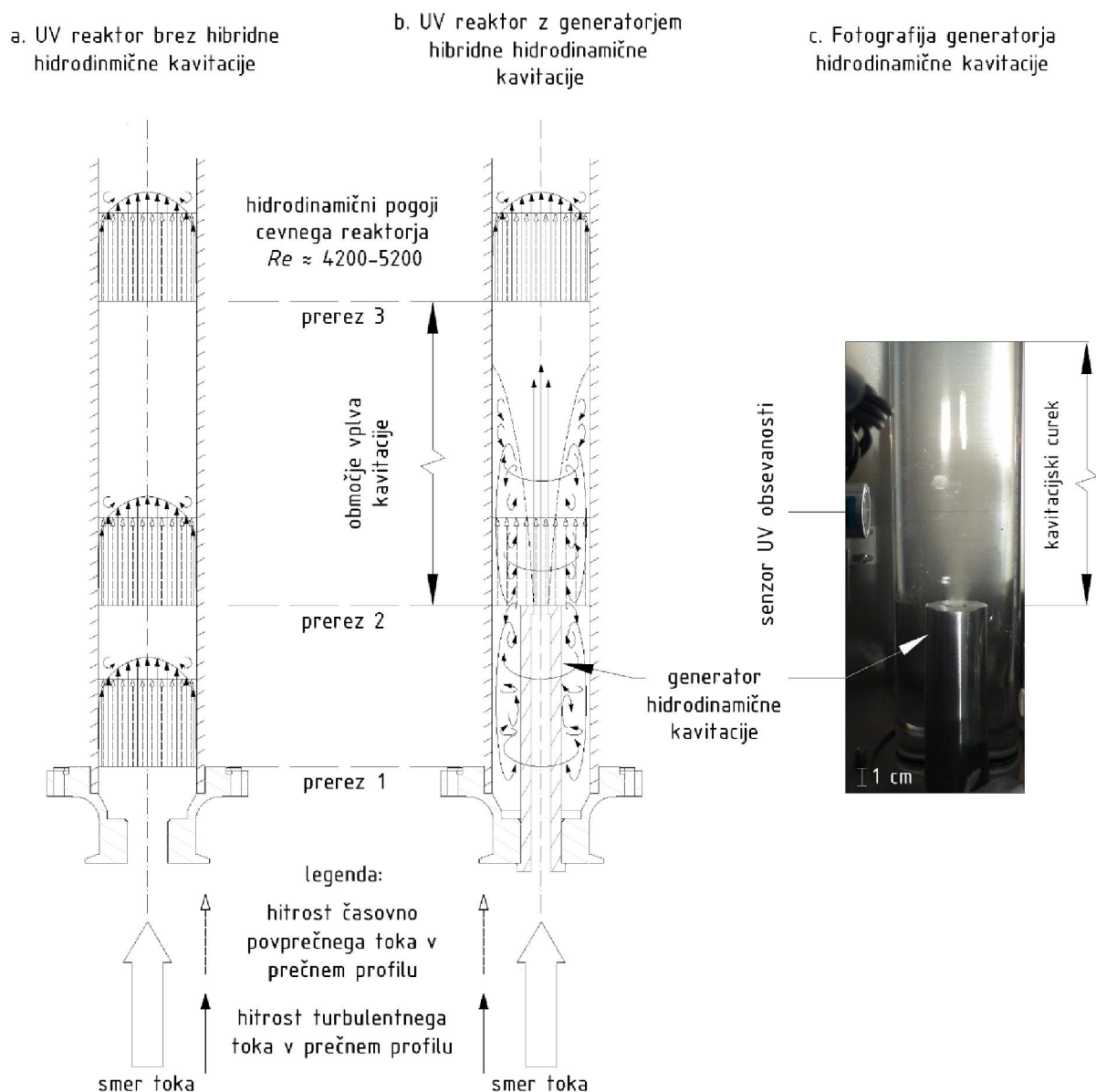
Zaslonki s 4 in 8 odprtini sta celokupno izkazali največje učinke na razbarvanje pri obeh dozah H_2O_2 (5 in 10 mg L^{-1}). Zaslonka z 8 odprtini je za doseganje enakih učinkov razbarvanja porabljala pribl. 7 % manj el. energije za pogon črpalke v zanki B kot zaslonka s 4 odprtini (poglavje 5.4.1.), zato smo privzeli, da je pri danih eksperimentalnih pogojih predstavljala generator HK z najbolj optimalnimi karakteristikami. To opažanje podkrepijo tudi vrednosti teoretičnih parametrov vpliva geometrije generatorjev HK (poglavje 5.1.6.), saj je imela zaslonka z 8 odprtini večjo vrednosti α_0 ($4,4 \text{ mm}^{-1}$ v primerjavi s $3,2 \text{ mm}^{-1}$ za zaslonko s 4 odprtini) pri enaki vrednosti β_0 za obe zaslonki (0,043), nižjo vrednost δ (0,53 v primerjavi s 0,78 za zaslonko s 4 odprtini) ter nižjo vrednost C_v' (0,19–0,21 v primerjavi s 0,38–0,40 za zaslonko s 4 odprtini).

Velja poudariti, da navedeni izsledki veljajo izključno za tukaj predstavljene eksperimentalne pogoje. S tem je predstavljena raziskava potrdila rezultate predhodnih raziskav drugih avtorjev ([40, 235, 257] in poglavja 4.3–4.5), da splošno veljavni zaključki o optimalni geometriji generatorjev HK, ki bi veljali za vzorce različne sestave (različne tarčne spojine in fizikalno-kemijske lastnosti raztopin) ter eksperimentalne pogoje, praktično ne moremo podati, še posebej v primerih, ko HK uporabljamo kot hibridni postopek. Optimalno geometrijo generatorjev hibridne HK v kombinacijah z AOP je torej potrebno določiti v vsakem (eksperimentalnem) sistemu posebej, na rezultate pa poleg tega vplivajo še doze sočasno uporabljenih oksidantov in fizikalno-kemijske lastnosti raztopin ter koncentracije tarčnih onesnažil.

6.1.4. Vpliv hidrodinamične kavitacije na izboljšanje učinka razbarvanja

Prevladujoč mehanizem razbarvanja vzorcev z barvilom MB je bila oksidacija s $\text{HO}\bullet$, kar vemo tudi iz literature (več informacij je podanih v poglavjih 2.2.2., 5.2.1 in 5.6). To smo potrdili s poskusi s samostojno UV fotolizo in HK v kombinaciji s H_2O_2 , ki posamezno praktično nista prispevali k razbarvanju vzorcev. Kljub temu smo pri poskusih s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP uspeli s hibridno HK izboljšati učinke razbarvanja v povprečju za 10 – 15%. Koncentracij nastalih $\text{HO}\bullet$ neposredno nismo mogli meriti, ker pa je bil učinek razbarvanja odvisen od količine le-teh, so bili pri uporabi hibridne HK pogoji v UV reaktorju očitno takšni, da so spodbujali njihov nastanek. HK je vir $\text{HO}\bullet$ (poglavje 4), vendar lahko pri relativno nizkem številu prehodov, ki smo jih uporabili pri poskusih, v primerjavi z učinkom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP le stežka prispeva k znatnemu razbarvanju. Pri nizkem številu prehodov je vpliv hibridne HK precej bolj izražen pri masnem prenosu oksidantov (poglavje 4.4). Izboljšanje razbarvanja zato v pretežnem deležu pripisujemo izboljšanju hidrodinamičnih pogojev v UV reaktorju pri uporabi hibridne HK. Porazdelitev obsevanosti z UV svetlobo v fotolitskih reaktorjih namreč ni idealna in enakomerna (poglavje 5.1.5. in [87, 213, 326]), pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP pa je nastanek $\text{HO}\bullet$ bistveno odvisen od reakcij H_2O_2 z UV svetlobo (poglavje 3.4.3.), pri čemer je potrebno upoštevati relativno zelo nizek ekstinkcijski koeficient H_2O_2 pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($\epsilon_{254, \text{H}_2\text{O}_2} = 19\text{--}20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Nastanek $\text{HO}\bullet$ je tem večji, čim več reakcij med H_2O_2 in fotoni UV svetlobe poteče. Pri dani porazdelitvi obsevanosti znotraj UV reaktorja to pomeni, da morata biti za maksimiranje učinka advekcija in difuzija H_2O_2 čim večji.

Na sliki 53 so, na podlagi opazovanj²² med eksperimenti, ilustrirane tokovne razmere v fotolitskem UV reaktorju brez hibridne HK in ob uporabi hibridne HK.



Slika 53: Ilustracija tokovnih razmer v fotolitskem UV reaktorju: a. pogoji čepastega toka vzdolž celotne dolžinske osi (prerezi 1–3) v primerih, ko hibridna HK ni uporabljena; b. izraziti prečni in protitočni turbulentni vrtinci v prerezi 1 in 2 pri uporabi hibridne HK; c. fotografija fotolitskega reaktorja (odstranjena UV svetila) z vidnim generatorjem HK in kavitacijskim curkom.

Figure 53: Illustration of the flow pattern conditions inside UV photolytic reactor: a. Plug-flow conditions throughout the longitudinal axis of the reactor (Sections 1–3); b. Severe radial and counter-current turbulence in Sections 1 and 2 during the hybrid HC application; c. Photo of the photolytic UV reactor (with the UV lamps removed) and a visible HC generator with a cavitation water jet.

²² Tokovne razmere v fotolitskem UV reaktorju v pogojih z ali brez hibridne HK je možno simulirati s kompleksnimi hidravličnimi modeli na osnovah, podanih v poglavju 4.1. Ilustracija na sliki 53 služi zgolj kot opis pojavov med eksperimenti in pojasnjuje pridobljene rezultate.

Za razumevanje spreminjanja tokovne slike pri uporabi hibridne HK, smo opravili dodaten poskus, pri katerem smo v vzorec vode gorvodno od HK dovajali presežne količine zraka, da smo raztopino prenasitili z le-tem. Pri kavitaciji je v fotolitskem reaktorju tlak padel na vrednost povrnitvenega tlaka (106,3 kPa), kar je povzročilo nastanek mehurčkov zraka v kapljevini, v kateri smo lahko opazovali gibanje teh mehurčkov, ki so osnova za ilustracijo, prikazano na sliki 53b. Na sliki 54 je prikazana fotografija območja generatorja HK v fotolitskem UV reaktorju pri dovajanju presežnih količin zraka v vodo med kavitacijo. Mehurčki, vidni v območju generatorja HK (svetle lise v predelu valjastega vstavka kovinsko sive barve), ponazarjajo gibanje le-teh v izrazito turbulentnih pogojih toka v prečni in protitočni smeri glede na dolžinsko os fotolitskega UV reaktorja.



Slika 54: Fotografija območja generatorja HK v fotolitskem UV reaktorju pri dovajanju presežnih količin zraka v vodo med kavitacijo. Mehurčki, vidni v območju generatorja HK, ponazarjajo gibanje le-teh v izrazito turbulentnih pogojih toka v prečni in protitočni smeri glede na dolžinsko os fotolitskega UV reaktorja.

Figure 54: Photo of the HC generator proximity during excessive feed of air into the water during cavitation. Bubbles visible around the HC generator area represent intensively turbulent radial and counter-current motion thereof, with respect to the longitudinal axis of the photolytic UV reactor.

V primeru toka skozi fotolitski UV reaktor brez uporabe hibridne HK (slika 53a.), so povprečne hitrosti toka znašale 0,68–0,72 m s⁻¹, *Re* pa so se gibala v območju 4200–5200 preko celotne dolžinske osi reaktorja. V vseh prerezih 1–3 lahko privzamemo konstantne hidravlične pogoje.

V primeru uporabe hibridne HK (slika 53b.), so se hidravlični pogoji v fotolitskem UV reaktorju močno spremenili. Skozi prerez 1 vzorec ni tekkel, saj je bil na tem mestu vgrajen generator HK. V prerezu 2 (na mestu zožitve) so povprečne hitrosti toka dosegale pribl. 35–45 m s⁻¹ (poglavje 5.4.1., preglednica 29) z *Re* reda velikosti 10⁵. Ne glede na ta vpliv, je neto pretok skozi fotolitski reaktor v vseh primerih ostal konstanten (kontinuitetna enačba, poglavje 4.1), kar pomeni ohranitev povprečnih hitrosti toka skozi prereza 2 in 3 (gledano s stališča fotolitskega UV reaktorja). Takšen tok je v fotolitskem UV reaktorju povzročil močno turbulenco v prečni in protitočni smeri (vse do prereza 1). Vpliv kavitacije je pri toku vode vzdolž dolžinske osi reaktorja pojema ter se do prereza 3 povrnil v razmere čepastega toka (povprečne hitrosti 0,68–0,72 m s⁻¹, *Re* 4200–5200). V prerezu 3 ter do iztoka iz fotolitskega UV reaktorja lahko privzamemo tokovno sliko, značilno za tok brez uporabe hibridne HK (slika 53a.). Največji vpliv je uporaba HK torej povzročala med prerezoma 1 in 3 (slika 53b.).

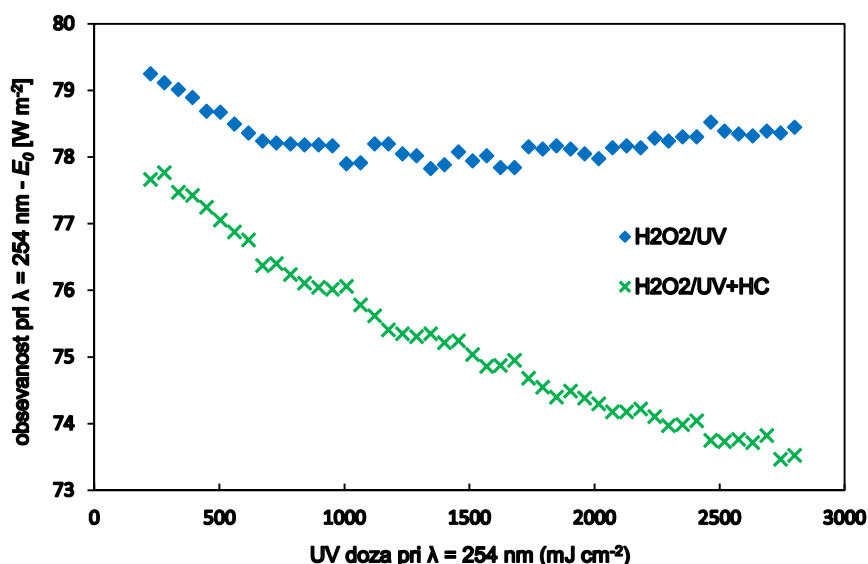
Tokovne razmere pri uporabi hibridne HK bi lahko na obsevanost vzorcev z prisotnim H₂O₂ vplivale na dva načina:

- (i) Kavitacijski curek bi povzročil dodaten lom, odboj in sipanje UV svetlobe, zaradi katere bi se obsevanost zmanjšala, posledično pa bi se zmanjšalo število fotolitskih reakcij UV svetlobe s H₂O₂ (slabši snovni prenos) in količina nastalih HO•, zaradi katerih bi bil učinek razbarvanja slabši, kar bi pričakovali predvsem pri vzorcih z relativno nizkim absorpcijskim koeficientom pri $\lambda = 254$ nm (npr. $UVA_{254} < 0,050$ cm⁻¹);
- (ii) Snovni prenos H₂O₂ bi se izboljšal, naraslo bi število fotolitskih reakcij UV svetlobe s H₂O₂ in količina nastalih HO•, zaradi katerih bi bil učinek razbarvanja boljši. Hkrati upoštevamo, da pogoji kavitacije spodbujajo nastanek hidroksilnih in peroksilnih radikalov ter povečujejo afiniteto do nastanka H₂O₂ oz. izboljšujejo učinke le-tega v raztopinah, kjer je že prisoten (poglavja 4.3–4.5). Takšen učinek bi še posebej pričakovali pri vzorcih z relativno visokim absorpcijskim koeficientom pri $\lambda = 254$ nm, ki so bili značilni za poskuse z barvilom MB (UVA_{254} v območju od $0,133 \pm 0,013$ cm⁻¹ do $0,172 \pm 0,015$ cm⁻¹).

Izboljšani učinki razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro pri uporabi hibridne HK vodijo do zaključka, da je pri eksperimentih prevladal vpliv pod točko (ii), torej je prišlo do izboljšanega snovnega prenosa H₂O₂.

Zgornje navedbe lahko podkrepimo tudi z rezultati odčitkov UV senzorja, ki je meril količino UV svetlobe, ki se v vzorcih ni porabila, hkrati pa je bil nameščen med prereza 2 in 3 (slika 53b.) ter je na ta način zajel vplive, ki jih je v fotolitskem UV reaktorju povzročila hibridna HK.

Na sliki 55 so prikazani odčitki UV senzorja pri poskusih razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK (povprečje vseh poskusov) pri dozah H_2O_2 5 mg L^{-1} ter $\text{UVA}_{254} = 0,168 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 55: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK; doza H_2O_2 5 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0,168 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$.

Figure 55: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for methylene blue decolouration experiments with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOPs and hybrid HC; H_2O_2 dose 5 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0.168 \pm 0.015 \text{ cm}^{-1}$.

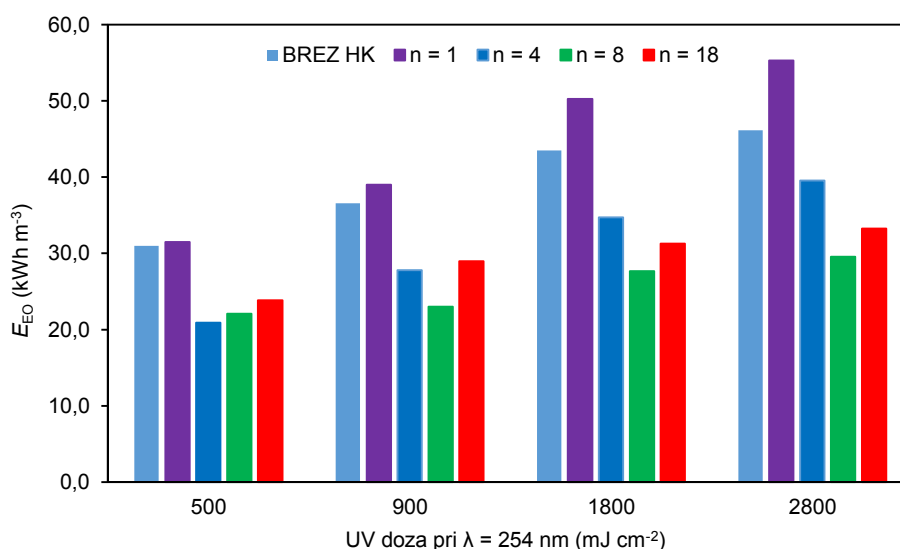
V povezavi s teorijo fotolitskih procesov ([30, 213, 318, 326] ter poglavji 3.4.3. in 5.6), pri vzorcih z enako absorbanco UV svetlobe oz. enakimi vrednostmi UVA_{254} , nižja izmerjena vrednost obsevanosti na UV senzorju (kot je bil vgrajen v sistemu eksperimentalnega reaktorja, poglavje 5.1.5.) pomeni, da je vzorec (raztopina) absorbiral več fotonov UV svetlobe. Po drugi strani večja izmerjena obsevanost na UV senzorju pomeni, da se je v vzorcu absorbiralo manj fotonov UV svetlobe. V primeru uporabe hibridne HK (slika 55), nižje vrednosti izmerjene obsevanosti pomenijo, da je lahko več fotonov UV svetlobe reagiralo s H_2O_2 , s tem povzročilo nastanek več $\text{HO}^\bullet$, kar se je odrazilo v izboljšanjem razbarvanju vzorcev. Razlike v merjenih vrednostih obsevanosti reda velikosti 5–10% (slika 55) so bile zadostne, da se je pri uporabi hibridne HK razbarvanje izboljšalo za pribl. 15 %, kot je prikazano v poglavjih 6.1.1. in 6.1.2.

Na podlagi izvedenih poskusov smo pokazali, da je z uporabo hibridne hidrodinamične kavitacije možno izboljšati (optimizirati) učinke razbarvanja raztopin z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo.

6.1.5. *Specifična poraba električne energije pri razbarvanju vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo*

Enega izmed pomembnih vidikov optimizacije naprednih oksidacijskih postopkov predstavlja možnost zmanjšanja porabe energije za doseganje določenih učinkov čiščenja. Z uporabo hibridne HK smo uspeli izboljšati učinek razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro (poglavji 6.1.1. in 6.1.2.) s H_2O_2 /UV AOP, ob sočasnem merjenju porabe električne energije pa smo lahko izračunali parameter E_{EO} (enačba (100)), torej specifično porabo el. energije za doseganje 90 % razbarvanja.

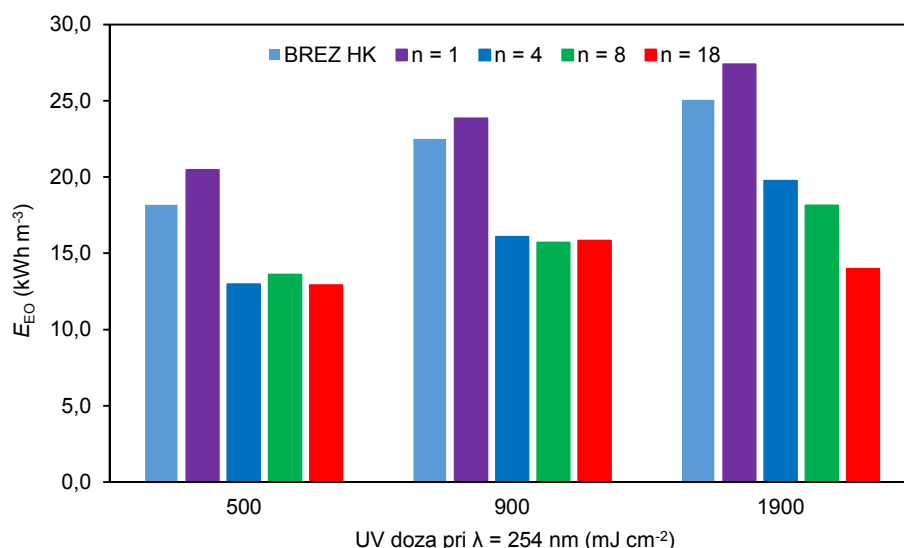
Na sliki 56 so predstavljeni rezultati E_{EO} pri različnih dozah UV svetlobe ter dozah H_2O_2 5 mg L⁻¹ za H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK z različnimi geometrijami generatorjev le-te pri povprečnem razbarvanju (zmanjšanju A_{610}). V odvisnosti od doze UV svetlobe, so se vrednosti parametra E_{EO} za samostojno H_2O_2 /UV AOP v povprečju gibale med 31,0 kWh m⁻³ (pri UV dozi 500 mJ cm⁻²) in 46,2 kWh m⁻³ (pri UV dozi 2.800 mJ cm⁻²). Povprečno so bile za vse uporabljene geometrije generatorjev hibridne HK vrednosti E_{EO} nižje za 17 % (pri UV dozi 2.800 mJ cm⁻²) do 26 % (pri UV dozi 500 mJ cm⁻²). Gledano posamezno, je bila šoba (n = 1) najmanj energetske učinkovita in je celo presegala E_{EO} samostojne H_2O_2 /UV AOP. Zaslonke z različnim številom odprtin (n = 4, 8 in 18) so bile tozadevno bolj učinkovite in v vseh primerih znižale specifično porabo el. energije. Hibridna HK je lahko, na podlagi pridobljenih rezultatov, pri dozi H_2O_2 5 mg L⁻¹ najmanj primerljivo učinkovita kot samostojna H_2O_2 /UV AOP, izbira (bolj) optimalne geometrije generatorjev HK pa lahko učinkovitost bistveno poveča.



Slika 56: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje obarvanosti vzorcev z barvilom metilen modro za 90 % s H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK z različno geometrijo generatorjev le-te pri dozi H_2O_2 5 mg L⁻¹ in različnih dozah UV svetlobe.

Figure 56: Electrical energy per order (E_{EO}) of decolouration of samples containing methylene blue dye with H_2O_2 /UV AOPs and hybrid HC, using different HC generator geometries, under different UV doses and H_2O_2 dose 5 mg L⁻¹.

S povečanjem doze H_2O_2 na 10 mg L^{-1} se je povečala učinkovitost razbarvanja vzorcev z barvilom MB (poglavje 6.1.2.), hkrati pa so se znižale specifične porabe el. energije (slika 57), kar je razumljivo, saj bila je kombinacija H_2O_2 in UV svetlobe glavni mehanizem tvorjenja $\text{HO}\cdot$, pri izračunu E_{EO} pa H_2O_2 ni upoštevan. V odvisnosti od doze UV svetlobe, so se vrednosti parametra E_{EO} za samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP v povprečju gibale med $18,5 \text{ kWh m}^{-3}$ (pri UV dozi 500 mJ cm^{-2}) in $25,1 \text{ kWh m}^{-3}$ (pri UV dozi 1.900 mJ cm^{-2}). Povprečno so bile za vse uporabljene geometrije generatorjev hibridne HK vrednosti ter v celotnem območju UV doz E_{EO} nižje za 21–26 %. Šoba se je ponovno izkazala kot najmanj učinkovit posamezni generator hibridne HK s celo nekoliko večjimi vrednostmi E_{EO} , kot samostojna $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Zaslonke z različnim številom odprtín ($n = 4, 8$ in 18) so vrednosti E_{EO} pri uporabi hibridne HK znižale tudi za red velikosti pribl. 40 % v primerjavi s samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP.



Slika 57: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje obarvanosti vzorcev z barvilom metilen modro za 90 % s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK z različno geometrijo generatorjev le-te pri dozi H_2O_2 5 mg L^{-1} in različnih dozah UV svetlobe.

Figure 57: Electrical energy per order (E_{EO}) of decolouration of samples containing methylene blue dye with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOPs and hybrid HC, using different HC generator geometries, under different UV doses and H_2O_2 dose 10 mg L^{-1} .

Predstavljeni rezultati ponovno potrjujejo, da lahko geometrija generatorjev (hibridne) HK bistveno vpliva na učinkovitost oksidacijskih postopkov, kar vključuje tako odstranjevanje tarčnih onesnažil kot tudi energetsko učinkovitost oz. specifično porabo el. energije (E_{EO}). Že majhne razlike v geometrijskih karakteristikah generatorjev HK (poglavje 5.1.6.) in konfiguracijah poskusov (poglavje 5.4.1.) lahko povzročijo znatne razlike pri učinkovitosti postopkov, zato je tem vidikom uporabe (hibridne) HK smiselno nameniti precejšnjo pozornost ter med možnimi različicami vedno poskusiti uporabiti optimalno oz. jo v posameznem sistemu empirično in iterativno določiti.

6.1.6. *Povzetek poskusov razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP in hibridno hidrodinamično kavitacijo*

Razbarvanje vzorcev z barvilom metilen modro s H_2O_2 /UV AOP je v največji meri odvisno od doz H_2O_2 in UV svetlobe, obarvanosti vzorca (koncentracije barvila) ter absorbance vzorca oz. absorpcijskega koeficienta pri $\lambda = 254$ nm (UVA_{254}).

Z uporabo hibridne hidrodinamične kavitacije je učinek razbarvanja možno izboljšati. V primeru obeh doz H_2O_2 (5 in 10 mg L⁻¹) so bile najugodnejše specifične porabe el. energije (sliki 56 in 57) dosežene pri dozah UV svetlobe do 900 mJ cm⁻², pri reakcijskih časih, krajših od 20 min in pri številu prehodov skozi generatorje hibridne HK manjšem od 4. Našteto potrjuje možnost učinkovite uporabe hibridne HK pri pogojih z relativno zelo nizkim številom prehodov. Pri takšnem načinu uporabe HK se mehanizem izboljšanja učinkovitosti postopka izraža v izboljšanem snovnem prenosu H_2O_2 znotraj fotolitskega UV reaktorja oz. izboljšanju izpostavljenost H_2O_2 fotonom UV svetlobe v neenakomerno porazdeljenem polju obsevanosti, kar se odraža v povečanih količinah $HO\cdot$ in posredno izboljša učinke razbarvanja. Učinek je toliko bolj izrazit, kolikor večja je absorbanca vzorca pri $\lambda = 254$ nm oz. kolikor večji je absorpcijski koeficient UVA_{254} .

Za celokupno učinkovitost uporabe hibridne HK v kombinaciji s H_2O_2 /UV AOP je zelo pomembna geometrija generatorjev le-te. Pri eksperimentalnem delu smo najboljše celokupne učinke (odstranjevanje obarvanosti in E_{EO}) dosegli z zaslonko z 8 odprtini (n = 8). Zaslonka s 4 odprtini (n = 4) pri tem ni bistveno zaostajala, nekoliko slabše (vendar še vedno primerljive) učinke pa smo dosegli z uporabo zaslonke z 18 odprtini (n = 18). Šoba (n = 1) kot generator hibridne HK je v primerjavi s samostojno H_2O_2 /UV AOP izboljšala učinek razbarvanja, vendar pri nekoliko slabši specifični porabi el. energije (višje vrednosti E_{EO} , to je specifične porabe el. energije za doseganje 90 % razbarvanja). Pri optimizaciji karakteristik generatorjev HK so geometrijski parametri α_0 , β_0 in δ ter C_v' lahko dober (vendar ne edini) pokazatelj vpliva le-teh na učinkovitost postopkov tudi pri nizkem številu prehodov. Optimalna geometrija generatorjev HK je takšna, ki pri enakem učinku na odstranjevanje tarčnega onesnažila oz. v konkretnem primeru pri razbarvanju, izkazuje najboljše hidravlične karakteristike oz. povzroča najmanjše tlačne (energijske) izgube, ki se posledično izrazijo v izboljšanih vrednostih parametra E_{EO} .

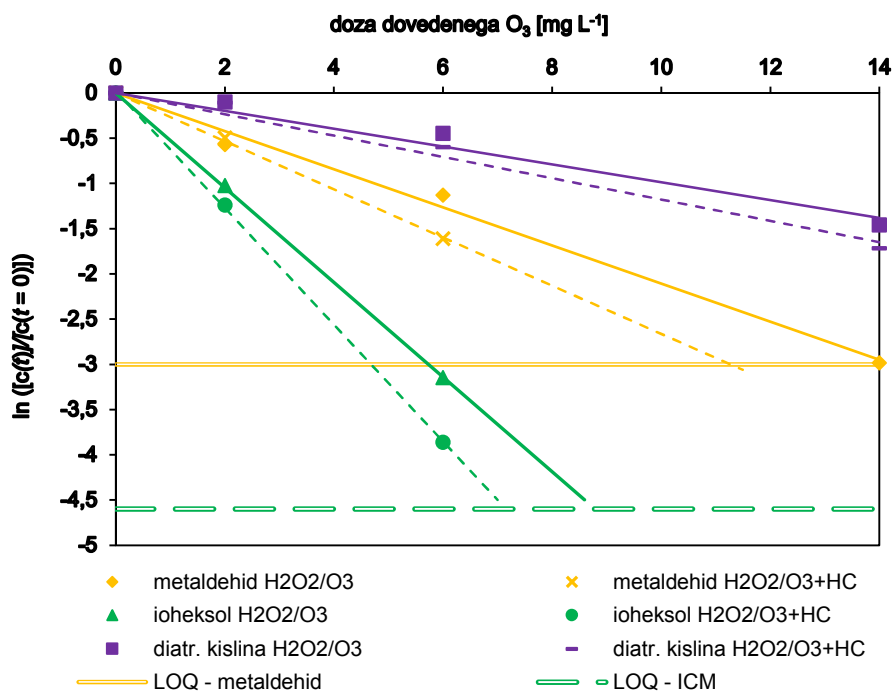
Rezultati razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro in specifične porabe el. energije (E_{EO}) so pokazali, da je z uporabo hibridne HK možno optimizirati H_2O_2 /UV napredno oksidacijo za razbarvanje raztopin z barvilom metilen modro tudi pri relativno nizkih dozah H_2O_2 . Hkrati sta izboljšana tako učinek čiščenja kot specifična poraba el. energije, s čemer smo potrdili osnovno hipotezo disertacije. Velja poudariti, da je možna še nadaljnja optimizacija pogojev delovanja hibridne HK (poglavje 5.1, s poudarkom na geometrijo generatorjev HK in porabo energije za proženje kavitacijskih pojavov), ki bi učinkovitost še izboljšala, kar predstavlja dodaten potencial za nadaljnje raziskave in razvoj.

6.2 Odstranjevanje izbranih mikroonesnažil s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV ter $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo

6.2.1. Odstranjevanje mikroonesnažil z samostojnimi AOP

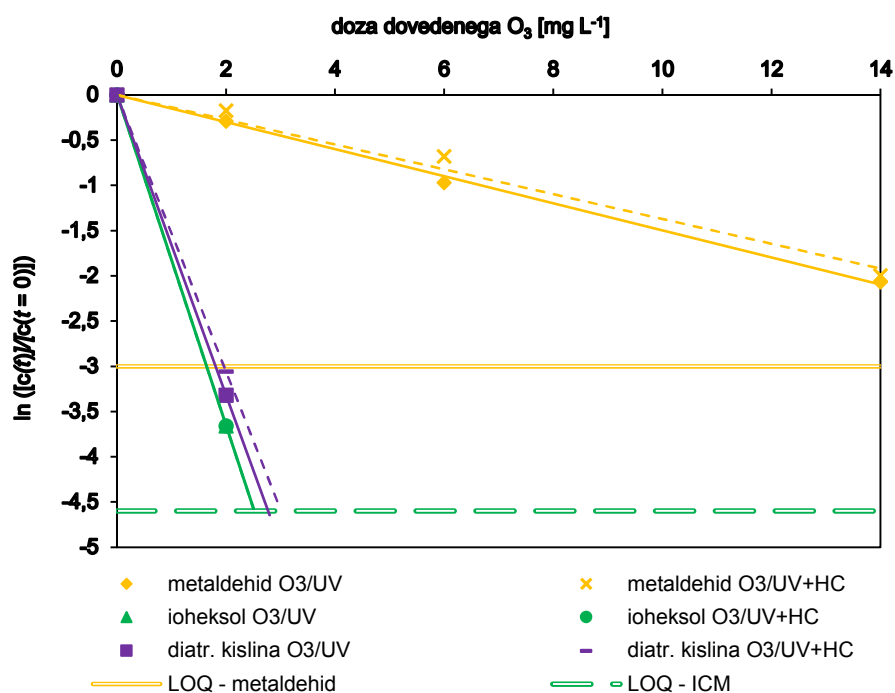
V vzorce, ki so vsebovali mikroonesnažila, nismo dodajali drugih snovi, ki bi absorbirale UV svetlobo pri $\lambda = 254 \text{ nm}$, le-ta pa so bila prisotna v zelo nizkih koncentracijah ($8,2\text{--}11,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Doze O_3 in H_2O_2 so bile zato za približno 3 rede velikosti večje, kot koncentracije tarčnih onesnažil (mg L^{-1}). V fotolitskih postopkih so zato poskusi z mikroonesnažili predstavljal najbolj ugodne pogoje z najmanjšimi absorpcijskimi koeficienti ($\text{UVA}_{254} = 0,017 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$). Reaktivnost mikroonesnažil na mehanizme posameznih uporabljenih AOP je bila različna, v splošnem pa smo z uporabo vseh, odvisno od doz O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, lahko dosegali preko 90 % zmanjšanje koncentracij oz. odstranili onesnažila pod meje detekcije (LOQ) uporabljenih analiznih metod (poglavje 5.3.3.). To velja predvsem za pri poskusih uporabljeni kontrastni sredstvi za rentgenska obsevanja, diatrizojsko kislino in ioheksol (ICM, poglavje 5.4.3.), ki se dobro odstranjujeta že s samostojno UV fotolizo, zato sta bila postopka AOP z UV svetlobo bolj učinkovita, kot AOP z O_3 .

Na slikah 58 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridna HK), 59 (O_3/UV in hibridna HK) ter 60 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridna HK) so prikazani rezultati odstranjevanja izbranih mikroonesnažil s posameznimi postopki.



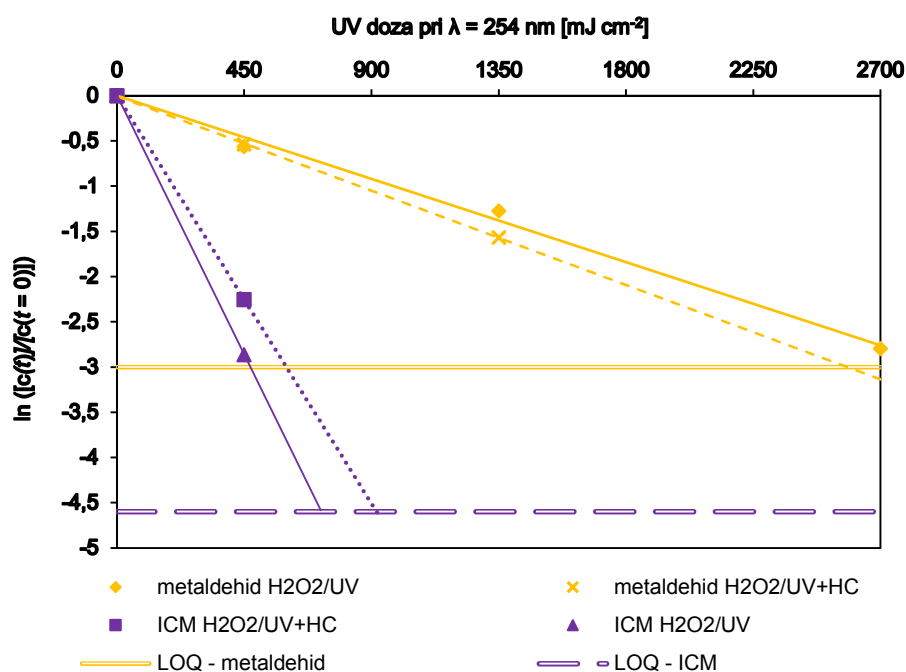
Slika 58: Odstranjevanje mikroonesnažil s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HK.

Figure 58: Micropollutants removal by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP and hybrid HC.



Slika 59: Odstranjevanje mikroonesnažil s O_3/UV AOP in hibridno HK.

Figure 59: Micropollutants removal by O_3/UV AOP and hybrid HC.



Slika 60: Odstranjevanje mikroonesnažil s H_2O_2/UV AOP in hibridno HK, doza H_2O_2 $10\ mg\ L^{-1}$.

Figure 60: Micropollutants removal by H_2O_2/UV AOP and hybrid HC, H_2O_2 dose $10\ mg\ L^{-1}$.

V danih eksperimentalnih pogojih sta se kontrastni sredstvi za rentgenska obsevanja, diatrizojska kislina in ioheksol, najbolj učinkovito odstranjevali z O_3/UV in H_2O_2/UV AOP (sliki 59 in 60), torej z obema metodama, kjer je uporabljena UV svetloba. Rezultati so posledica relativno visokega ekstinkcijskega koeficienta teh dveh snovi pri $\lambda = 254$ nm (poglavji 2.2.3. in 2.2.4.), kar pomeni, da se hitro razgrajujeta že samo v prisotnosti UV svetlobe, z direktno UV fotolizo. To potrjujejo rezultati odstranjevanja teh dveh mikroonesnažil s H_2O_2/O_3 AOP (slika 58), postopku brez uporabe UV svetlobe, kjer so učinki odstranjevanja le-teh najmanjši pri vseh konfiguracijah poskusov ter v primeru diatrizojske kisline celo slabši, kot v primeru metaldehida, ki je bil pri AOP z UV svetlobo najbolj obstojen (sliki 59 in 60). Glavni mehanizem oksidacije slednjega poteka s $HO\bullet$ (poglavje 2.2.5.), zato pri kombinacijah z UV svetlobo, v nasprotju z ICM, dodatnega učinka direktne UV fotolize ni bilo. Najbolj učinkovito se je metaldehid odstranjeval s H_2O_2/O_3 AOP (slika 58).

6.2.2. Vplivi hibridne HK na učinkovitost odstranjevanja izbranih mikroonesnažil

V preglednici 46 so navedeni učinki odstranjevanja izbranih mikroonesnažil s samostojnimi H_2O_2/O_3 , O_3/UV in UV/H_2O_2 AOP ter le-temi, sklopljenimi s hibridno HK, pri kateri smo kot generatorje le-te uporabljali zgolj zaslonke z 8 odprtini (n = 8), saj smo v predhodnih poskusih z barvilom metilen modro (poglavje 6.1) privzeli, da so bile njihove karakteristike optimalne v danih eksperimentalnih pogojih.

Preglednica 46: Zmanjšanje koncentracij izbranih mikroonesnažil (začetne koncentracije posameznih snovi v vzorcih 8,2–11,0 $\mu g L^{-1}$) pri uporabi AOP in hibridne HK.

Table 46: Removal efficiency of the selected micropollutants (initial concentrations 8.2–11.0 $\mu g L^{-1}$) by AOP and hybrid HC.

Postopek AOP	Doza O_3 ($mg L^{-1}$)	Doza H_2O_2 ($mg L^{-1}$)	UV doza ($mJ cm^{-2}$)	Zmanjšanje koncentracije (%)					
				Diatrizojska kislina		Ioheksol		Metaldehid	
				AOP	AOP+ HC	AOP	AOP+ HC	AOP	AOP+ HC
H_2O_2/O_3	2	1		9	10	64	71	43	39,0
	6	2	/	36	45	95	98	68	80,0
	14	4		77	82	opomba ²³	opomba ²³	95	opomba ²³
H_2O_2/UV		10	450	94	92	94	90	43	42
	/	10	1.300	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	72,0	79
		10	2.700	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	93,9	opomba ²³
O_3/UV	2		450	96	95	97	96	25	16
	6	/	1.300	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	62	49
	14		2.700	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	opomba ²³	87	86

²³ Zmanjšanje koncentracije pod mejo detekcije (LOQ) uporabljenih analiznih metod, navedenih v poglavju 5.3.3.

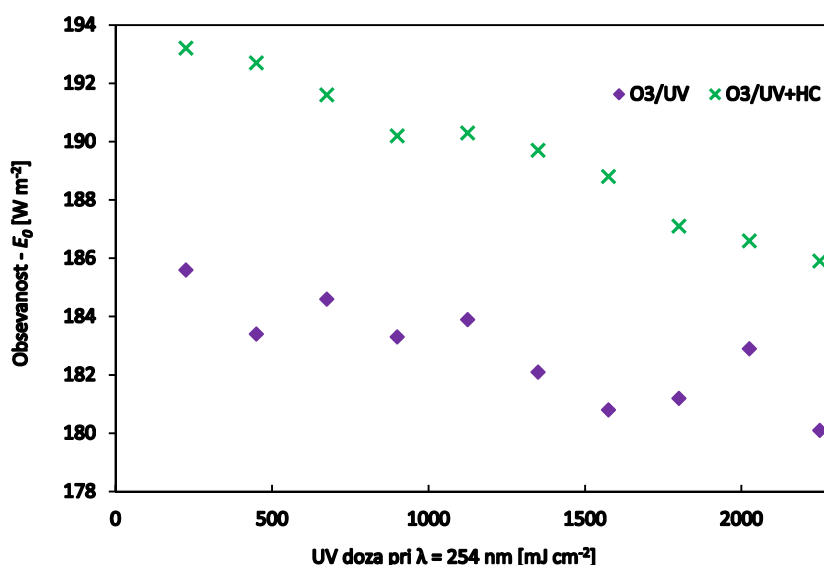
Na učinkovitost odstranjevanja (zmanjšanje koncentracij) mikroonesnažil je imela hibridna HK le zelo majhen oz. zanemarljiv vpliv, kar pripisujemo relativno zelo nizkim koncentracijam tarčnih onesnažil v vzorcih brez prisotnosti drugih snovi, ki bi zavirale njihovo oksidacijo s samostojno AOP ter relativno zelo veliki dozam oksidantov oz. UV svetlobe.

Samostojna napredna oksidacija oz. oksidacija s $\text{HO}\cdot$ in fotolitski učinki UV svetlobe (v primerih, kjer je bil ta postopek uporabljen), pri zagotovljenem visokem masnem prenosu oksidantov tudi brez uporabe hibridne HK, so bili prevladujoč mehanizem odstranjevanja mikroonesnažil, ki so potekali neodvisno od vplivov hibridne HK. Nekoliko večji vpliv je le-ta imela le na odstranjevanje metaldehida (slike 58–60 ter preglednica 46), ki je bil med vsemi najbolj obstojno mikroonesnažilo, ne glede na vrsto uporabljenega postopka AOP. Zelo majhne razlike so reda velikosti natančnosti in točnosti uporabljenih analitskih metod ter ponovljivosti eksperimentov, kar vodi do sklepa, da hibridna HK ni značilno pripomogla k zmanjšanju koncentracij mikroonesnažil pri danih eksperimentalnih pogojih. Ponovno velja poudariti, da v vzorcih niso bila prisotna druga tarčna onesnažila oz. snovi, ki bi ovirale samostojne AOP.

6.2.3. *Vplivi hibridne hidrodinamične kavitacije na pogoje obsevanosti v fotolitskem UV reaktorju pri odstranjevanju mikroonesnažil*

Pri uporabi fotolitskih AOP, O_3/UV in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, smo analizirali vplive hibridne HK na obsevanost znotraj UV reaktorja. Pri pogojih zelo nizkih absorpcijskih koeficientov UVA_{254} ($0,017 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$) pri poskusih z mikroonesnažili, nam odčitki UV senzorja nakazujejo na direkten vpliv hibridne HK na pogoje obsevanosti znotraj fotolitskega UV reaktorja s praktično zanemarljivim vplivom absorbance vzorca samega. Na sliki 61 so prikazane merjene obsevanosti za O_3/UV AOP, samostojno in v kombinaciji s hibridno AOP.

Količina nastalih $\text{HO}\cdot$ pri O_3/UV AOP je posredno odvisna od števila reakcij O_3 s fotoni UV svetlobe (poglavje 3.4.2.). Le-te so možne le, če je ozon raztopljen, kar pri isti dozi UV svetlobe pomeni, da bo učinek proizvodnje $\text{HO}\cdot$ odvisen od koncentracij rezidualnega raztopljenega ozona. Slednje so tem večje, čim večji je sistemski tlak (poglavji 3.2.4. in 3.2.5.). Pri uporabi hibridne HK je tlak v vplivnem območju kavitacije (slike 22, 23 in 53) zelo blizu atmosferskim pogojem (s pulzacijami tudi v podtlačno območje, poglavje 4.1) in dolvodno doseže povrnitveni tlak. V fotolitskem UV reaktorju zato v takšnih primerih manj fotonov UV svetlobe reagira z O_3 , kar se odrazi v manjših količinah nastalih $\text{HO}\cdot$, več preostale UV svetlobe pa lahko reagira v direktnih fotolitskih reakcijah ali pa doseže UV senzor izven toka vzorcev – odčitki UV senzorja so v teh primerih višji (slika 61).

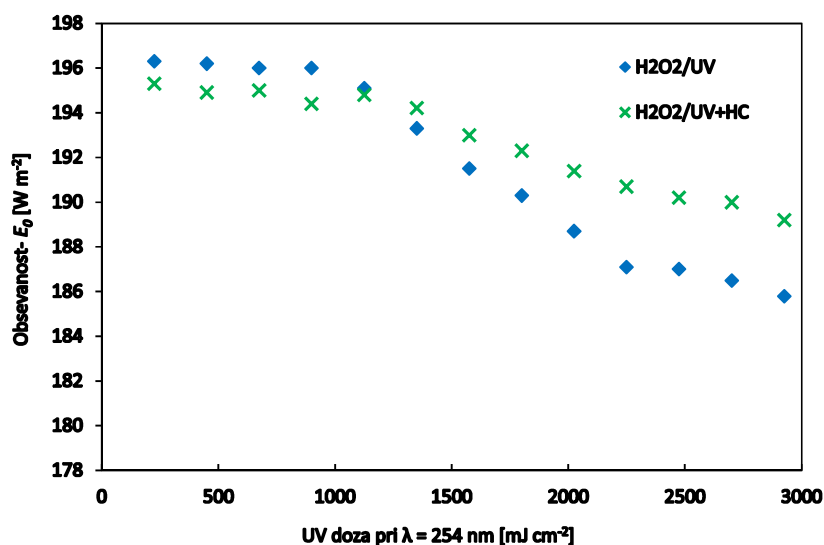


Slika 61: Merjena obsevanost z UV svetlobo pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ za poskuse z mikroonesnažili pri O₃/UV AOP in sklopitvi s hibridno HK (doza O₃ 2 mg L⁻¹).

Figure 61: Measured UV fluence rates at $\lambda = 254 \text{ nm}$ for oxidation of micropollutants by O₃/UV AOP and hybrid HC (O₃ dose 2 mg L⁻¹).

V primerih samostojne O₃/UV AOP je bil tlak v fotolitskem UV reaktorju praktično konstanten in je znašal 4 bar. Posledično je bilo v obsevani prostornini reaktorja več raztopljenega rezidualnega O₃, količina nastalih HO• pa večja, kar posredno izboljša učinek odstranjevanja tarčnih onesnažil. Odčitki UV senzorja so bili pri samostojni O₃/UV AOP zato nižji (slika 61). Razlog tiči tudi v dejstvu, da je bil zelo učinkovit snovni prenos ozona zagotovljen že pred obsevanjem z UV svetlobo. Razlika v primerjavi z meritvami obsevanosti pri uporabi hibridne HK so sicer reda velikosti 5–10 %, vendar navedena razlika zadostuje za merljivo zmanjšanje učinka na odstranjevanje tarčnih snovi, ki je sicer bolj izrazito v primeru, ko so v vzorcih večje koncentracije tarčnih onesnažil in je absorbanca vzorca pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ večja, kot je to npr. pri napredni oksidaciji huminske kisline (rezultati predstavljeni v poglavju 6.3).

Pri poskusih odstranjevanja mikroonesnažil z H₂O₂/UV AOP so, v primerjavi z istim postopkom za odstranjevanje obarvanosti vzorcev z barvilom metilen modro (slika 55, poglavje 6.1.4.), izmerjene UV obsevanosti bistveno večje (slika 62). Koncentracije mikroonesnažil in absorbance pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ so bile relativno zelo nizke, kar pojasnjuje višje merjene UV obsevanosti, saj je več fotonov UV svetlobe lahko prehajalo vzorec. Na mehanizem nastanka HO• pri H₂O₂/UV AOP tlak vode nima vpliva (poglavje 3.4.1.), precej bolj bistven pa je snovni prenos H₂O₂, kot pojasnjujemo v poglavju 6.1.4. Našteto pojasnjuje, zakaj pri izmerjenih obsevanostih za H₂O₂/UV AOP in hibridno HK (slika 62), razlik praktično ni.



Slika 62: Merjena obsevanost z UV svetlobo pri $\lambda = 254 \text{ nm}$ za poskuse z mikroonesnažili pri H₂O₂/UV AOP in sklopitvi s hibridno HK (doza H₂O₂ 10 mg L⁻¹).

Figure 62: Measured UV fluence rates at $\lambda = 254 \text{ nm}$ for oxidation of micropollutants by H₂O₂/UV AOP and hybrid HC (H₂O₂ dose 2 mg L⁻¹).

6.2.4. Specifična poraba električne energije za odstranjevanje mikroonesnažil

V preglednici 47 so navedene specifične porabe energije za doseganje 90 % odstranitve izbranih mikroonesnažil z AOP in hibridno HK pri relativno nizkih dozah oksidantov. Najbolj učinkovito sta se odstranjevali obe kontrastni sredstvi, diatrizojska kislina in ioheksol (ICM), in sicer s H₂O₂/UV AOP. Primerljivi rezultati odstranjevanja ICM so bili doseženi z O₃/UV AOP. K temu pripomore dejstvo, da je v primerih diatrizojske kisline in ioheksola k znižanju koncentracij teh dveh snovi prispevala že sama direktna UV fotoliza in ne izključno oksidacija s HO•, na kar nakazujejo tudi slabši rezultati specifične porabe el. energije v primeru H₂O₂/O₃ AOP, torej pri postopku brez uporabe UV svetlobe.

Preglednica 47: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje koncentracij izbranih mikroonesnažil za 90 % z AOP in hibridno HK pri izbranih dozah O₃, H₂O₂ in UV svetlobe.

Table 47: Electrical energy per order (E_{EO}) for removal of micropollutants by AOPs and hybrid HC at chosen O₃, H₂O₂ and UV doses.

Postopek AOP	Doza O ₃ (mg L ⁻¹)	Doza H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	UV doza (mJ cm ⁻²)	E_{EO} (kWh m ⁻³)					
				Diatrizojska kislina		Ioheksol		Metaldehid	
				AOP	AOP+ HC	AOP	AOP+ HC	AOP	AOP+ HC
H ₂ O ₂ /O ₃	2	1	/	103,2	110,7	9,9	9,5	18,0	24,3
H ₂ O ₂ /UV	/	10	450	2,4	4,0	2,4	4,2	12,5	17,4
O ₃ /UV	2	/	450	3,7	4,6	3,4	4,2	24,0	53,7

Slabše odstranjevanje diatrizojske kisline s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP, izraženo kot relativno zelo visoka specifična poraba el. energije (preglednica 47), je posledica relativno visoke nereaktivnosti tega ICM z O_3 , kot je navedeno v poglavju 2.2.4. S poskusi smo potrdili, da je za odstranjevanje diatrizojske kisline in ioheksola tudi s stališča specifične porabe el. energije uporaba $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP v pogojih z nizkimi UVA_{254} najbolj učinkovita izmed vseh uporabljenih metod odstranjevanja.

Tudi v primeru metaldehida se je pri danih eksperimentalnih pogojih kot energetsko najbolj učinkovita izkazala $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ napredna oksidacija. Odstranjevanje metaldehida s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3/UV AOP je bilo med uporabljenimi AOP relativno najmanj učinkovito. Predvsem zaradi zelo nizke absorbance UV svetlobe, so bili učinki $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ lahko tolikšni, da se je le-ta postopek izkazal kot relativno najbolj uspešen s stališča specifične porabe el. energije.

S stališča specifične porabe el. energije, uporaba hibridne HK pri poskusih z mikroonesnažili pod danimi eksperimentalnimi pogoji v nobenem primeru ni prispevala k povečanju učinkovitosti procesa. Potencialno bi bilo to morda mogoče doseči v primeru metaldehida ob predpostavki bolj optimalnih pogojev generiranja hibridne HK ali v primeru vzorcev z (veliko) višjimi vrednostmi UVA_{254} .

6.3 Odstranjevanje huminske kisline z ozoniranjem ter H_2O_2/O_3 , O_3/UV in H_2O_2/UV napredno oksidacijo ter hibridno hidrodinamično kavitacijo

Kriterij za spremljanje odstranjevanja huminske kisline je bila koncentracija raztopljenega organskega ogljika – DOC. Huminska kislina zaradi svojih lastnosti (poglavje 2.1.3.) za mineralizacijo (znižanje koncentracij DOC) potrebuje relativno zelo visoke doze ozona oz. $HO\bullet$ (poglavje 3). Pri dozah oksidantov in eksperimentalnih pogojih, kot smo jih uporabili v tej raziskavi (poglavje 5.4.2.) je bolj izražen efekt pretvorb visokomolekularnih, hidrofobnih frakcij huminske kisline v bolj nizkomolekularne, hidrofilne frakcije.

V preglednici 48 so navedene povprečne vrednosti zmanjšanja koncentracij DOC z ozoniranjem ter H_2O_2/O_3 , O_3/UV in H_2O_2/UV AOP ter hibridno HK. Gledano v celoti, je bila najbolj učinkovita O_3/UV AOP z bistveno »prednostjo« pri nizkih dozah O_3 in UV svetlobe kar lahko pripišemo kombinaciji oksidacije s $HO\bullet$, direktnih reakcij z ozonom in direktne UV fotolize v pogojih takoj po pričetku oksidacije, ko so vzorci vsebovali visokomolekularne in bolj reaktivne frakcije HA, v takšnih pogojih pa tudi mineralizacija poteka hitreje, dokler je v vzorcih prisotno več reaktivnih spojin. Tudi sicer je takšen potek oksidacije (mineralizacije) značilen za kombinirane procese, pri katerih je več mehanizmov oksidacije, kar se odraža tudi na rezultatih, navedenih v tem poglavju. Pri ozonu npr. potekajo direktne in indirektna reakcije ozona z onesnažili, pri postopkih z UV svetlobo poteka poleg oksidacije s $HO\bullet$ še direktna UV fotoliza, medtem ko npr. pri H_2O_2/O_3 AOP poteka pretežno oksidacija s $HO\bullet$. Slednji postopek AOP je bil pri višjih dozah oksidantov primerljivo učinkovit kot O_3/UV . Med uporabljenimi postopki je bil H_2O_2/UV AOP pri relativno nizkih dozah H_2O_2 in UV svetlobe oz. pri relativno kratkih reakcijskih časih (do 20 min) celo bolj učinkovit kot H_2O_2/O_3 AOP relativno nizkih dozah H_2O_2 in UV svetlobe oz. pri relativno kratkih reakcijskih časih (do 20 min).

Preglednica 48: Povprečno zmanjšanje koncentracij DOC v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino.

Table 48: Average DOC reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples.

Postopek	Povprečno zmanjšanje koncentracij DOC (%)		
	$t = 20 \text{ min}$	$t = 40 \text{ min}$	$t = 60 \text{ min}$
O_3	3,8	15,4	19,2
$O_3 + HC$	8,8	9,1	11,7
H_2O_2/O_3	8,9	26,7	43,6
$H_2O_2/O_3 + HC$	13,5	24,3	40,5
O_3/UV	25,7	35,7	45,7
$O_3/UV + HC$	9,8	11,8	23,5
H_2O_2/UV	15,4	20,0	23,1
$H_2O_2/UV + HC$	23,1	26,2	30,8

Uporaba hibridne HK je ugodno vplivala predvsem na $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, pri katerih v pogojih relativno visokih vrednosti UVA_{254} ($0,060\text{--}0,068\text{ cm}^{-1}$ ob začetku poskusov), HK izboljša snovni prenos H_2O_2 v fotolitskem UV reaktorju in pospeši fotolizo le-tega in nastanek $\text{HO}\bullet$. Vpliv hibridne HK se je pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP izrazil v povprečno 7–12 % izboljšanju mineralizacije DOC, ne glede na dozo H_2O_2 in UV svetlobe. Pri ozoniranju in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP je bil vpliv hibridne HK na izboljšanje mineralizacije DOC zaznaven predvsem pri relativno nizkih dozah oksidantov in UV svetlobe oz. pri reakcijskih časih do 20 min (preglednica 48).

Na zmanjšanje UVA_{254} (preglednica 49) so imeli vsi postopki, ki vključujejo ozon, primerljive učinke, bistveno manjšega pa $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP. Oksidacijske lastnosti ozona in $\text{HO}\bullet$ (vsi postopki z O_3) so v primerjavi s kombinacijo oksidacije s $\text{HO}\bullet$ in direktne UV fotolize pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP lahko bistveno bolj učinkoviti in popolneje mineralizirajo DOC oz. hitreje in bolj temeljito oksidirajo visokomolekularne frakcije z večjim deležem aromatskih spojin v nizkomolekularne frakcije, z večjim deležem alifatskih spojin oz. manjšim deležem aromatskih spojin, kar vodi do znižanih vrednosti UVA_{254} . Glede na rezultate poskusov, uporaba hidrodinamične kavitacije ni bistveno vplivala na vrednosti UVA_{254} pri hibridnih postopkih. Nekoliko bolj so se vrednosti UVA_{254} znižale pri hibridnem ozoniranju in hibridni $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP, v primerih hibridne $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP so bile te vrednosti zelo podobne vrednostim samostojnega postopka. O_3/UV AOP brez uporabe hibridne HK je izkazovala boljše učinke na znižanje UVA_{254} , kar pripisujemo tako večjim koncentracijam $\text{HO}\bullet$ pri takšnem postopku kot sočasnim vplivom direktnega ozoniranja in direktne UV fotolize pri tem postopku.

Preglednica 49: Povprečno zmanjšanje UVA_{254} v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino.

Table 49: Average UVA_{254} reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples.

Postopek	Povprečno zmanjšanje UVA_{254} (%)		
	$t = 20\text{ min}$	$t = 40\text{ min}$	$t = 60\text{ min}$
O_3	40,6	58,3	71,6
$\text{O}_3 + \text{HC}$	42,1	63,9	76,6
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	37,7	60,9	73,7
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 + \text{HC}$	39,2	64,3	77,5
O_3/UV	44,0	70,1	82,6
$\text{O}_3/\text{UV} + \text{HC}$	38,1	64,2	78,0
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	5,4	24,3	44,9
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} + \text{HC}$	7,4	24,3	45,3

V preglednici 50 so navedene v odvisnosti od časa poskusa (doz oksidantov in UV svetlobe) spreminjajoče se vrednosti $SUVA_{254}$. Medtem, ko ozoniranje in na O_3 temelječi AOP (H_2O_2/O_3 in O_3/UV) zelo hitro znižajo vrednosti $SUVA_{254}$, te vrednosti pri H_2O_2/UV AOP najprej celo naraščajo (negativne vrednosti v preglednici 50). Razlog za to so drugačni reakcijski mehanizmi pri nastanku $HO\bullet$ kot prevladujočega oksidanta pri različnih postopkih AOP ter drugačnih mehanizmov in količin direktnih reakcij O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe s huminsko kislino (ali drugimi tarčnimi onesnažili, poglavja 3.2–3.5).

Rezultati parametra $SUVA_{254}$ posredno opisujejo razmerja visokomolekularnih, hidrofobnih frakcij in nizkomolekularnih, hidrofilnih frakcij DOC (poglavje 2.1), ki pri naknadnem kloriranju vzorcev (določevanju potencialov tvorjenja) vplivajo na različne koncentracije stranskih produktov (AOX-FP, THM-FP in HAA-FP).

Preglednica 50: Povprečno zmanjšanje $SUVA_{254}$ v odvisnosti od reakcijskega časa za ozoniranje in različne AOP ter hibridno HK za poskuse s huminsko kislino; negativne vrednosti predstavljajo naraščanje $SUVA_{254}$.

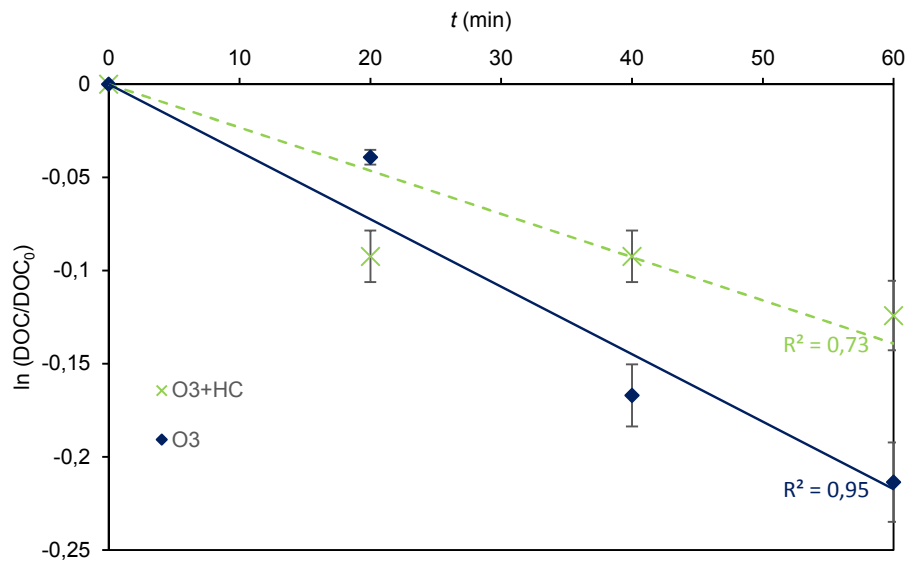
Table 50: Average $SUVA_{254}$ reduction in time for ozonation and different AOPs and hybrid HC for humic acid samples. Negative values designate $SUVA_{254}$ increase.

Postopek	Povprečno zmanjšanje $SUVA_{254}$ (%)		
	$t = 20 \text{ min}$	$t = 40 \text{ min}$	$t = 60 \text{ min}$
O_3	38,2	50,8	64,8
$O_3 + HC$	36,5	60,4	73,5
H_2O_2/O_3	31,6	46,6	53,3
$H_2O_2/O_3 + HC$	29,7	52,8	62,1
O_3/UV	24,7	53,6	67,9
$O_3/UV + HC$	31,3	59,4	71,2
H_2O_2/UV	-11,4	5,4	28,3
$H_2O_2/UV + HC$	-20,4	-2,5	21,0

6.3.1. Odstranjevanje huminske kisline z ozoniranjem in hibridno HK

Na sliki 63 so podani učinki zmanjševanja koncentracij DOC v odvisnosti od reakcijskega časa (doze O_3 , poglavje 5.4.2., preglednica 32) pri ozoniranju in uporabi hibridne HK. Potek koncentracij v odvisnosti od reakcijskega časa (doze O_3) nam pove, da je hibridna HK pri reakcijskih časih do 20 min oz. dozah O_3 do 2 mg L^{-1} , za pribl. 5 % izboljšala odstranjevanje huminske kisline, kar pripisujemo izboljššanemu snovnemu prenosu O_3 pri relativno majhnem razmerju doz le-tega in koncentracij DOC (približno 1:1), nezanemarljiv pa je tudi učinek HK na tvorjenje $HO\bullet$ v prisotnosti O_3 in ostale možne radikalske reakcije pri termičnem razpadu v kavitacijskih mehurčkih (poglavje 4.3.1.). Glede na namen in cilje raziskovalnega dela, so ti rezultati ugodni.

Pri višjih dozah oz. daljših reakcijskih časih je pri hibridnem postopku prihajalo do pešanja učinka odstranjevanja DOC, ne glede na višje doze O_3 – zvišanje doze z 2 na 14 mg L^{-1} (za 7-krat), je učinek odstranjevanja DOC narastel le za pribl. 3 % (slika 63, preglednica 48). Kot potrjujejo rezultati masnih bilanc O_3 (poglavje 6.3.5.) je pri uporabi hibridne HK pri dozah O_3 nad 2 mg L^{-1} ob kavitaciji prihajalo do razplinjevanja le-tega, posledično pa so se znižali učinki mineralizacije DOC. Uporaba hibridne HK pri reakcijskih časih, daljših od 20 min in dozah O_3 , večjih od 2 mg L^{-1} v danih eksperimentalnih pogojih torej ni bila smiselna.



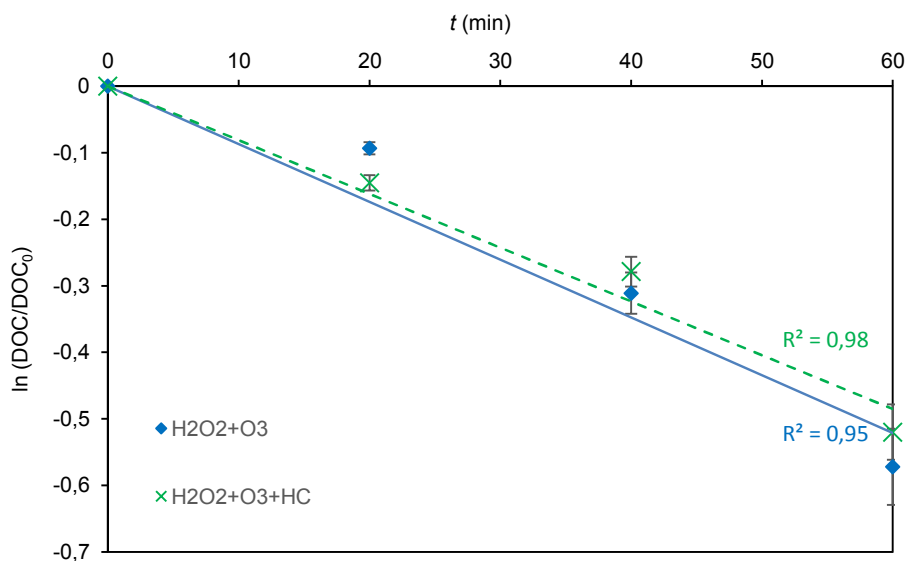
Slika 63: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z ozoniranjem in hibridno HK..

Figure 63: DOC removal from humic acid samples during ozonation and hybrid HC..

6.3.2. Odstranjevanje huminske kisline s H_2O_2/O_3 AOP in hibridno HK

Glede na oksidacijske mehanizme H_2O_2/O_3 AOP in afiniteto (hibridne) HK do povečevanja učinkov teh dveh oksidantov (poglavja 4.3–4.5), predvsem v pogojih relativno nizkih razmerij doz le-teh in koncentracij DOC (reakcijski časi do 20 min, doze O_3 do 2 mg L^{-1} in doze H_2O_2 do 1 mg L^{-1}), je bil ugoden učinek hibridne HK izražen predvsem v navedenih razmerah. Višje doze oksidantov oz. daljši reakcijski časi so, podobno kot pri samostojnem ozoniranju, niso izrazili ugodnih učinkov hibridne HK.

Pri H_2O_2/O_3 AOP se ozon v pretežnem deležu praktično že v hipu porabi pri reakcijah s H_2O_2 . Posledično se O_3 v raztopini ne pojavlja kot raztopljeni rezidual, manjše pa so bile tudi koncentracije O_3 , ki ni reagiral in iz sistema izhaja kot odvedeni O_3 v plinasti fazi. Posledično so doze odvedenega O_3 majhne (enačba 89, poglavje 5.1.3.), večje pa so doze v sistem uvedenega O_3 (enačba 90, poglavje 5.1.3.). Zaradi praktično takojšnjih reakcij O_3 s H_2O_2 , je prevladujoč mehanizem oksidacija s $HO\bullet$, zato do večjih razlik pri rezultatih zmanjšanja koncentracij DOC med samo H_2O_2/O_3 AOP in hibridno HK ni prišlo (slika 64).

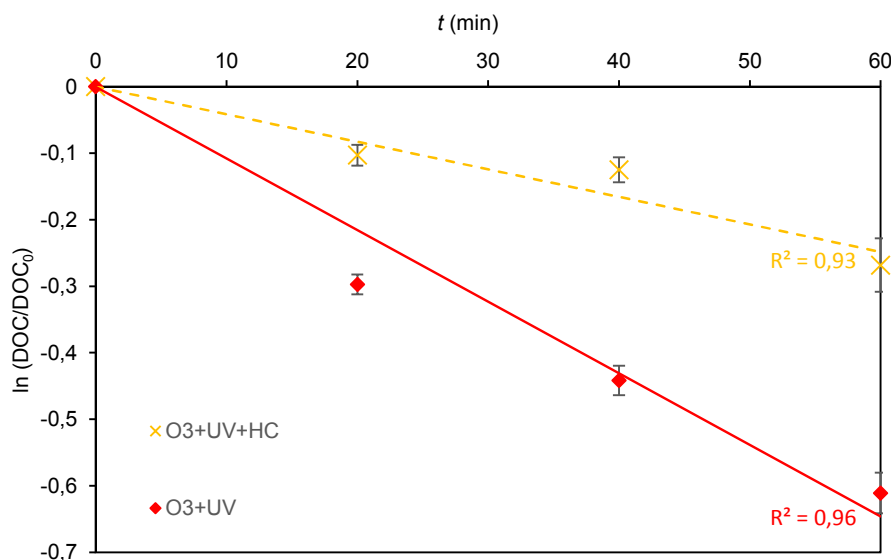


Slika 64: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z H_2O_2/O_3 AOP in hibridno HK.

Figure 64: DOC removal from humic acid samples during H_2O_2/O_3 AOPs and hybrid HC.

6.3.3. Odstranjevanje huminske kisline s O_3/UV AOP in hibridno HK

Uporaba hibridne HK je imela na O_3/UV AOP zavirajoč učinek, in sicer primerjalno za red velikosti 20–30 % v celotnem območju uporabljenih doz O_3 in UV svetlobe. Učinek razplinjevanja pri uporabi hibridne HK je bil očitno tolikšen, da je zmanjševal koncentracije raztopljenega rezidualnega ozona v vzorcih do te mere, da le-ta v raztopini ni bil na voljo za reakcije z UV svetlobo (poglavje 6.3.6.), posledično pa so se zmanjšale koncentracije nastalih $HO\cdot$ in znižal učinek odstranjevanja DOC. Primerljive ali boljše učinke odstranjevanja DOC s hibridno HK bi lahko dosegli le v primeru, ko bi v fotolitskem UV reaktorju zagotovili višji povrnitveni tlak (enak ali primerljiv s tlaki v fotolitskem UV reaktorju pri eksperimentih brez uporabe hibridne HK). Uporaba hibridne HK z O_3/UV AOP v danih eksperimentalnih pogojih torej ni bila smiselna, poudariti pa velja da je temu tako tudi zaradi dejstva, da smo gorvodno od fotolitskega UV reaktorja že zagotovili ustrezen snovni prenos O_3 in učinki (hibridne) HK niso bili izpostavljeni.

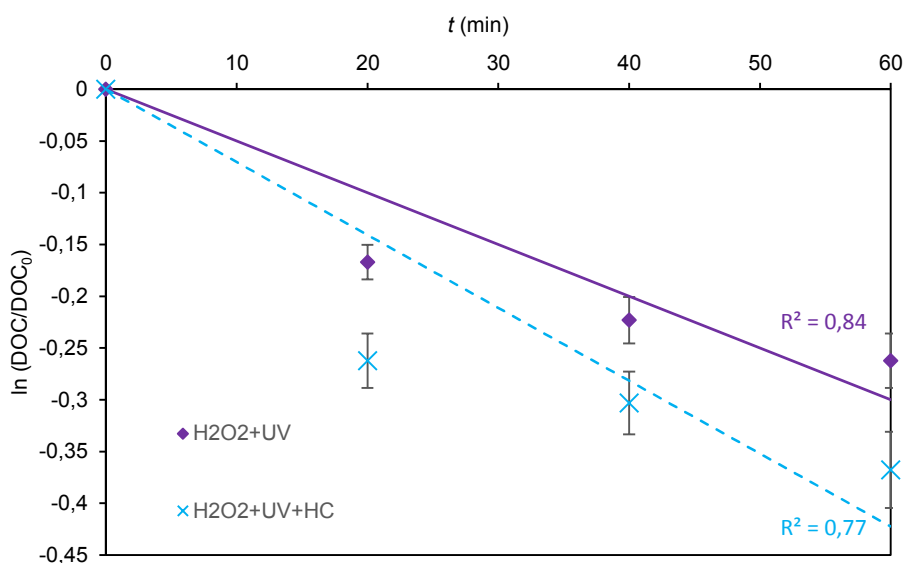


Slika 65: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z O_3/UV AOP in hibridno HK.

Figure 65: DOC removal from humic acid samples during O_3/UV AOPs and hybrid HC.

6.3.4. Odstranjevanje huminske kisline s H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK

Ugodne učinke hibridne HK na H_2O_2 /UV AOP, kot smo jo uporabili v danih eksperimentalnih pogojih, smo pojasnili že pri poskusih razbarvanja vzorcev z barvilom metilen modro (poglavje 6.1). Pri poskusih s huminsko kislino je hibridna HK najbolj ugodno vplivala na H_2O_2 /UV AOP v prvih 20 min poskusov, pri dozah H_2O_2 4 mg L⁻¹ in dozah UV svetlobe 300 mJ cm⁻², ko so bile vrednosti UVA₂₅₄ v vzorcih najvišje (najmanj ugodne za fotolitske procese). S tega stališča so rezultati, glede na namen in cilje raziskovalnega dela, ugodni. Z uporabo hibridne HK je bilo možno učinke H_2O_2 /UV AOP izboljšati v celotnem območju uporabljenih doz H_2O_2 in UV svetlobe



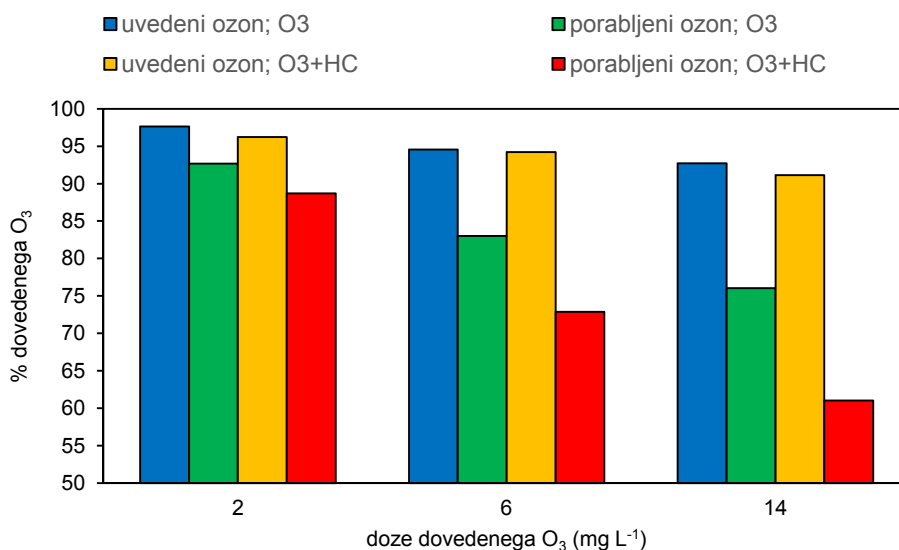
Slika 66: Zmanjševanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino z H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK.

Figure 66: DOC removal from humic acid samples during H_2O_2 /UV AOPs and hybrid HC..

6.3.5. Masne balance ozona pri poskusih s huminsko kislino

Najbolj razvidne razlike v masnih bilancah ozona so pri poskusih s samostojnim ozoniranjem in hibridno HK (slika 67). Medtem ko so doze uvedenega ozona pri uporabi hibridne HK praktično enake dozam pri samostojnem ozoniranju, se pri dozah porabljenega ozona učinek hibridne HK tem bolj manjša, večja kot je doza dovedenega ozona. Razlog za to je učinek razplinjevanja, ki se pojavlja v območju vpliva HK. Povrnitveni tlaki za generatorji HK so bili manjši kot sistemski tlaki v primeru samostojnega ozoniranja, s tem pa so se doze neporabljenega ozona večale.

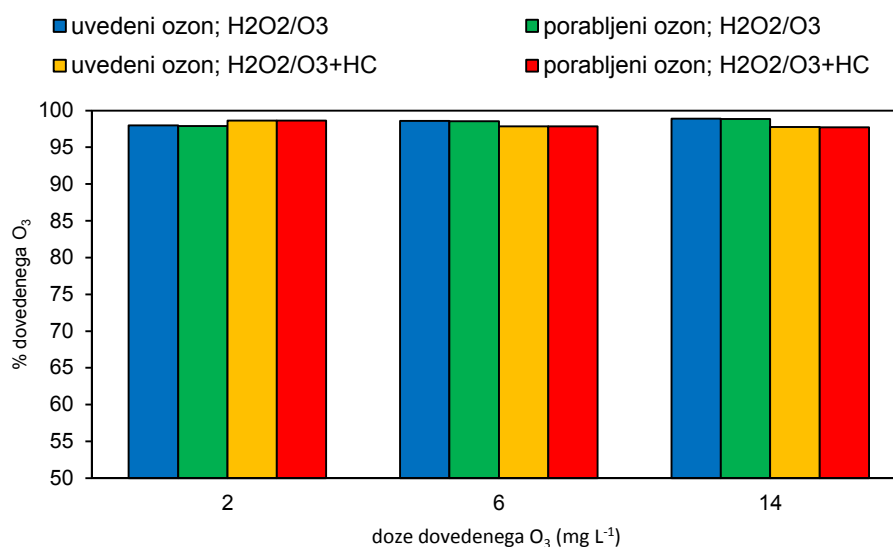
Splošen trend padanja učinka snovnega prenosa pri večjih dozah O_3 (tudi v primeru samostojnega ozoniranja) je posledica presežnega razmerja le-tega v primerjavi s koncentracijo nereaktivnih frakcij DOC oz. onesnažil v splošnem in raztopina ne absorbira več O_3 oz. postane nasičena z le-tem.



Slika 67: Masne balance O_3 pri samostojnem ozoniranju in hibridni HK.

Figure 67: Ozone mass balances O_3 and hybrid HC experiments.

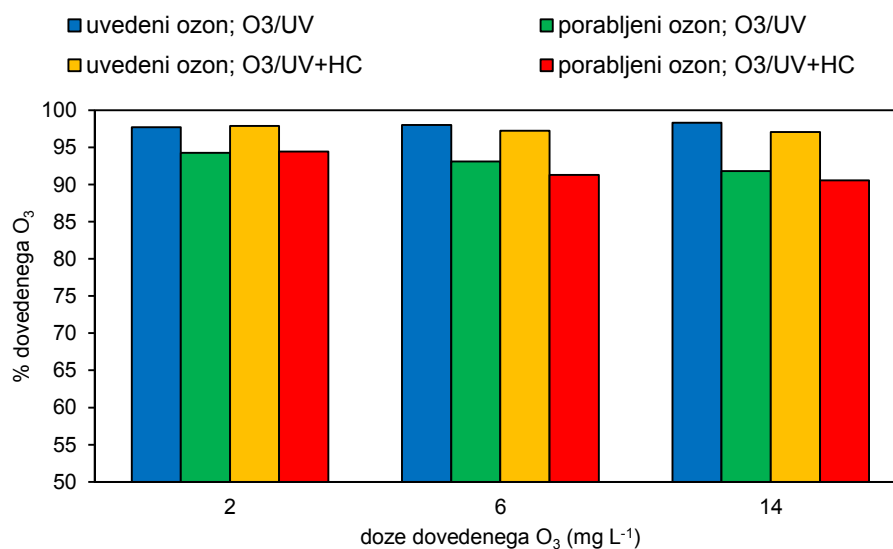
Pri H_2O_2/O_3 AOP je bil učinek hibridne HK na masne balance praktično zanemarljiv, kot je prikazano na sliki 68, v vseh primerih pa doze uvedenega in porabljenega O_3 presegajo 97 % doz dovedenega O_3 , saj hitre reakcije H_2O_2 in O_3 pri pravem razmerju teh dveh oksidantov porabijo skoraj vso razpoložljivo količino slednjega.



Slika 68: Masne balance O₃ pri H₂O₂/O₃ AOP in hibridni HK.

Figure 68: Ozone mass balances H₂O₂/O₃ and hybrid HC experiments.

Tudi v primeru O₃/UV AOP (slika 69) so razlike med samostojnim postopkom in hibridno HK praktično zanemarljivi, kar se tiče doz uvedenega O₃, saj (podobno kot pri H₂O₂/O₃ AOP) UV svetloba porablja O₃ za tvorjenje HO•. Učinkovitost porabljanja O₃ je sicer nekoliko nižja kot v primeru H₂O₂/O₃ AOP, še vedno pa je v vseh primerih večja od 90 %. Delež porabljenega O₃ v primeru uporabe hibridne HK je sicer nekoliko nižji zaradi učinka razplinjevanja fotolitskega UV reaktorja.



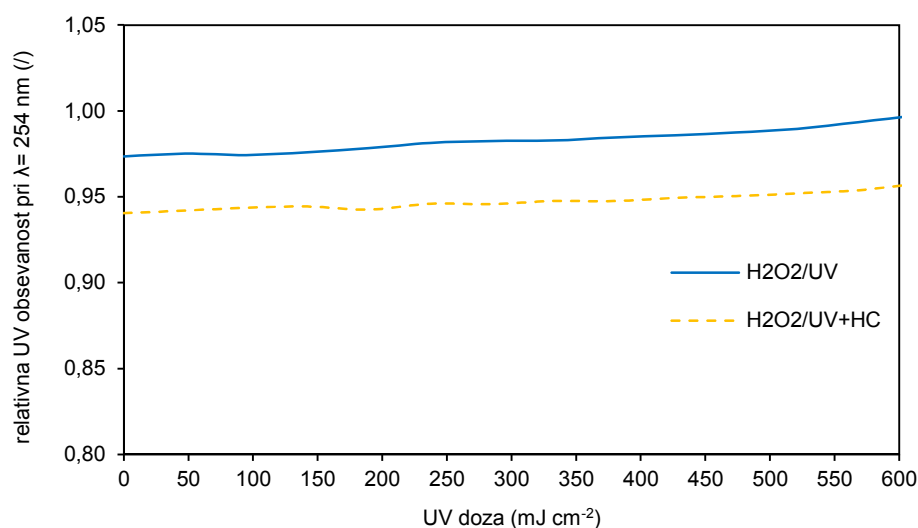
Slika 69: Masne balance O₃ pri O₃/UV AOP in hibridni HK.

Figure 69: Ozone mass balances O₃/UV and hybrid HC experiments.

6.3.6. Vplivi hibridne hidrodinamične kavitacije na pogoje obsevanosti v fotolitskem UV reaktorju pri odstranjevanju huminske kisline

Na sliki 70 je prikazana primerjava relativnih odčitkov UV senzorja pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridni HK. Višji odčitki UV senzorja v primeru samostojne $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP pomenijo, da se je v fotolitskem reaktorju porabilo manj fotonov UV svetlobe, ki bi s H_2O_2 lahko tvorili $\text{HO}\cdot$. Ta situacija ustreza slabšim učinkom zmanjševanja koncentracij DOC (huminske kisline) pri samostojni $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP (poglavje 6.3.4.). Pri uporabi hibridne HK nižji odčitki UV senzorja predstavljajo pogoje, ko je vzorec z enako koncentracijo H_2O_2 in enakimi vrednostmi UVA_{254} absorbiral več fotonov UV svetlobe, kar je, enako kot pri razbarvanju vzorcev z barvilom metilen modro (poglavje 6.1), pomenilo boljši učinek zmanjševanja koncentracij DOC.

Oba na sliki 70 primerjana odčitka naraščata z naraščanjem UV doze, kar je posledica nižjih koncentracij DOC in nižjih vrednosti UVA_{254} ob koncu poskusa.

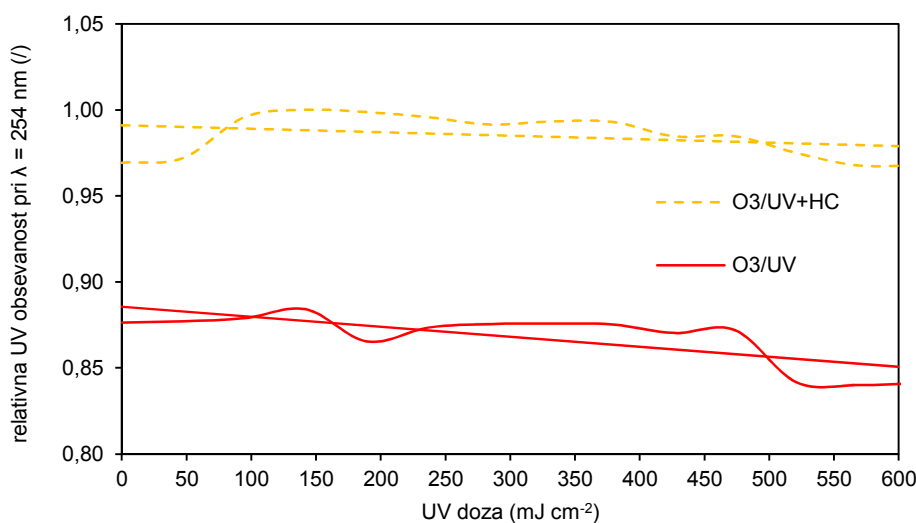


Slika 70: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi odstranjevanje huminske kisline s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in hibridno HK; doza H_2O_2 12 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0,050 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$ pri UV dozi 0 mJ cm^{-2} in $\text{UVA}_{254} = 0,036 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ pri UV dozi 600 mJ cm^{-2} .

Figure 70: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for humic acid removal with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOPs and hybrid HC; H_2O_2 dose 12 mg L^{-1} , $\text{UVA}_{254} = 0.050 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$ at UV dose of 0 mJ cm^{-2} and $\text{UVA}_{254} = 0.036 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ at UV dose of 600 mJ cm^{-2} .

Obratno situacijo smo opazovali pri O_3 /UV AOP in hibridni HK (slika 71). Višji odčitki v primeru uporabe hibridne HK sovpadajo z nekoliko slabšimi rezultati masnih bilanc O_3 (poglavje 6.3.5.) in znatno manjšimi učinki znižanja koncentracij DOC (poglavje 6.3.3.). Vpliv hibridne HK na tlačne pogoje v fotolitskem UV reaktorju je bil dovoljšen, snovni prenos ozona pred le-tem pa dovolj učinkovit, da so že na sliki 71 prikazane razlike v obsevanosti bistveno zmanjšale učinkovitost O_3 /UV AOP pri sklopitvi s hibridno HK zaradi manjših koncentracij raztopljenega rezidualnega O_3 pri obsevanju s fotoni UV svetlobe.

Nihanje odčitkov UV senzorja pripisujemo prepletanju snovnega prenosa ozona in fotonskega prenosa UV svetlobe znotraj neenakomerno obsevanega UV reaktorja ob sočasnem poteku kemijskih reakcij, tako direktnih reakcij O_3 in UV svetlobe s huminsko kislino, indirektnih reakcij O_3 s huminsko kislino, nastanku $HO\cdot$ (poglavje 3.4.2.), v primeru uporabe HK pa še mehanskim in kemijskim vplivom le-te (poglavja 4.3–4.5). Padajoči trendi UV obsevanosti na sliki 71 v obeh primerih nakazujejo, da so pri poteku napredne oksidacije koncentracije DOC in vrednosti UVA_{254} v vzorcih padale, kar je omogočilo višje koncentracije rezidualnega raztopljenega O_3 , ki je porabljal fotone UV svetlobe.



Slika 71: Primerjava odčitkov z UV senzorjem merjenih obsevanosti med poskusi odstranjevanje huminske kisline z O_3 /UV AOP in hibridno HK; doza dovedenega O_3 8 mg L⁻¹, $UVA_{254} = 0,022 \pm 0,003$ cm⁻¹ pri UV dozi 0 mJ cm⁻² in $UVA_{254} = 0,0013 \pm 0,002$ cm⁻¹ pri UV dozi 600 mJ cm⁻²; dejanski odčitki in linearizirani trendi.

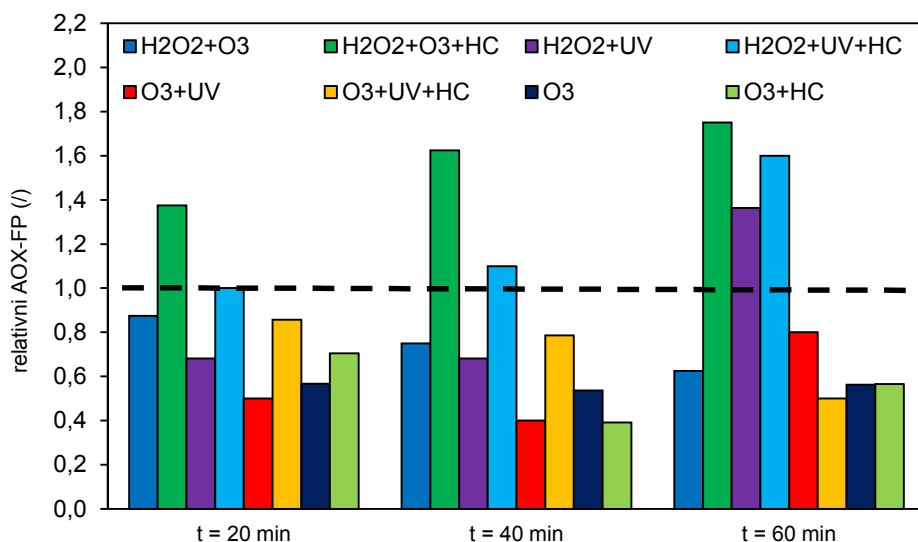
Figure 71: Comparison of the fluence rate readings of the UV sensor for humic acid removal with O_3 /UV AOPs and hybrid HC; O_3 dose 8 mg L⁻¹, $UVA_{254} = 0.013 \pm 0.002$ cm⁻¹ at UV dose of 0 mJ cm⁻² and $UVA_{254} = 0.013 \pm 0.002$ cm⁻¹ at UV dose of 600 mJ cm⁻²; Actual sensor readings and linearized trends.

6.3.7. Nastanek stranskih produktov oksidacije pri naknadnem kloriranju vzorcev s huminsko kislino

V vzorcih s huminsko kislino smo izmerili potenciale tvorjenja stranskih produktov pri naknadnem kloriranju (poglavje 5.3.4.) pred oksidacijo z AOP in hibridno HK ter med poskusi po 20, 40 in 60 min. Pred oksidacijo z AOP in hibridno HK so koncentracije obravnavanih kloriranih DBP v vzorcih znašale:

- (i) AOX-FP = 0,10–0,14 mg L⁻¹;
- (ii) THM-FP = 44–58 µg L⁻¹;
- (iii) HAA-FP = 34–44 µg L⁻¹.

Na slikah 72 (AOX-FP), 73 (THM-FP) in 74 (HAA-FP) so podani rezultati potencialov tvorjenja kloriranih DBP pri različnih pogojih oksidacije (dozah oksidantov in UV svetlobe) z AOP in hibridno HK.

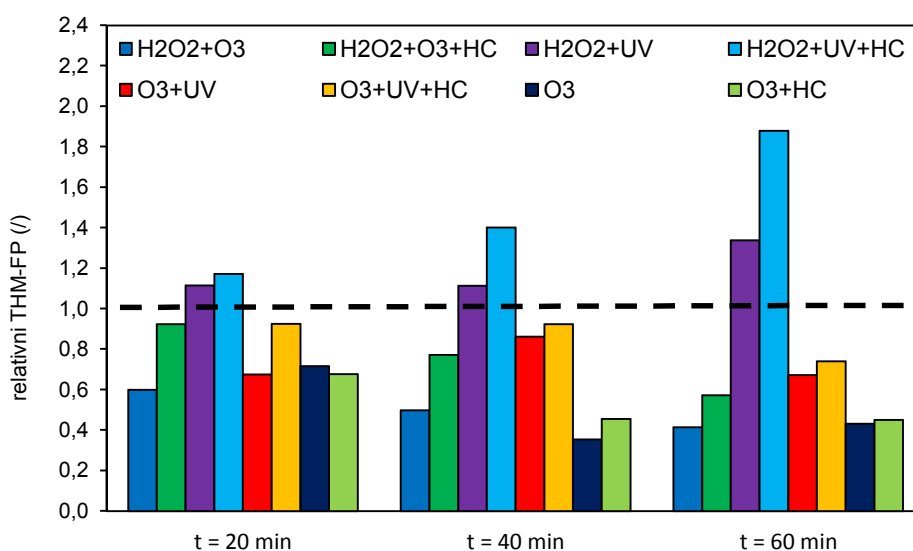


Slika 72: AOX-FP pri poskusih s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo AOX-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.

Figure 72: AOX-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference AOX-FP without treatment.

Rezultati potrjujejo, da so koncentracije nastalih DBP-FP odvisne tako od izbire, zaporedja in kombinacij, kot tudi od doz uporabljenih oksidantov [1, 11, 28, 33, 61, 265]. Ozoniranje in na O₃ temelječi AOP (H₂O₂/O₃ in O₃/UV) so v samostojni izvedbi v splošnem znižali vse DBP-FP, ne glede na doze oksidantov in/ali UV svetlobe. Prav nasprotno velja za H₂O₂/UV AOP, saj so praviloma pri vseh dozah H₂O₂ in UV svetlobe nastale koncentracije DBP-FP, ki so presegale tiste, nastale z ozoniranjem ali AOP na osnovi O₃.

Čeprav so vsi našeti AOP dosegali zmanjšanje koncentracij DOC približno istega reda velikosti, H_2O_2 /UV AOP izstopa po višjih koncentracijah DBP-FP. Navedene ugotovitve lahko pripišemo relativno majhnemu znižanju UVA_{254} pri H_2O_2 /UV AOP, kar je povzročilo specifične spremembe parametra $SUVA_{254}$ (preglednica 50). Potrdimo lahko, da različne AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe različno vplivajo na mehanizme oksidacije huminske kisline in pretvorbe različnih molekulskih frakcij, ki le-to sestavljajo. Pri AOP nastali intermediati se medsebojno razlikujejo po strukturah in lastnostih, vsaka takšna spojina pa ima drugačno in specifično reaktivnost s klorom [3, 12, 60, 327, 328].



Slika 73: THM-FP pri poskusih s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo THM-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.

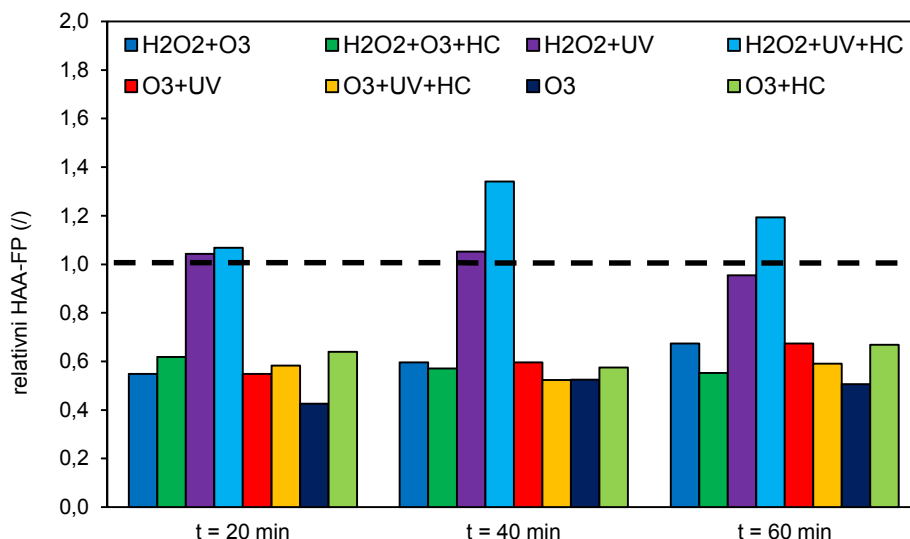
Figure 73: THM-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference THM-FP without treatment.

Ugotovili smo, da uporaba hibridne HK v splošnem lahko poveča koncentracije DBP-FP v primerjavi s samostojnimi AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, in sicer ne glede na njihove doze ali kombinacije. V primeru AOX-FP (slika 72), vsi postopki s hibridno HK izkazujejo višje koncentracije le-teh, še najbolj očitno pri uporabi H_2O_2/O_3 in H_2O_2 /UV AOP.

Uporaba hibridne HK nekoliko vpliva na povečanje nastanka DBP-FP primeru THM-FP in HAA-FP pri kombinacijah z ozoniranjem in na le-tem temelječih AOP (sliki 73 in 74). Znižanje THM-FP in HAA-FP za 20–40 % v primerjavi z začetnimi vrednostmi je v teh primerih možno tudi s hibridno HK.

Najslabši vpliv na povečanje DBP-FP je, pri danih eksperimentalnih pogojih, imela uporaba hibridne HK v kombinaciji z H_2O_2 /UV AOP, saj je le še povečala negativne učinke le-te kot samostojnega postopka.

Na osnovi pridobljenih rezultatov in izsledkov sorodnih raziskav (poglavji 2 in 3) lahko sklepamo, da je pri uporabi AOP na vzorcih, ki vsebujejo huminsko kislino (oz. bolj v splošnem NOM), posebno pozorno potrebno posvetiti možnostim tvorjenja DBP pri naknadnem kloriranju. To je še toliko bolj pomembno pri sklopitvah s (hibridno) HK na način, kot je prikazano v tej raziskavi.



Slika 74: HAA-FP za poskuse s huminsko kislino; črtkana črta predstavlja začetno koncentracijo HAA-FP v vzorcih pred oksidacijo z AOP in hibridno HK.

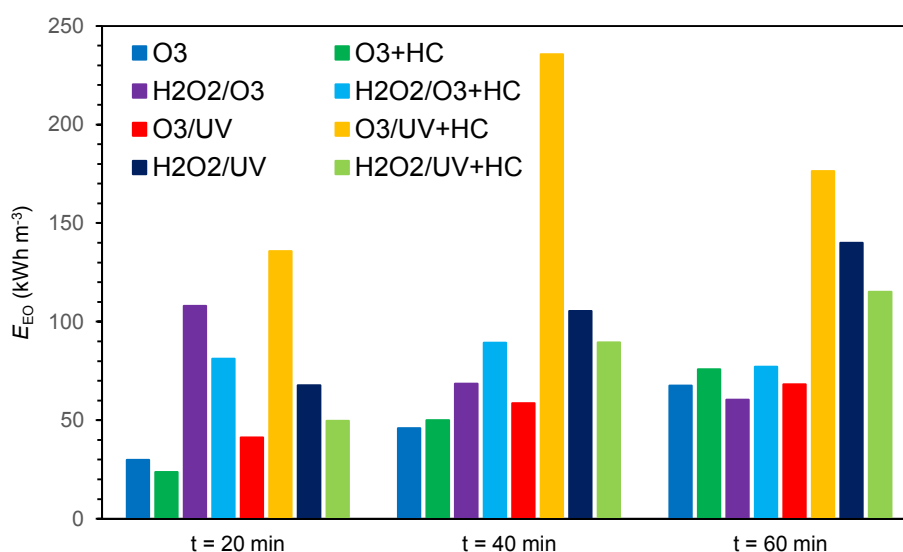
Figure 74: HAA-FP for the humic acid experiments; Dashed line: reference HAA-FP without treatment.

Praktično vsi poskusi s hibridno HK na vzorcih s huminsko kislino so, v primerjavi s samostojno AOP, povečali potenciale tvorjenja AOX, THM in HAA. Izsledke te raziskave podpirajo tudi ugotovitve drugih raziskovalcev (poglavja 4.3–4.5 in [40, 82, 83, 119]), po katerih lahko sklepamo, da (hibridna) HK najbolj vpliva na pretvorbe hidrofobnih frakcij organskih molekul (torej tudi huminske kisline oz. NOM) z oksidacijo na fazni meji med kavitacijskim mehurčkom in kapljevino. Nastanejo bolj hidrofilne frakcije, ki lahko lažje in hitreje s klorom tvorijo obravnavane DBP. To tezo podpirajo tudi praviloma nekoliko večja zmanjšanja parametra $SUVA_{254}$ pri ozoniranju in H_2O_2/O_3 in O_3/UV AOP v kombinaciji s hibridno HK (preglednica 50) ter zelo specifične transformacije tega parametra pri uporabi H_2O_2/UV AOP in hibridne HK.

Zaradi raznolikosti sestave huminske kisline in NOM (ki jih povzročajo neobvladljivi naravni procesi), velikega števila vplivnih parametrov in možnih eksperimentalnih oz. obratovalnih pogojev, je neobhodno potrebno vplive AOP in hibridne HK na nastanek DBP pri naknadnem kloriranju vzorcev določevati za vsak posamezen primer posebej.

6.3.8. *Specifična poraba električne energije za odstranjevanje huminske kisline*

Mineralizacija huminske kisline je energetsko potraten proces (poglavja 2.1, 3.3–3.5), zato na sliki 75 predstavljeni rezultati E_{EO} izkazujejo relativno zelo visoke vrednosti tega parametra za znižanje koncentracij DOC za 90 %. Načeloma tolikšnega znižanja koncentracij DOC v realnih primerih pitne vode ne pričakujemo oz. zasledujemo. Pri nizkih dozah oksidantov oz. reakcijskih časih do 20 min se kot najbolj učinkovito izkazuje ozoniranje v kombinaciji s hibridno HK, slednja pa pripomore tudi k izboljšanju specifične porabe el. energije H_2O_2/O_3 in H_2O_2/UV AOP. Daljši reakcijski časi vse bolj izenačujejo E_{EO} posameznih AOP. Zaradi slabših učinkov na znižanje koncentracij DOC pri O_3/UV AOP in hibridni HK, je ta kombinacija izrazito energetsko neučinkovita.



Slika 75: Specifična poraba el. energije (E_{EO}) za znižanje koncentracij DOC pri poskusih s huminsko kislino za 90 % z AOP in hibridno HK.

Figure 75: Electrical energy per order (E_{EO}) of DOC reduction in humic acid samples by AOPs and hybrid HC.

Na podlagi rezultatov specifične porabe el. energije lahko zaključimo, da je pod danimi eksperimentalnimi pogoji s hibridno HK možno optimizirati postopke ozoniranja in H_2O_2/O_3 ter H_2O_2/UV AOP kar se tiče učinkovitost zmanjševanja koncentracij DOC v vzorcih s huminsko kislino. Predvsem učinkovito je bilo to možno storiti pri reakcijskih časih do 20 min in pri sorazmerno nizkih dozah oksidantov in UV svetlobe. S stališča specifične porabe el. energije je lahko samostojna O_3/UV AOP konkurenčna alternativa ostalim postopkom, sklopitve le-te s hibridno HK pa, pod eksperimentalnimi pogoji v tej raziskavi, s stališča specifične porabe el. energije niso smiselne oz. upravičene. Takšne bi lahko postale, ko bi v fotolitskem reaktorju v pogojih kavitacije zagotovili povrnitveni tlak, enakega reda velikosti tlaka v fotolitskem reaktorju pri eksperimentih brez uporabe hibridne HK.

6.4 Vpliv absorbance vzorca pri valovni dolžini 254 nm na učinek hibridne HK pri H₂O₂/UV napredni oksidaciji

Poleg koncentracij in kemijske strukture izbranih onesnažil, ki določa reaktivnost le-teh s HO• oz. posameznimi (foto)oksidanti pri H₂O₂/UV AOP, je za učinkovitost fotolitskih procesov zelo pomemben parameter absorbanca vzorca oz. absorpcijski koeficient pri valovni dolžini, ki jo emitirajo uporabljeni viri UV svetlobe, to je v našem primeru zaradi uporabe monokromatskih UV svetilk absorpcijski koeficient UVA₂₅₄ pri $\lambda = 254$ nm. Visoke vrednosti UVA₂₅₄ so manj ugodne za učinkovitost fotolitskih procesov. V preglednici 51 so navedene vrednosti UVA₂₅₄ v vzorcih z izbranimi onesnažili pri uporabi H₂O₂/UV AOP. Prikazani rezultati nakazujejo, da je bilo izboljšanje odstranjevanja onesnažila pri uporabi hibridne HK tem bolj izrazito, čim večja je bila vrednost UVA₂₅₄ in čim višje so bile koncentracije onesnažil, ki so vrednost UVA₂₅₄ povzročale. S stališča specifične porabe el. energije je prav tako očitno, da je uporaba hibridne HK ta parameter izboljšala, ko so bile vrednosti UVA₂₅₄ relativno visoke, pri nizkih vrednostih UVA₂₅₄ (poskusi z mikroonesnažili) pa uporaba hibridne HK v tem smislu ni delovala ugodno.

Preglednica 51: Vpliv UVA₂₅₄ pri H₂O₂/UV AOP na izboljšanje odstranjevanja tarčne snovi pri uporabi hibridne HK in izboljšanje specifične porabe el. energije (E_{EO}) pri uporabi hibridne HK (negativni predznak nakazuje na poslabšanje).

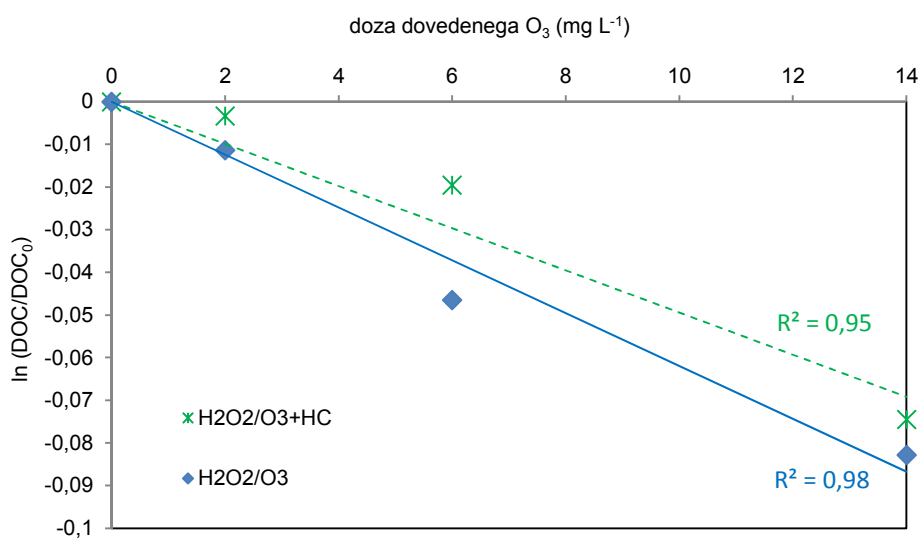
Table 51: Influence of the sample UVA₂₅₄ at H₂O₂/UV AOPs on increased removal of the target compound by application of hybrid HC and improved specific electrical energy consumption (E_{EO}) by application of hybrid HC (negative values indicate decline in efficiency).

Onesnažilo	UVA ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Začetna koncentracija v vzorcih (mg L ⁻¹)	Izboljšanje odstranjevanja onesnažila pri uporabi hibridne HK (%)	Izboljšanje specifične porabe el. energije (E_{EO}) pri uporabi hibridne HK (%)
Metilen modro	0,133–0,168	4,0–4,2	10–20	17–26
Huminska kislina	0,060–0,068	1,1–3,4	7–12	18–36
Mikroonesnažila	0,017 ± 0,002	0,008–0,011	zanemarljivo	-(40–75)

6.5 Oksidacija sintetične bazenske vode s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ napredno oksidacijo in hibridno hidrodinamično kavitacijo

Na vzorcih sintetične bazenske vode smo preverili, kakšen vpliv imajo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridna HK na učinkovitost odstranjevanja DOC in potenciale tvorjenja stranskih produktov pri naknadnem kloriranju vzorcev. Kot smo ugotovili v poglavju 3.6, vplivi AOP na nastanek stranskih produktov s klorom v bazenih niso enoznačni.

Na sliki 76 so prikazani povprečni učinki odstranjevanja DOC pri različnih pogojih oksidacije za samostojno $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HC. Rezultati, pridobljeni z uporabo različnih geometrij generatorjev hibridne HK, se medsebojno praktično niso razlikovali oz. so razlike znašale največ 3 %.

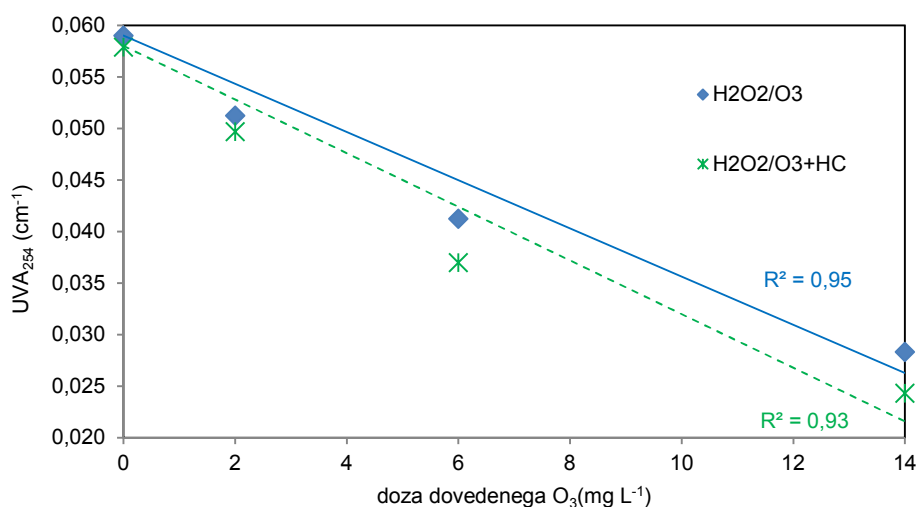


Slika 76: Zmanjševanje DOC pri oksidaciji sintetične bazenske vode s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HK; razmerje doz $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2$.

Figure 76: DOC reduction during synthetic swimming-pool water oxidation by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP and hybrid HC; H_2O_2 to O_3 ratio = 1:2.

Zmanjšanje koncentracij DOC je bilo le reda velikosti 7–8 % pri najvišjih dozah H_2O_2 (7 mg L^{-1}) in O_3 (14 mg L^{-1}). Hibridna HK je na to vplivala praktično le zanemarljivo malo, v povprečju s še manjšim znižanjem DOC (slika 76). To dejstvo pripisujemo lastnosti HK, da bolje reagira z visokomolekularnimi, hidrofobnimi frakcijami organskih snovi (kot pojasnjujemo v poglavjih 4.3.1., 6.3.6. in 6.3.7.), le-teh pa je bilo v vzorcih sintetične bazenske vode relativno malo (poglavje 5.2.4.).

Ker smo pri pripravi sintetične bazenske vode uporabljali pretežno snovi z relativno nižjo molekulsko maso in preprostejšo kemijsko strukturo, so bile začetne vrednosti $SUVA_{254}$ relativno zelo nizke (v povprečju le $0,670\text{--}0,754\text{ L mg}^{-1}\text{ m}^{-1}$) in so nakazovale na bolj hidrofilne frakcije organskih snovi. Po AOP so vrednosti $SUVA_{254}$ le še dodatno padle. Kot prikazujemo na sliki 77, so vrednosti UVA_{254} z naraščanjem doz H_2O_2 in O_3 padale, pri najvišjih dozah H_2O_2 (7 mg L^{-1}) in O_3 (14 mg L^{-1}) za pribl. 52 % (samostojna $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP) do 58 % (hibridna HK), čemur so v približno istem deležu sledili tudi padci vrednosti $SUVA_{254}$, in sicer s praktično enakimi vrednostmi tako v primeru samostojne $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP kot hibridne HK.

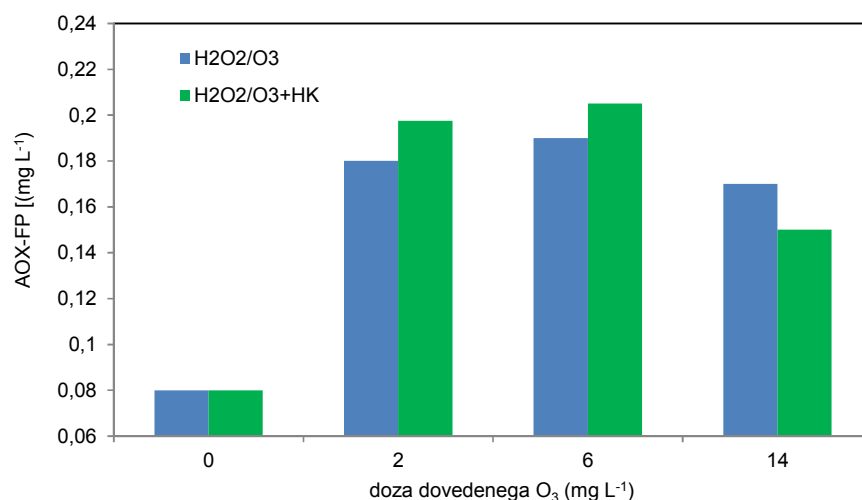


Slika 77: Zmanjševanje UVA_{254} pri oksidaciji sintetične bazenske vode s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP in hibridno HK; razmerje doz $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2$.

Figure 77: UVA_{254} reduction during synthetic swimming-pool water oxidation by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP and hybrid HK; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ ratio = 1:2.

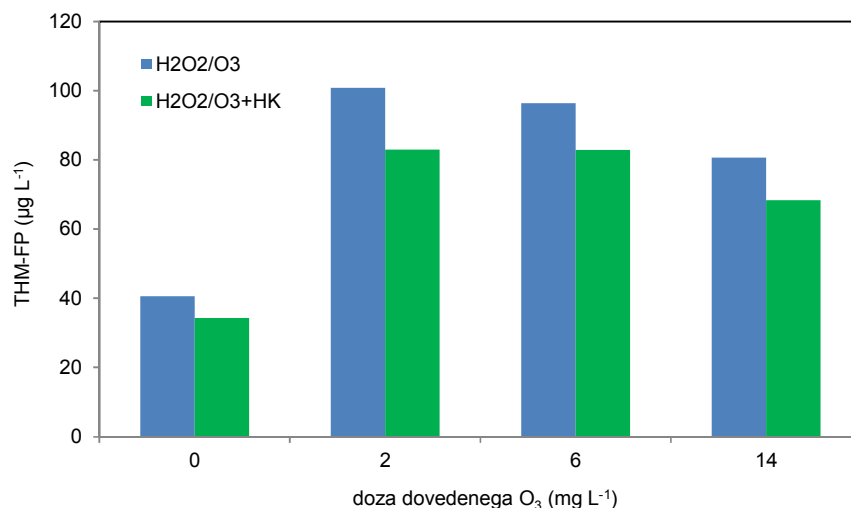
Spremembe koncentracij DOC ter vrednosti UVA_{254} in $SUVA_{254}$ so zelo vplivale na rezultate potencialov tvorjenja stranskih produktov naknadnega kloriranja vzorcev. Že pri dozah O_3 2 mg L^{-1} , so v primerjavi z vzorci, ki jih nismo oksidirali s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP ali hibridno HK, potenciali tvorjenja AOX-FP (slika 78), THM-FP (slika 79) in HAA-FP (slika 80) za nekajkrat narasli. Če pogledamo zgolj koncentracije THM, ki so regulirane na $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (poglavje 2.4.8.), jih s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP ali hibridno HK neobdelani vzorci niso prekoračili (vsota vseh potencialno nastalih THM je bila nižja od mejne vrednosti), že relativno nizke doze oksidantov pa so povzročile, da so THM-FP krepko presegli mejne vrednosti (slika XY). Enako velja tudi za AOX-FP (slika 78) in HAA-FP (slika 80).

To (poenostavljeno) pomeni, da bi v realnih primerih bazenske vode s podobnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi, koncentracije kloriranih DBP presegle še sprejemljive vrednosti, če bi jih izpostavili podobnim pogojem oksidacije in naknadnega kloriranja, kar je v sistemih z dolgimi hidravličnimi zadrževalnimi časi in večkratnimi cikli kroženja vode prej verjetno kot zgolj mogoče.



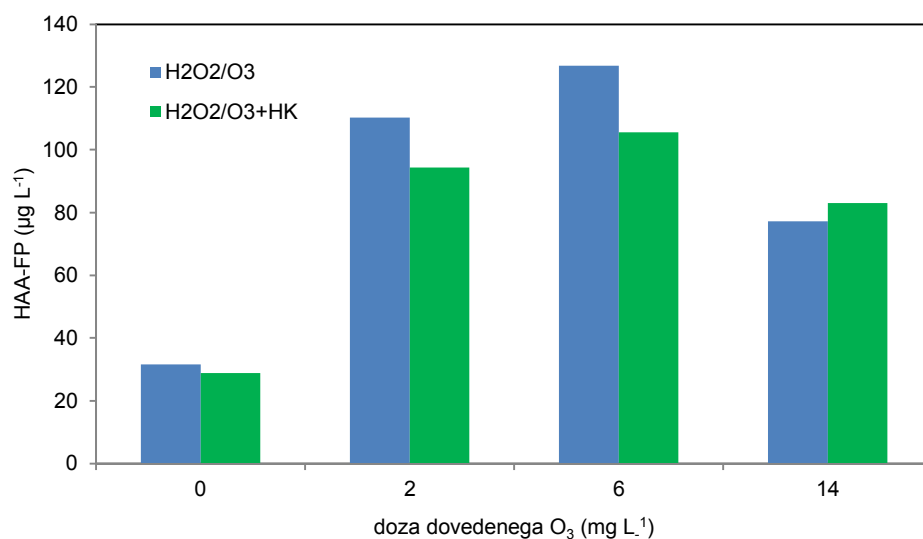
Slika 78: AOX-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H₂O₂/O₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H₂O₂:O₃ = 1:2.

Figure 78: AOX-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H₂O₂/O₃ AOP and hybrid HC; H₂O₂:O₃ ratio = 1:2.



Slika 79: THM-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H₂O₂/O₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H₂O₂:O₃ = 1:2.

Figure 79: THM-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H₂O₂/O₃ AOP and hybrid HC; H₂O₂:O₃ ratio = 1:2.



Slika 80: HAA-FP pri naknadnem kloriranju vzorcev sintetične bazenske vode, oksidiranih s H₂O₂/O₃ AOP in hibridno HK; razmerje doz H₂O₂:O₃ = 1:2.

Figure 80: HAA-FP for the post-chlorinated synthetic swimming-pool water sample after the H₂O₂/O₃ AOP and hybrid HC; H₂O₂:O₃ ratio = 1:2.

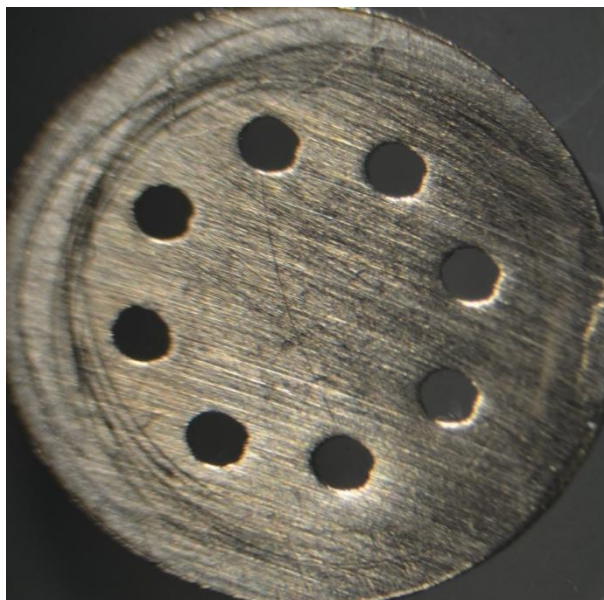
Poskusi s H₂O₂/O₃ AOP in hibridno HK na vzorcih sintetične bazenske vode so pokazali, da je pri uporabi tovrstnih postopkov priprave in čiščenja le-te, smiselno in potrebno vplive navedenih postopkov preverjati na posameznih primerih, še posebej s stališča nastanka stranskih produktov naknadnega kloriranja. Navedeno še toliko bolj velja v primeru, ko bi razmišljali o uporabi hibridne HK, saj je podatkov o aplikacijah tega postopka na primerih (sintetične) bazenske vode trenutno še vedno zgolj za vzorec.

Uporabe H₂O₂/O₃ AOP in hibridne HK, navkljub rezultatom te raziskave, ne moremo izključiti iz ožjega nabora potencialno učinkovitih postopkov priprave in čiščenja bazenske vode, saj je možnih sestav le-teh toliko, kolikor je različnih bazenov. Poleg tega že izvedene raziskave (poglavje 3.6) pričajo, da so lahko rezultati oksidacije realne bazenske vode s H₂O₂/O₃ AOP in hibridno HK tudi (bolj) ugodni. Poskuse s sintetično bazensko vodo s takšno ali podobno sestavo, kot smo jo uporabili pri tej raziskavi, bi veljalo izvesti tudi z uporabo ostalih metod napredne oksidacije ter hibridne HK, da bi pridobili večjo bazo podatkov ter s tem boljše razumevanje dogajanja pri le-teh. Prav tako bi bilo smiselno poskusiti (podobne) poskuse izvesti na primerih realne bazenske vode s čim bolj podobno sestavo, ali pa recepturo sintetične bazenske vode bolj približati realni bazenski vodi. Na podlagi takšnih poskusov bi lahko zanesljiveje sklepali na izide različnih AOP ter hibridne HK.

6.6 Poškodbe generatorjev hidrodinamične kavitacije pri izvajanju poskusov

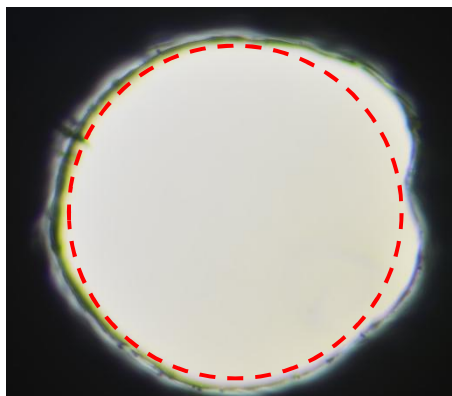
Pri pojavu HK lahko na materialih v stiku prihaja do značilnih poškodb le-teh (poglavje 4.1). Zaradi erozije materialov (kavitacijske korozije) lahko sčasoma prihaja do sprememb v geometrijskih karakteristikah generatorjev HK. Pri poskusih z odstranjevanjem onesnažil s hibridno HK smo generatorje le-te menjavali pri vsaki seriji tovrstnih poskusov, da smo se temu učinku izognili. Za oceno učinka erozije materialov generatorjev HK v danem sistemu eksperimentalnih reaktorjev smo fotografirali zaslonke po 36 h uporabe (primer za zaslonko z 8 odprtinami je prikazan na slikah 81 in 82). V tem času so se, zaradi povečanih odprtin, hidravlične karakteristike spremenile – pretok skozi zaslonko se je, pri nespremenjenem vstopnem tlaku, pričeval povečevati. Na podlagi teh opazovanj lahko sklepamo, da je uporabnost zaslonk kot generatorjev HK pri tu opisanih pogojih znašala pribl. 30–40 h, po tem času pa bi morali generatorje HK zamenjati, da bi le-ti zagotavljali enake obratovalne karakteristike.

Navedeni učinki so sicer značilni za vsakokratne (eksperimentalne) pogoje obratovanja generatorjev HK in jih ne moremo posplošiti. V primeru te raziskave smo generatorje HK izpostavili intenzivni kavitaciji, generatorjev HK pa nismo optimizirali v smislu zmanjšanja tovrstnega vpliva in smo pojav le opazovali. Vsekakor pa gre za vidik, ki ga je potrebno pri vrednotenju HK upoštevati pri celokupni presoji procesa in učinkovitosti.



Slika 81: Fotografija zaslonke z 8 odprtinami po 36 h kavitacije.

Figure 81: Photo of the orifice plate with 8 openings after 36 h of cavitation.



Slika 82: Fotografija odprtine na zaslonki z 8 odprtinami po 36 h kavitacije; 40-kratna povečava pod mikroskopom; rdeča črtkana črta ustreza profilu nerabljenе zaslonke s premerom odprtine 0,88 mm.

Figure 82: Photo of an opening from the orifice plate with 8 openings after 36 h of exposure to cavitation; 40-fold magnification under the microscope; red hatched line corresponds to 0.88 mm opening diameter on the unused orifice plate.

7 ZAKLJUČKI IN NADALJNJE DELO

Napredna oksidacija na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe je ena od uveljavljenih metod priprave in čiščenja različnih vrst vode, tudi pitne in bazenske. Visoke učinke čiščenja spremlja relativno visoka tehnološka in tehnična zahtevnost postopkov, kar zmanjšuje njihovo praktičnost in razširjenost ter ekonomičnost, hkrati pa v razvojnem in raziskovalnem smislu predstavlja stalne izzive pri iskanju izboljšav oz. možnosti optimizacije. Uporaba hidrodinamične kavitacije za namene priprave in čiščenja vode se v zadnjih desetletjih vse bolj pogosto pojavlja kot ena izmed možnih samostojnih metod napredne oksidacije, mehanizmov za izboljšanje snovnega prenosa (npr. oksidantov) ali hibridna metoda. Bistvene prednosti uporabe te metode, kot je npr. doseganje oksidacijskih učinkov brez uporabe drugih oksidantov, relativna tehnološka preprostost ter možnost prenosa v povečano merilo, če izpostavimo samo nekatere, po drugi strani zmanjšujejo relativno zelo dolgi reakcijski časi in zelo veliko število potrebnih kavitacijskih pojavov (prehodov skozi generatorje HK) z dovolj visokimi intenzitetami (nizke vrednosti kavitacijskih števil) za doseganje učinkov, primerljivih z konvencionalnimi postopki napredne oksidacije.

Pri raziskovalnem delu smo na osnovi eksperimentov v polkontinuirnem sistemu reaktorjev v povečanem merilu (*scale-up*) zasledovali učinke hibridne HK na napredno oksidacijo na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe pri relativno zelo nizkem številu prehodov (do 12). Za oceno učinkovitosti postopkov smo pripravili različne vzorce, ki so vsebovali:

- (i) Sintetično barvilo metilen modro, pri razbarvanju katerega smo uporabili H_2O_2 /UV AOP in hibridno HK;
- (ii) Mikroonesnažila metaldehid (široko uporabljen pesticid) ter diatrizojsko kislino in ioheksol (kontrastni sredstvi za rentgenska obsevanja za uporabo v medicinske namene), pri odstranjevanju katerih smo uporabljali H_2O_2/O_3 , O_3 /UV in H_2O_2 /UV AOP in le-te, sklopljene s hibridno HK;
- (iii) Huminsko kislino kot predstavnico naravnih organskih snovi v virih pitne in polnilne bazenske vode, pri čemer smo za odstranjevanje le-te, izražene v koncentracijah raztopljenega organskega ogljika (DOC), uporabili ozoniranje in H_2O_2/O_3 , O_3 /UV in H_2O_2 /UV AOP, v vseh primerih pa tudi hibridno HK. Poleg vplivov na zmanjšanje DOC smo zasledovali učinke naknadnega kloriranja vzorcev na potenciale tvorjenja stranskih produktov dezinfekcije – AOX, THM in HAA, pomembnih pri obravnavi tovrstne vode;
- (iv) Sintetično bazensko vodo, na kateri smo preizkusili učinke H_2O_2/O_3 AOP in sklopitev s hibridno HK, spremljali pa smo potenciale tvorjenja stranskih produktov dezinfekcije pri naknadnem kloriranju – AOX, THM in HAA, pomembnih pri obravnavi tovrstne vode.

Pri razbarvanju raztopin z barvilom metilen modro s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP je uporaba hibridne HK povečala učinke razbarvanja za 10–15 %. Poskusi so pokazali, da bolj ugodna geometrija generatorjev HK izboljša učinke razbarvanja, hkrati pa lahko za red velikosti 20–25 % zniža specifično porabo električne energije za doseganje 90 % učinka.

Poskusi z mikroonesnažili, torej v razmerah z zelo nizkimi koncentracijami tarčnih onesnažil v vzorcih, so nakazali na bistvenost koncentracij le-teh za izkoriščanje lastnosti hibridne HK, kot smo jo uporabili pri eksperimentalnem delu. Učinki hibridne HK v primerjavi z AOP so bili najmanjši prav v primeru odstranjevanja mikroonesnažil. Mehanizmi oksidacije s $\text{HO}\bullet$, nastalih pri AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe so bili toliko prevladujoči, da uporaba hidrodinamične kavitacije ni bistveno (ugodno) vplivala na rezultate. V primeru metaldehida, ki je med uporabljenimi mikroonesnažili najbolj obstojen, je bil učinek izboljšanja odstranjevanja le-tega s hibridno HK le največ reda velikosti pribl. 5–10 %. V primeru kontrastnih sredstev (diatrizojska kislina in ioheksol) smo največji doprinos hibridne HK opazili pri postopku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, kjer se je učinkovitost odstranjevanja izboljšala za približno 5 %. Pri postopkih $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ in O_3/UV souporaba HK ni izboljšala učinkov čiščenja teh dveh mikroonesnažil, to pa gre pripisati dejstvu, da sta v danih eksperimentalnih pogojih navedeni kontrastni sredstvi občutljivi že na direktno fotolizo z UV svetlobo in zato HK ni prišla do izraza.

Na odstranjevanje huminske kisline kot ustreznice naravnih organskih snovi v pitni vodi, je največji ugoden vpliv pri sklopitvi s hibridno HK izkazala $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, pri kateri so se učinki zmanjšanja DOC izboljšali za pribl. 15 %. Pri ozoniranju, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP so se ugodni učinki hibridne HK najbolj očitno izkazovali pri relativno nizkih dozah oksidantov, to je pri dozah O_3 do 2 mg L^{-1} , dozah H_2O_2 do 4 mg L^{-1} in dozah UV svetlobe do 300 mJ cm^{-2} . Pri višjih dozah naštetih oksidantov so učinki kemijske oksidacije z le-temi dovolj učinkoviti že sami po sebi in uporaba hibridne HK ne pride do izraza. V primeru O_3/UV AOP lahko uporaba hibridne HK na način, predstavljen v tej disertaciji, celo neugodno vpliva na zmanjšanje koncentracij DOC, še posebej v primerih, ko so mehanizmi snovnega prenosa dovolj učinkoviti in potenciali uporabe HK ne pridejo do izraza. Ob poskusih s huminsko kislino smo spremljali potenciale tvorjenja stranskih produktov dezinfekcije pri naknadnem doziranju klora. Količine nastalih stranskih produktov so močno odvisne od vrste predhodno uporabljene metode AOP in doz pri le-teh uporabljenih oksidantov. Ozoniranje in na le-tem temelječi AOP ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ in O_3/UV) so v vseh primerih izkazali znižanje potencialov tvorjenja AOX, THM in HAA. Pri sklopitvi takšnih AOP z hibridno HK so se potenciali tvorjenja kloriranih DBP praviloma povečali.

Še posebno pozornost je potrebno pri uporabi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, tudi brez uporabe hibridne HK, nameniti nastanku kloriranih DBP, ki so po napredni oksidaciji s to metodo praviloma večji, kot v neobdelanih vzorcih. Potenciali tvorjenja kloriranih DBP po $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP, sklopljeni s hibridno HK, so bili v primerjavi s samostojno tovrstno napredno oksidacijo še višji. Na podlagi rezultatov te raziskave ter množice različnih naravno in eksperimentalno pogojenih spremenljivk lahko potrdimo, da je pri oksidaciji naravnih organskih spojin z AOP, še posebej pa pri sklopitvi s hibridno HK, praktično neizogibno potrebno vplive na tvorjenje stranskih produktov pri naknadni dezinfekciji s klorom raziskati na posameznih primerih posebej.

Poskusi s sintetično bazensko vodo so izpostavili enega od problematičnih vidikov uporabe AOP, v konkretnem primeru $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, na potenciale tvorjenja stranskih produktov pri naknadnem kloriranju. S tem lahko le ponovno poudarimo pomen preverjanja alternativnih možnosti na vsakem posameznem primeru posebej, saj raznolikost sestave bazenske vode praktično onemogoča posplošeno sklepanje na izide priprave in čiščenja z AOP, ki so navsezadnje lahko tudi ugodni. Eksperimentalnih podatkov, vključno s tistimi iz literature, še vedno nimamo na razpolago v količini, ki bi omogočala posplošeno sklepanje, predvidevanje ali celo modeliranje izidov na vzorcih realne bazenske vode. Vzorci sintetične bazenske vode so vsebovali večinoma s HK zelo slabo reaktivne (ali nereaktivne) spojine, zato uporaba hibridnega postopka praktično ni vplivala na učinkovitost ali potenciale tvorjenja DBP pri naknadnem kloriranju vzorcev. Ne glede na navedeno, AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe, predvsem za pripravo polnilne bazenske vode, ki vsebuje ostala obravnavana in druga sorodna onesnažila, samostojno in ob sklopitvi s hibridno HK, so v posameznih lahko učinkovita alternativa priprave le-te.

Pri postopkih ozoniranja in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP se je z uporabo hibridne HK izboljšal učinek odstranjevanja tarčnih onesnažil oz. izboljšal snovni prenos ozona, vendar predvsem v pri dozah do 2 mg L^{-1} . Ta ugotovitev je v splošnem ugodna, saj je eden od želenih ciljev pri uporabi AOP čim boljše učinke dosežati pri kar se da nizkih dozah oksidantov. Pri dozah O_3 , višjih od 2 mg L^{-1} ter dozah H_2O_2 , višjih od 4 mg L^{-1} , uporaba hibridne HK ni prispevala k večji učinkovitosti odstranjevanja tarčnih onesnažil v kombinacijah s $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ AOP. Pri takšnih dozah oksidantov so, v primeru da so zagotovljeni dovolj učinkoviti mehanizmi snovnega prenosa, učinki samostojne kemijske oksidacije zaradi difuzijskih procesov dovolj veliki, da pri danih eksperimentalnih pogojih uporaba hibridne HK praktično ni prispevala k izboljšanju odstranjevanja ciljnih onesnažil ali znižanju specifične porabe el. energije.

Na O_3 /UV AOP hibridna HK, na način kot smo jo uporabili pri eksperimentih, zaradi znižanja koncentracij raztopljenega O_3 v območju vpliva kavitacije (tlaki blizu atmosferskim), ki je bilo obsevano z UV svetlobo, ni delovala ugodno oz. je celo zniževala učinke odstranjevanja tarčnih onesnažil. Pri tem velja izpostaviti, da smo samostojno O_3 /UV izvajali v pogojih, ko je bil UV reaktor pod tlakom, O_3 pa predhodno že dobro raztopljen. V primerih, ko dober snovni prenos O_3 ne bi bil zagotovljen ali pa bi UV fotoliza potekala pri atmosferskem tlaku, lahko tudi za to vrsto AOP pričakujemo bolj ugodne učinke pri sklopitvi s hibridno HK.

Povečana turbulenca, disperzija in difuzija znotraj fotolitskega UV reaktorja ter lastnost HK, da izboljšuje procese s H_2O_2 , so bili razlogi, da je H_2O_2 /UV AOP pri sklopitvi s hibridno HK v splošnem izboljšala učinke odstranjevanja tarčnih onesnažil. Ti učinki so bili v prid uporabe hibridne HK dodatno izraženi v pogojih z visoko absorbanco vzorcev pri $\lambda = 254$ nm oz. v manj ugodnih optičnih pogojih v UV fotolitskem reaktorju.

Največji vpliv na napredno oksidacijo v pogojih, značilnih za pitno in (polnilno) bazensko vodo, je uporaba hibridne HK izkazala pri:

- relativno visokih koncentracij tarčnih onesnažil – učinki hibridne HK so bili izrazitejši pri višjih koncentracijah onesnažil v vzorcih;
- visoki absorbanci vzorcev pri $\lambda = 254$ nm, kar je vplivalo predvsem na H_2O_2 /UV AOP – učinki hibridne HK so bili izrazitejši v slabših optičnih pogojih v fotolitskem UV reaktorju;
- relativno nizkih dozah oksidantov in UV svetlobe – ugodni učinki hibridne HK so bili najizrazitejši pri dozah O_3 do 2 mg L^{-1} , dozah H_2O_2 do 4 mg L^{-1} in dozah UV svetlobe do 900 mJ cm^{-2} ;
- nizkih razmerjih med dozami oksidantov oz. UV svetlobe in koncentracijami tarčnih onesnažil v vzorcih – ugodni učinki hibridne HK so bili najizrazitejši v pogojih, ki znižujejo celokupno porabo oksidantov in dodatne energije za pogon procesa.

Na podlagi izvedene raziskave lahko potrdimo hipotezo, da je s sklopitvijo napredne oksidacije na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe ter (hibridne) hidrodinamične kavitacije v sistemih v povečanem merilu (*scale-up*) možno dosežati boljše učinke odstranjevanja tarčnih onesnažil oz. te učinke dosežati pri nižjih dozah uporabljenih oksidantov. Dodatno smo potrdili možnost doseganja ugodnih učinkov uporabe hibridne HK z majhnimi števili prehodov skozi generatorje le-te (3–12) in v reakcijskih časih, krajših od 20 minut. Hibridna HK, uporabljena na način, ki je predstavljen v tej disertaciji, je lahko vsaj toliko ali celo bolj energetsko učinkovita, kot samostojni postopki napredne oksidacije na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe. Do katere mere je ta učinkovitost lahko boljša, seveda določajo vrste in koncentracije tarčnih onesnažil ter potrebne doze oksidantov za doseganje želenih učinkov.

Z ustrezno zasnovanim sistemom snovnega prenosa O_3 , za samostojno uporabo le-tega ali v kombinaciji z napredno oksidacijo s H_2O_2 ali UV svetlobo, smo lahko dosegali učinkovitosti snovnega prenosa uvedenega ozona preko 90 %, kar odpravlja potrebo po iskanju mehanizmov za omogočanje ponovne uporabe prebitne neraztopljene plinaste mešanice tega oksidanta.

Uporaba hibridne HK v pogojih, primerljivih s pogoji tu predstavljenega eksperimentalnega dela, lahko potencialno najbolj ugodno vpliva na odstranjevanje tarčnih onesnažil v primerih, ko so doze oksidantov pri AOP nizke, ko so razmerja med dozami oksidantov in tarčnih onesnažil nizka ter v primeru fotolitskih postopkov z UV svetlobo, ko so absorbance vzorcev v tem spektru visoke. Med zvrstmi onesnažil, so očitno s (hibridno) HK najbolj reaktivne spojine, ki so pretežno hidrofobne, večje učinke pa gre pričakovati z naraščanjem molekulskih mas in kompleksnosti kemijske strukture le-teh (polimeri z aromatskimi funkcionalnimi skupinami, ciklične strukture, strukture z več dvojnimi vezmi ipd.). Ne glede na sedaj relativno intenzivno raziskovalno delo na tem področju, je raziskanih vplivov HK na različna tarčna onesnažila še vedno relativno malo, sploh v primerjavi z oksidacijo z ozonom ali AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe ali prav v kombinacijah hibridne HK s temi postopki.

Med izzivi, ki ostajajo pri možnostih uporabe hibridne HK, so zmanjševanje vplivov poškodb generatorjev HK med obratovanjem in optimizacija porabe energije za pogon procesa. Določitev optimalne geometrije generatorjev HK in optimizacija hidravličnih pogojev v sistemih reaktorjev (npr. ugodnejše hidravlične oblike, izbira črpalk z višjimi izkoristki itd.) lahko celokupne učinke teh procesov še dodatno izboljšajo, kar povečuje potenciale nadaljnjega razvojno-raziskovalnega dela in možnosti prenosa te tehnologije v praktične aplikacije. Zmanjšanje reakcijskih časov (števila prehodov) za doseganje ustreznih učinkov odstranjevanja tarčnih onesnažil pri uporabi HK predstavlja dodaten motiv in izziv bodočega razvojno-raziskovalnega dela na tem področju.

Navkljub zelo intenzivnim raziskavam na področju (hibridne) HK, je področij, kjer bo potrebno dodatno razumevanje oksidacijskih mehanizmov le-te, še vedno mnogo. Predvsem vplivi na nastanek intermediatov in stranskih produktov, tako pri samostojni HK kot pri sklopitvi z drugimi procesi oz. hibridizaciji, marsikdaj še niso poznani ali popolnoma pojasnjeni. Pri uporabi hibridne HK v kombinacijah z ozonom oz. AOP na osnovi O_3 , H_2O_2 in UV svetlobe je takšnih primerov še toliko več, kar nakazuje dodatne možne smeri nadaljnjega raziskovalnega dela.

8 SUMMARY

The objectives of the research work were to assess the effects of hydrodynamic cavitation on performance of O_3 , H_2O_2 and UV advanced oxidation processes (AOPs) on samples containing natural organic matter (humic acid) and synthetic organic matter (methylene blue dye, metaldehyde, iohexol, diatrizoic acid). Since the reactions can also follow radical pathway, typical of Advanced Oxidation Processes (AOPs), cavitation is being researched for oxidation effects either as a stand-alone process or in combination with ozone, hydrogen peroxide, UV and classic AOPs. Cavitation is the formation, cyclic growth and rarefaction with terminal implosive collapse of vapour bubbles in the liquid phase. It can be triggered by turbulent flows, fast moving particles, boiling, electrical discharge, laser or ultrasonic irradiation. When cavitation bubbles collapse, for a very brief time of micro- to milliseconds, extreme temperatures (up to 5000 °C inside cavitation bubble and up to 2000 °C at the bubble-liquid interface) and pressures (approx. 500-1000 bar) can exist locally. Energy released from cavitation occurrence causes mechanical and chemical changes in materials in contact. Therefore the effects of cavitation can be used for degradation or synthesis of chemicals in various industrial and environmental applications, disinfection etc. While ultrasonic (UC) applications have been used for decades already, intensive research of hydrodynamic cavitation (HC) for use in water treatment has only started more intensively in late 1990's and is growing since. HC for water and wastewater applications is usually generated by contractions in the flow (e.g. Venturi) or constrictions in form of nozzles, orifice plates and rotation elements or similar. HC occurs when pressure in the liquid drops below vapour pressure at certain temperature, thus crating conditions of vapour cavities to be formed. Pumping energy is required to generate the cavitation conditions. A large variety of different approaches to the question of pressures to generate HC are possible, but in general, pressures in the range 2–10 bar can be sufficient. An undesired side-effect of HC is wear and consequent frequent need for replacement of the elements that generate cavitation, ranging from hours to days. Cavitation produces both mechanical (extreme shear forces in the bulk media) and chemical effects in the fluid. Mechanisms of chemical effects involve pyrolysis reactions in and near the cavitation bubbles due to extreme temperature and pressure conditions and radical reactions that can lead to formation of hydroxyl ($HO\bullet$) and hydroperoxyl ($HOO\bullet$) radicals and hydrogen peroxide (H_2O_2).

The experiment was designed as a scale-up semi-batch system with a volume of 50–83 L. It consisted of a closed tank, operated at atmospheric pressure, with one loop for ozone introduction through Venturi type injector and static mixer to assure proper mass transfer efficiency, where centrifugal pump with 0.5 kW power provided the driving force. The other loop was used to perform AOPs in an annular vertical photolytic reactor. When H_2O_2 /UV and O_3 /UV AOPs were operated with hydrodynamic cavitation, generators were fitted at the inlet of the photolytic reactor to induce cavitation in the UV irradiated zone, with the effect being measured by UV irradiation sensor.

Variable frequency controlled centrifugal pump with 0.75 kW power was used to provide the driving force to run the AOP and HC loop between 4 to 7 bar pressure. The system was equipped with precision on-line electronic flow meters, pressure and temperature transmitters. System was controlled, the parameters were set and probe/gauge data logged by SCADA/computer. Throttle valves were used for additional precise flow balancing between the loops and a spill valve for additional pressure control. The materials used were stainless steel 1.4404/316 L grade (tank, cavitation generators, and pumps), quartz glass (photolytic reactor) and PVC-U (piping). Ozone generator was fed by pure oxygen from gas bottles. Gas flow rate was 30 L h⁻¹. Ozone concentration was adjusted by regulating the power of the generator converter and controlled by on-line ozone gas analyzer. Introduced ozone dosages were ranging between 2 and 14 mg O₃ L⁻¹. Ozone concentration was measured in the offgas leaving the system, as well as dissolved ozone in water (amperometric on-line system, accuracy ± 5%) and redox potential. Hydrogen peroxide (30 % w/w, Ph. Eur., USP, pharma grade by AppliChem) was dosed for H₂O₂/UV AOPs via a precise metering pump in concentrations between 4 and 12 mg H₂O₂ L⁻¹. UV system consisted of vertical photolytic reactor (type E10-PH by WEDECO) with axially symmetrical arrangement of 6 UV lamps, each with 12,5 W output at 254 nm and certified UV sensor with the accuracy of ±3%. Beforehand, collimated beam device (CBD) was used in parallel to H₂O₂/UV AOPs to calibrate dose-performance of the system, using methylene blue degradation as a benchmark. The UV reactor was modified to fit an installation of hydrodynamic cavitation generators. HC generators were self-designed nozzle and orifice plates with 4, 8 and 18 openings with total cross-section of 4.91 mm² (the nozzle and the orifice plate with 4 openings), 4.87 mm² (the orifice with 8 openings) and 5.97 mm² (the orifice with 18 openings). Cavitation numbers (C_v) between 0.09 and 0.23 were used in the experiments with 3 to 9 number of passes, which was too low to induce any measurable chemical effects due to cavitation alone. Inlet pressures between 4 and 7 bars were applied to the HC generators to investigate the effects.

Removal of DOC, originating from humic acid, was improved with H₂O₂/UV AOPs combined with HC, compared to H₂O₂/UV AOPs alone, as presented in Figure 66. The better performance can be observed when water has higher UV absorbance (UVA from 0.067 to 0.062 cm⁻¹) and for smaller H₂O₂ concentrations (4–8 mg L⁻¹). This can be explained by more intensive turbulence (especially radial) and hence dispersion with better distribution of H₂O₂ in an uneven UV irradiated field inside photolytic reactor when HC was used. At higher UV absorbance of the matrix this means more photolytic reactions can occur to produce radicals and oxidative effect.

Observations indeed showed this effect is lower at higher H₂O₂ concentration and lower UV absorbance. On the contrary, O₃/UV AOPs were able to remove more DOC when they were operated without HC, as presented in Figure 65. It is characteristic of O₃/UV AOPs that HO• is produced by first converting O₃ into H₂O₂ by a chain of reactions, which consequently reacts with O₃ to produce HO•.

When these AOPs were performed without HC, the pressure in the photolytic reactor was constant, whereas when HC was used, the large proportion of the reactor was subjected to the effects of cavitation with overall pressures in the reactor near atmospheric (not looking at the effects in or near the cavitation bubbles), without accounting for the possible decomposition of ozone due to cavitation effects. Therefore, less ozone was able to dissolve in the matrix, following Henry's law. Thus, compared to O₃/UV AOPs alone, combination of these with HC resulted in lower yield of HO•, hence lower removal of DOC. The positive impacts of hybrid HC on humic acid DOC removal were most obvious and emphasized for H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and O₃ processes at relatively low oxidants dosages, i.e. up to 2 mg L⁻¹ of O₃, up to 4 mg L⁻¹ of H₂O₂ and up to 300 mJ cm⁻² of UV. When the respective oxidants are applied at higher dosages (more than 2 mg L⁻¹ of O₃ and 4 mg L⁻¹ of H₂O₂), the H₂O₂/O₃ and O₃ processes tend to perform better without the application of hybrid HC, provided that the mass transfer mechanisms of these oxidants are adequately efficient. Special attention has to be paid to the formation of oxidation and disinfection by-products, as formation and quantity of these can vary significantly and depends strongly on the selection of the AOPs and the applied oxidants dosages. The latter was observed especially for H₂O₂/UV AOPs and is also the case for hybrid HC coupled experiments that generally resulted in higher AOX-, THM- and HAA-FPs than AOPs alone. Since data, related to these aspects of HC applications is still scarce, further research is needed on a case-by-case basis.

The effects of the treatment by the applied AOPs alone and those coupled with hydrodynamic cavitation on the decolourization of methylene blue solution and the removal of metaldehyde, diatrizoic acid and iohexol as micropollutants were investigated as well. From the conducted research and under herein described conditions, the application of HC resulted in: (i) increased turbulence throughout much of the plug-flow UV reactor (cavitation zone), with much higher dispersion and diffusion in the form of increased radial and counter-current turbulent eddies, thus improving the exposure of the sample to the uneven UV fluence rate distribution at a given cross-section of the reactor in the cavitation zone; (ii) improved mass transfer of the oxidants and a higher yield of radical species (HO• and HOO•) that was expressed in the increased removal rate of the investigated organic pollutants.

The results of the electric energy per order of removal (*E*_{EO}, Chapters 6.1.5., 6.2.4. and 6.3.8.) show that the application of hybrid HC, as showed herein, can also be as efficient in terms of the electrical energy consumption as the applied AOPs alone. The potential benefits of the HC application as a hybrid process to the applied AOPs were emphasized in the conditions of relatively (i) high UV absorbance (at $\lambda = 254$ nm) and colourization of the matrix, i.e. unfavourable conditions for the efficient fluence rate distribution in the photolytic reactor; (ii) high pollutant concentrations; (iii) low dosages of oxidants and UV; (iv) low ratio of (photo-) oxidants dosages to pollutant concentration. When issues of additional energy consumption to drive the process and material wear of HC generators will be improved and optimised, the potentials of such technology are believed to increase significantly.

LITERATURA IN VIRI

1. Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80:351–365.
doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067
2. Dotson, A.D., Keen, V. S., Metz, D., Linden, K.G., 2010. UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water Res* 44:3703–3713.
doi: 10.1016/j.watres.2010.04.006
3. Świetlik, J., Dabrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res* 38:547–558. doi: 10.1016/j.watres.2003.10.034
4. Świetlik, J., Sikorska, E., 2006. Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish J Environ Stud* 15:145–153.
5. Sarathy, S., Mohseni, M., 2010. Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. *Water Res* 44:4087–4096. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.025
6. Rodrigues, A., Brito, A., Janknecht, P., Proença, M.F., Nogueira, R., 2009. Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *J Environ Monit* 11:377–382. doi: 10.1039/B811942B
7. Crittenden, J.C., 2012. *MWH's water treatment: principles and design*. 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, USA
8. Kokorite, I., Klavins, M., Rodinov, V., Springe, G., 2012. Trends of natural organic matter concentrations in river waters of Latvia. *Environ Monit Assess* 184:4999–5008.
doi: 10.1007/s10661-011-2315-0
9. Bekbolet, M., Uyguner, C.S., Selcuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A. D., Meriç, S., Belgiorno, V., 2005. Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. *Desalination* 176:155–166. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.011
10. Yavich, A.A., Lee, K-H., Chen, K-C., Pape, L., Masten, S.J., 2004. Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Water Res* 38:2839–2846.

doi: 10.1016/j.watres.2004.03.040

11. Toor, R., Mohseni, M., 2007. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66:2087–2095. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.043
12. Chowdhury, F.L., Bérubé, P.R., Mohseni, M., 2008. Characteristics of Natural Organic Matter and Formation of Chlorinated Disinfection By-Products from Two Source Waters that Respond Differently to Ozonation. *Ozone Sci Eng* 30:321–331. doi: 10.1080/01919510802169272
13. Sarathy, S., Mohseni, M., 2009. The fate of natural organic matter during UV/H₂O₂ advanced oxidation of drinking water. A paper submitted to the *Journal of Environmental Engineering and Science*. *Can J Civ Eng* 36:160–169. doi: 10.1139/S08-045
14. USEPA, 2006. Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule. United States Environmental protection agency, ZDA
15. Ikehata, K., Gamal El-Din, M., Snyder, S. A., 2008. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone Sci Eng* 30:21–26. doi: 10.1080/01919510701728970
16. Singh, S., Seth, R., Tabe, S., Yang, P., 2015. Oxidation of Emerging Contaminants during Pilot-Scale Ozonation of Secondary Treated Municipal Effluent. *Ozone Sci Eng* 37:323–329. doi: 10.1080/01919512.2014.998755
17. Derco, J., Valičková, M., Šilhárová, K., Dudáš, J., Luptáková, A., 2013. Removal of selected chlorinated micropollutants by ozonation. *Chem Pap* 67:1585–1593. doi: 10.2478/s11696-013-0324-x
18. Vasquez, M.I., Lambrianides, A., Schneider, M., Kuemmerer, K., Fatta-Kassinos, D., 2014. Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know. *J Hazard Mater* 279:169–189. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.069
19. Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H., 2005. Elimination of Swimming Pool Water Disinfection By-products with Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Acta Hydrochim Hydrobiol* 33:585–594. doi: 10.1002/aheh.200400605
20. Barbot, E., Moulin, P., 2008. Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process. *J Memb Sci* 314:50–57. doi: 10.1016/j.memsci.2008.01.033
21. De Laat, J., Feng, W., Freyfer, D.A., Dossier-Berne, F., 2011. Concentration levels of urea in

- swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Res* 45:1139–1146. doi: 10.1016/j.watres.2010.11.005
22. Weaver, W. A., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M.R., Blatchley III., E.R., 2009, Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Res* 43:3308–3318. doi: 10.1016/j.watres.2009.04.035
23. Judd, S.J., Black, S.H., 2000. Disinfection by-product formation in swimming pool waters: A simple mass balance. *Water Res* 34:1611–1619. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00316-4
24. Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F.H., Zwiener, C., 2005. Swimming pool water—fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Res* 39:4494–4502. doi: 10.1016/j.watres.2005.09.005
25. Lee, J., Ha, K-T., Zoh, K-D., 2009. Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Sci Total Environ* 407:1990–1997. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.021
26. Wang, K., Guo, J., Yang, M., Junji, H., Deng, R., 2009. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* 162:1243–1248. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.012
27. Saquib, M., Vinckier, C., Van der Bruggen, B., 2010.) The effect of UF on the efficiency of O₃/H₂O₂ for the removal of organics from surface water. *Desalination* 260:39–42. doi: 10.1016/j.desal.2010.05.003
28. Glaze, W.H., Kang, J-W., Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci Eng* 9:335–352. doi: 10.1080/01919518708552148
29. Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A., 2010. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications: Second Edition. *Ozonation Water Waste Water A Pract Guid to Underst Ozone its Appl Second Ed.* doi: 10.1002/9783527628926
30. Parsons, S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London
31. Meunier, L., Canonica, S., von Gunten, U., 2006. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Res* 40:1864–1876. doi: 10.1016/j.watres.2006.02.030
32. Jasim, S.Y., Ndongue, S., Alshikh, O., Jamal, A., 2012. Impact of Ozone and Hydrogen

- Peroxide vs. UV and Hydrogen Peroxide on Chlorine Residual. *Ozone Sci Eng* 34:16–25. doi: 10.1080/01919512.2012.640223
33. Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H-P., Egli, T., von Gunten, U., 2006. Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Res* 40:2275–2286. doi: 10.1016/j.watres.2006.04.029
34. Von Sonntag, C., 2008. Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects. *Water Sci Technol* 58:1015–1021. doi: 10.2166/wst.2008.467
35. Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res* 37:1443–1467. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8
36. Arrojo, S., Nerín, C., Benito, Y., 2007. Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process. *Ultrason Sonochem* 14:343–349. doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.06.007
37. Arrojo, S., Benito, Y., Martínez Tarifa, A., 2008. A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation. *Ultrason Sonochem* 15:903–908. doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.11.001
38. Karamah, E.F., Bismo, S., Purwanto, W.W., 2013. Significance of Acoustic and Hydrodynamic Cavitations in Enhancing Ozone Mass Transfer. *Ozone Sci Eng* 35:482–488. doi: 10.1080/01919512.2013.820640
39. Braeutigam, P., Wu, Z-L., Stark, A., Ondruschka, B., 2009. Degradation of BTEX in Aqueous Solution by Hydrodynamic Cavitation. *Chem Eng Technol* 32:745–753. doi: 10.1002/ceat.200800626
40. Arrojo, S., Benito, Y., 2008. A theoretical study of hydrodynamic cavitation. *Ultrason Sonochem* 15:203–211. doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.03.007
41. Jyoti, K.K., Pandit, A. B., 2004. Effect of cavitation on chemical disinfection efficiency. *Water Res* 38:2249–2258. doi: 10.1016/j.watres.2004.02.012
42. Jyoti, K.K., Pandit, A. B., 2004. Ozone and cavitation for water disinfection. *Biochem Eng J* 18:9–19. doi: 10.1016/S1369-703X(03)00116-5
43. Jyoti, K.K., Pandit, A. B., 2003. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation. *Ultrason Sonochem* 10:255–264. doi: 10.1016/S1350-4177(03)00095-6

44. Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res* 8:501–551. doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7
45. Franke, M., Braeutigam, P., Wu, Z-L., Ren, Y., Ondruschka, B., 2011. Enhancement of chloroform degradation by the combination of hydrodynamic and acoustic cavitation. *Ultrason Sonochem* 18:888–894. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.011
46. Bagal, M. V., Gogate, P.R., 2013. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. *Ultrason Sonochem* 20:1226–1235. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.02.004
47. Schröter, W., Schnabel, A., Bibrack, H., et al., 1993. *Kemija: splošni priročnik*, 1. izdaja. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije
48. Dojlido, J., Best, G. A., 1993. *Chemistry of water and water pollution*. E. Horwood, New York, USA
49. Ghernaout, D., 2014, The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. *J King Saud Univ - Sci* 26:169–180. doi: 10.1016/j.jksus.2013.09.005
50. Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83:1431–1442. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.018
51. Judd, S., Bullock, G., 2003. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere* 51:869–879. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00156-5
52. Pagano, T., Bida, M., Kenny, J., 2014. Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate. *Water* 6:2862–2897. doi: 10.3390/w6102862
53. Ghernaout, D., Ghernaout, B., Kellil, A., 2009. Natural organic matter removal and enhanced coagulation as a link between coagulation and electrocoagulation. *Desalin Water Treat* 2:203–222. doi: 10.5004/dwt.2009.116
54. Fahmi, Nishijima, W., Okada, M., 2003. Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment. *Chemosphere* 50:1043–1048. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00617-3
55. Lin, P., Zhang, X., Wang, J., Zeng, Y., Liu, S., Chen, C., 2015. Comparison of different

- combined treatment processes to address the source water with high concentration of natural organic matter during snowmelt period. *J Environ Sci (China)* 27:51–58. doi: 10.1016/j.jes.2014.04.013
56. Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ Sci Technol* 37:4702–4708. doi: 10.1021/es030360x
57. Van Geluwe, S., Braeken, L., Vinckier, C., Van Der Bruggen, B., 2009. Ozonation and perozonation of humic acids in nanofiltration concentrates. *Desalin Water Treat* 6:217–221.
58. Matilainen, A., Vieno, N., Tuhkanen, T., 2006. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. *Environ Int* 32:324–331. doi: 10.1016/j.envint.2005.06.003
59. Council Directive 98/83/EC of 3 November, 1998 on the quality of water intended for human consumption. The Council of the European Union, Off J Eur Communities L330:32–54
60. Hrudey, S.E., Charrois, J.W.A., 2012. Disinfection By-Products and Human Health. IWA Publishing, Switzerland, Europe
61. Guay, C., Rodriguez, M., Sérodes, J., 2005. Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination* 176:229–240. doi: 10.1016/j.desal.2004.10.015
62. Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC. Off J Eur Union L 064:37–51.
63. United States Environmental Protection Agency, 2010. EPA Drinking Water Guidance on Disinfection By-Products Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water. 1–27.
64. Kim, H., Shim, J., Lee, S., 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* 46:123–130. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00581-6
65. Pravilnik o minimalnih higienskih zahtevah, ki jih morajo izpolnjevati kopališča in kopalna voda v bazenih. Repulika Slovenija, Ministrstvo za zdravje, 2015. Uradni list Republike Slovenije, št. 39/2011 z dne 25.5.2011
66. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from

- aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 35:402–417. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009
67. Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone Sci Eng* 28:353–414. doi: 10.1080/01919510600985937
68. Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res* 41:4373–4382. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.038
69. Gerrity, D., Snyder, S., 2011. Review of Ozone for Water Reuse Applications: Toxicity, Regulations, and Trace Organic Contaminant Oxidation. *Ozone Sci Eng* 33:253–266. doi: 10.1080/01919512.2011.578038
70. Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., Drury, D.D., 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone Sci Eng* 28:445–460. doi: 10.1080/01919510601039726
71. Javier Benitez, F., Acero, J.L., Real, F.J., Roldán, G., 2009. Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere* 77:53–59. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.05.035
72. von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment : From Basic Principles to Applications*. IWA Publishing, London, UK
73. Wang, X., Jia, J., Wang, Y., 2017. Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline. *Chem Eng J* 315:274–282. doi: 10.1016/j.cej.2017.01.011
74. Lin, Y., Peng, Z., Zhang, X., 2009. Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters. *Desalination* 249:235–240. doi: 10.1016/j.desal.2008.06.034
75. Broséus, R., Vincent, S., Aboulfadl, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M., 2009. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res* 43:4707–4717. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.031
76. Rosenfeldt, E., Chen, P., Kullman, S., Linden, K., 2007. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Sci Total Environ* 377:105–113. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.096

77. Yu, H-W., Anumol, T., Park, M., Pepper, I., Scheideler, J., Snyder, S.A., 2015. On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Water Res* 81:250–260. doi: 10.1016/j.watres.2015.05.064
78. Panglisch, S., Kraus, G., Tatzel, A., Lickes, J-P., 2010. Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon and coagulation — Investigations in pilot scale. *Desalination* 250:819–823. doi: 10.1016/j.desal.2008.11.049
79. Schaar, H., Clara, M., Gans, O., Kreuzinger, N., 2010. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environ Pollut* 158:1399–1404. doi: 10.1016/j.envpol.2009.12.038
80. Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater* 149:631–642. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.073
81. Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J., Pulgarin, C., 2009. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Res* 43:3984–3991. doi: 10.1016/j.watres.2009.06.059
82. Musmarra, D., Prisciandaro, M., Capocelli, M., Karatza, D., Iovino, P., Canzano, S., Lancia, A., 2016. Degradation of ibuprofen by hydrodynamic cavitation: Reaction pathways and effect of operational parameters. *Ultrason Sonochem* 29:76–83. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.002
83. Dular, M., Griessler-Bulc, T., Gutierrez-Aguirre, I., Heath, E., Kosjek, T., Krivograd Klemenčič, A., Oder, M., Petkovšek, M., Rački, N., Ravnikar, M., Šarc, A., Širok, B., Zupanc, M., Žitnik, M., Kompare, B., 2016. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. *Ultrason Sonochem* 29:577–588. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.10.010
84. Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blažeka, Ž., Heath, E., 2013. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrason Sonochem* 20:1104–1112. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.12.003
85. Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Stražar, M., Heath, E., 2014. Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater. *Ultrason Sonochem* 21:1213–1221. doi:

10.1016/j.ultsonch.2013.10.025

86. Bagal, M. V., Gogate, P.R., 2014. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrason Sonochem* 21:1035–1043. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.10.020
87. Čehovin, M., Medic, A., Kompare, B., Žgajnar Gotvajn, A., 2016. The Enhancement of H₂O₂ / UV AOPs for the Removal of Selected Organic Pollutants from Drinking Water with Hydrodynamic Cavitation. *Acta Chim Slov* 63:837–849. doi: 10.17344/acsi.2016.2759
88. Ben, W., Qiang, Z., Pan, X., Nie, Y., 2012. Degradation of Veterinary Antibiotics by Ozone in Swine Wastewater Pretreated with Sequencing Batch Reactor. *J Environ Eng* 138:272–277. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000404
89. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J Hazard Mater* 122:243–50. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.004
90. Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., 2010. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason Sonochem* 17:990–1003. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005
91. Lihua, S., Ruiping, L., Shengji, X., Yanling, Y., Guibai, L., 2009. Enhanced As(III) removal with permanganate oxidation, ferric chloride precipitation and sand filtration as pretreatment of ultrafiltration. *Desalination* 243:122–131. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.019
92. Ivančev-Tumbas, I., 2014. The fate and importance of organics in drinking water treatment: a review. *Environ Sci Pollut Res* 21:11794–11810. doi: 10.1007/s11356-014-2894-8
93. Acero, J.L., Benitez, F.J., Leal, A.I., Real, F.J., Teva, F., 2010. Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse. *J Hazard Mater* 177:390–398. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.045
94. Yong, E.L., Lin, Y-P., 2013. Kinetics of Natural Organic Matter as the Initiator, Promoter, and Inhibitor, and Their Influences on the Removal of Ibuprofen in Ozonation. *Ozone Sci Eng* 35:472–481. doi: 10.1080/01919512.2013.820641
95. Rosario-Ortiz, F.L., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2010. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Res* 44:1440–1448. doi: 10.1016/j.watres.2009.10.031

96. Petkovšek, M., Zupanc, M., Dular, M., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., Širok, B., 2013. Rotation generator of hydrodynamic cavitation for water treatment. *Sep Purif Technol* 118:415–423. doi: 10.1016/j.seppur.2013.07.029
97. Prajapat, A.L., Gogate, P.R., 2015. Intensification of depolymerization of aqueous guar gum using hydrodynamic cavitation. *Chem Eng Process Process Intensif* 93:1–9. doi: 10.1016/j.cep.2015.04.002
98. Semitsoglou-Tsiapou, S., Templeton, M.R., Graham, N.J.D., Hernández Leal, L., Martijn, B.J., Royce, A., Kruithof, J.C., 2016. Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop - Kinetics and reaction product formation. *Water Res* 91:285–294. doi: 10.1016/j.watres.2016.01.017
99. Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A., 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194:166–175. doi: 10.1016/j.desal.2005.09.027
100. Jefferson, B., Jarvis, P., Bhagianathan, G.K., Smith, H., Autin, O., Goslan, E.H., MacAdam, J., Carra, I., 2016. Effect of elevated UV dose and alkalinity on metaldehyde removal and THM formation with UV/TiO₂ and UV/H₂O₂. *Chem Eng J* 288:359–367. doi: 10.1016/j.cej.2015.11.071
101. Schlichter, B., Mavrov, V., Chmiel, H., 2004. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination* 168:307–317. doi: 10.1016/j.desal.2004.07.014
102. Liu, Z., Kanjo, Y., Mizutani, S., 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci Total Environ* 407:731–748. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.039
103. Wang, X., Zhang, Y., 2009. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation. *J Hazard Mater* 161:202–207. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.073
104. Joshi, R.K., Gogate, P.R., 2012. Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies. *Ultrason Sonochem* 19:532–539. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.11.005
105. Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv Environ Res* 8:553–597. doi: 10.1016/S1093-0191(03)00031-5

106. Patil, P.N., Gogate, P.R., 2012. Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: Effect of operating parameters and intensification using additives. *Sep Purif Technol* 95:172–179. doi: 10.1016/j.seppur.2012.04.019
107. Patil, P.N., Bote, S.D., Gogate, P.R., 2014. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrason Sonochem* 21:1770–1777. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.024
108. Sonawane, H., Pandit, A.B., 2016. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and Ozone). *Chem Eng J*. doi: 10.1016/j.cej.2016.03.019
109. Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Res* 39:3062–3072. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.011
110. Sieredyńska-Sobecka, B., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., 2005. Removal of micropollutants from water by ozonation/biofiltration process. *Desalination* 182:151–157. doi: 10.1016/j.desal.2005.03.015
111. Siedlecka, E.M., Stepnowski, P., 2006. Treatment of oily port wastewater effluents using the ultraviolet/hydrogen peroxide photodecomposition system. *Water Env Res* 78:852–856. doi: 10.2175/106143005X73109
112. Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D., 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem Eng J* 263:209–219. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.112
113. Mascolo, G., Ciannarella, R., Balest, L., Lopez, A., 2008. Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. *J Hazard Mater* 152:1138–1145. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.120
114. Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqi, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G., Nian, X., 2011. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination* 278:84–90. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.009
115. Cai, M., Su, J., Zhu, Y., Wei, X., Jin, M., Zhang, H., Dong, C., Wei, Z., 2015. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process. *Ultrason Sonochem* 28:302–310. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.001
116. Kidak, R., Ince, N.H., 2007. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol. *J Hazard Mater* 146:630–635. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.106

117. Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E., Bremner, D.H., 2009. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Chem Eng J* 152:498–502. doi: 10.1016/j.cej.2009.05.018
118. Wang, J., Wang, X., Guo, P., Yu, J., 2011. Degradation of reactive brilliant red K-2BP in aqueous solution using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂. *Ultrason Sonochem* 18:494–500. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.08.006
119. Capocelli, M., Prisciandaro, M., Lancia, A., Musmarra, D., 2014. Hydrodynamic cavitation of p-nitrophenol: A theoretical and experimental insight. *Chem Eng J* 254:1–8. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.102
120. Wu, Z., Franke, M., Ondruschka, B., Zhang, Y., Ren, Y., Braeutigam, P., Wang, W., 2011. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. *J Hazard Mater* 190:375–380. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.054
121. Korniluk, M., Ozonik, J., 2011. Application of hydrodynamic cavitation for leachate of municipal landfill site. *Environ Eng* 584–587.
122. Basiri Parsa, J., Ebrahimzadeh Zonouzian, S.A., 2013. Optimization of a heterogeneous catalytic hydrodynamic cavitation reactor performance in decolorization of Rhodamine B: Application of scrap iron sheets. *Ultrason Sonochem* 20:1442–1449. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.04.013
123. Bis, M., Montusiewicz, A., Ozonik, J., Pasieczna-Patkowska, S., 2014. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrason Sonochem* 26:378–387. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.03.003
124. Naffrechoux, E., Chanoux, S., Petrier, C., Suptil, J., 2000. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrason Sonochem* 7:255–259. doi: 10.1016/S1350-4177(00)00054-7
125. Dyck, R., Sadiq, R., Rodriguez, M.J., Simard, S., Tardif, R., 2011. Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model. *Water Res* 45:5084–5098. doi: 10.1016/j.watres.2011.07.005
126. Zwiener, C., Richardson, S.D., de Marini, D., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H., 2007. Drowning In Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water. *J Environ Sci Technol* 41:363–372.
127. Drev, D., Krivograd Klemenčič, A., Škarja, J., Panjan, J., 2015. Problem onesnaženja bazenskih

voda s trihalometani v Sloveniji. Zdr Vestn 84:659–669.

128. Lee, J., Jun, M.J., Lee, M.H., Lee, M.H., Eom, S.W., Zoh, K.D., 2010. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Int J Hyg Environ Health* 213:465–474. doi: 10.1016/j.ijheh.2010.09.005
129. Bessonneau, V., Derbez, M., Clement, M., Thomas, O., 2011. Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools. *Int J Hyg Environ Health* 215:76–85. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.07.009
130. Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C., 2011 Trichloramine in swimming pools – Formation and mass transfer. *Water Res* 45:2681–2690. doi: 10.1016/j.watres.2011.02.024
131. Borgmann-Strahsen, R., 2003. Comparative assessment of different biocides in swimming pool water. *Int Biodeterior Biodegradation* 51:291–297. doi: 10.1016/S0964-8305(03)00040-4
132. Bradford, W.L., 2014. What Bathers Put into a Pool : A Critical Review of Body Fluids and a Body Fluid Analog. *Int J Aquat Res Educ* 8:168–181. doi: <http://dx.doi.org/10.1123/ijare.2013-0028>
133. Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., Horn, H., 2016. Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance. *Water Res* 88:634–642. doi: 10.1016/j.watres.2015.10.061
134. Treguer, R., Tatin, R., Couvert, A., Wolbert, D., Tazi-Pain, A., 2010.) Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation - Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production. *Water Res* 44:781–788. doi: 10.1016/j.watres.2009.10.023
135. Weber, W.J., Huang, Q.G., Pinto, R.A., 2005. Reduction of disinfection byproduct formation by molecular reconfiguration of the fulvic constituents of natural background organic matter. *Environ Sci Technol* 39:6446–6452. doi: 10.1021/es050220i
136. Florentin, A., Hautemanière, A., Hartemann, P., 2011. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int J Hyg Environ Health* 214:461–469. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.07.012
137. Kaydos-Daniels, S.C., Beach, M.J., Shwe, T., Magri, J., Bixler, D., 2008. Health effects associated with indoor swimming pools: A suspected toxic chloramine exposure. *Public Health* 122:195–200. doi: 10.1016/j.puhe.2007.06.011

138. Afifi, M.Z., Blatchley, E.R., 2015. Seasonal dynamics of water and air chemistry in an indoor chlorinated swimming pool. *Water Res* 68:771–783. doi: 10.1016/j.watres.2014.10.037
139. Chowdhury, S., Al-hooshani, K., Karanfil, T., 2014. Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Res* 53:68–109. doi: 10.1016/j.watres.2014.01.017
140. Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J., 2005. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res* 39:2636–2642. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.026
141. Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., 1998. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci Total Environ* 217:155–163. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00174-0
142. Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G., 2001. Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci Total Environ* 264:257–265. doi: 10.1016/S0048-9697(00)00722-1
143. Paopuree, P., Panyakapo, M., Soontornchai, S., 2010. Multi-pathway cancer risk assessment of trihalomethanes exposure from chlorinated tap water and indoor swimming pool. *ICCCE 2010 - 2010 Int Conf Chem Chem Eng Proc* 409–413. doi: 10.1109/ICCCENG.2010.5560402
144. Erdinger, L., Kühn, K.P., Kirsch, F., Feldhues, R., Fröbel, T., Nohynek, B., Gabrio, T., 2004. Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *Int J Hyg Environ Health* 207:571–575. doi: <http://dx.doi.org/10.1078/1438-4639-00329>
145. Aguirre-González, M., Taborda-Ocampo, G., Dussan-Lubert, C., Nerinc, C., Rosero-Moreano, M., 2011. Optimization of the HS-SPME technique by using response surface methodology for evaluating chlorine disinfection by-Products by GC in drinking water. *J Braz Chem Soc* 22:2330–2336. doi: 10.1590/S0103-50532011001200013
146. Sorlini, S., Gialdini, F., Biasibetti, M., Collivignarelli, C., 2014. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. *Water Res* 54:44–52. doi: 10.1016/j.watres.2014.01.038
147. Ammar, T.A., Abid, K.Y., El-Bindary, A.A., El-Sonbati, A.Z., 2014. Chlorine dioxide bulk decay prediction in desalinated drinking water. *Desalination* 352:45–51. doi: 10.1016/j.desal.2014.08.010

148. Spiliotopoulou, A., Hansen, K.M.S., Andersen, H.R., 2015. Secondary formation of disinfection by-products by UV treatment of swimming pool water. *Sci Total Environ* 520:96–105. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.044
149. Righi, E., Fantuzzi, G., Predieri, G., Aggazzotti, G., 2014. Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchem J* 113:23–29. doi: 10.1016/j.microc.2013.11.007
150. Sharpless, C.M., Page, M.A., Linden, K.G., 2003. Impact of hydrogen peroxide on nitrite formation during UV disinfection. *Water Res* 37:4730–4736. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00442-1
151. Cimetiere, N., De Laat, J., 2014. Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study. *Microchem J* 112:34–41. doi: 10.1016/j.microc.2013.09.014
152. World Health Organisation, 2011. WHO guidelines for drinking-water quality. WHO. doi: 10.1016/S1462-0758(00)00006-6
153. De Vera, G.A., Stalter, D., Gernjak, W., Weinberg, H.S., Keller, J., Farre, M.J., 2015. Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation. *Water Res* 87:49–58. doi: 10.1016/j.watres.2015.09.007
154. Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res* 37:1469–1487. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00458-X
155. Ried, A., Mielcke, J., Wieland, A., Schaefer, S., Sievers, M., 2007. An overview of the integration of ozone systems in biological treatment steps. *Water Sci Technol* 55:253–258. doi: 10.2166/wst.2007.413
156. Ried, A., Mielcke, J., Wieland, A., 2009. The Potential Use of Ozone in Municipal Wastewater. *Ozone Sci Eng* 31:415–421. doi: 10.1080/01919510903199111
157. Derco, J., Žgajnar Gotvajn, A., Zagorc-Končan, J., Almásiová, B., Kassai, A., 2010. Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. *Chem Pap* 64:237–245. doi: 10.2478/s11696-009-0116-5
158. Žgajnar Gotvajn, Tišler, T., Zagorc-Končan, J., 2009. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *J Hazard Mater* 162:1446–56. doi:

10.1016/j.jhazmat.2008.06.037

159. Haiß, A., Kümmerer, K., 2006. Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere* 62:294–302. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.05.007
160. Radjenovic, J., Flexer, V., Donose, B.C., Sedlak, D.L., Keller, J., 2013. Removal of the X-ray contrast media diatrizoate by electrochemical reduction and oxidation. *Environ Sci Technol* 47:13686–94. doi: 10.1021/es403410p
161. Pérez, S., Barceló, D., 2007.) Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Anal Bioanal Chem* 387:1235–1246. doi: 10.1007/s00216-006-0953-9
162. Ternes, T.A., Hirsch, R., 2000. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 34:2741–2748. doi: 10.1021/es991118m
163. Dular, M., Petkovšek, M., 2015. On the mechanisms of cavitation erosion – Coupling high speed videos to damage patterns. *Exp Therm Fluid Sci* 68:359–370. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2015.06.001
164. Capocelli, M., Prisciandaro, M., Lancia, A., Musmarra, D., 2013. Modeling of cavitation as an advanced wastewater treatment. *Desalin Water Treat* 51:1609–1614. doi: 10.1080/19443994.2012.705094
165. USEPA, 2006. Evaluation Guidance Manual for the Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule.
166. Degremont, 1991. *Water Treatment Handbook*, 6th ed., Lavoisier, Paris, 1596 str.
167. Elovitz, M.S., von Gunten, U., Kaiser, H-P., 2000. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. *Ozone Sci Eng* 22:123–150. doi: 10.1080/01919510008547216
168. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P., 2009. Review of fluoride removal from drinking water. *J Environ Manage* 91:67–77. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.015
169. Meenakshi, Maheshwari, R.C., 2006. Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater* 137:456–463. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.024
170. Ayoob, S., Gupta, A.K., 2006. Fluoride in Drinking Water : A Review on the Status and Stress

- Effects Fluoride in Drinking Water : A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. doi: 10.1080/10643380600678112
171. Beltrán, F., Rivas, J., Álvarez, P., Montero-de-Espinosa, R., 2002. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. *Ozone Sci Eng* 24:227–237. doi: 10.1080/01919510208901614
172. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption as amended by Regulations 1882/2003/EC and 596/2009/EC. 31 31:1–28. doi: 2004R0726 - v.7 of 05.06.2013
173. Gerrity, D., Owens-Bennett, E., Venezia, T., Stanford, B.D., Plumlee, M.H., Debroux, J., Trussell, R.S., 2014. Applicability of Ozone and Biological Activated Carbon for Potable Reuse. *Ozone Sci Eng* 36:123–137. doi: 10.1080/01919512.2013.866886
174. Mizuno, T., Tsuno, H., 2010. Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous Ozone to Water. *Ozone Sci Eng* 32:3–15. doi: 10.1080/01919510903482376
175. Baawain, M.S., Gamal El-Din, M., Smith, D.W., 2007. Artificial Neural Networks Modeling of Ozone Bubble Columns: Mass Transfer Coefficient, Gas Hold-Up, and Bubble Size. *Ozone Sci Eng* 29:343–352. doi: 10.1080/01919510701549236
176. Roustan, M., Mallevialle, J., Roques, H., Jones, J.P., 1980. Mass Transfer of Ozone to Water: A Fundamental Study. *Ozone Sci Eng* 2:337–344. doi: 10.1080/01919518008550895
177. Koloini, T., 2016. Prenos toplote in snovi, Druga izda. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, Slovenija, 273 str.
178. Jansen, R.H.S., de Rijk, J.W., Zwijnenburg, A., Mulder, M.H.V., Wessling, M., 2005. Hollow fiber membrane contactors—A means to study the reaction kinetics of humic substance ozonation. *J Memb Sci* 257:48–59. doi: 10.1016/j.memsci.2004.07.038
179. Kucka, L., Richter, J., Kenig, E.Y., Górak, A., 2003. Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor. *Sep Purif Technol* 31:163–175. doi: 10.1016/S1383-5866(02)00179-X
180. Kuosa, M., Laari, A., Kallas, J., 2004. Determination of the Henry's Coefficient and Mass Transfer for Ozone in a Bubble Column at Different pH Values of Water. *Ozone Sci Eng* 26:277–286. doi: 10.1080/01919510490455746

181. Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos Chem Phys* 15:4399–4981. doi: 10.5194/acp-15-4399-2015
182. Kosak-Channing, L.F., Helz, G.R., 1983. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6 M ionic strength at 5-30°C. *Environ Sci Technol* 17:145–149. doi: 10.1021/es00109a005
183. Kierzkowska-Pawlak, H., 2012.) Determination of Kinetics in Gas-Liquid Reaction Systems. An Overview. *Ecol Chem Eng S* 19:175–196. doi: 10.2478/v10216-011-0014-y
184. Levenspiel, O., 1999. Chemical reaction engineering, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York, USA
185. van Elk, E.P., Knaap, M.C., Versteeg, G.F., 2007. Application of the penetration theory for gas-liquid mass transfer without liquid bulk: differences with systems with a bulk. *Chem Eng Res Des* 85:516–524. doi: 10.1205/cherd06066
186. van Elk, E.P., Borman, P.C., Kuipers, J.A.M., Versteeg, G.F., 2000. Modelling of gas-liquid reactors - implementation of the penetration model in dynamic modelling of gas-liquid processes with the presence of a liquid bulk. *Chem Eng J* 76:223–237. doi: 10.1016/S1385-8947(99)00162-X
187. Gardoni, D., Vailati, A., Canziani, R., 2012. Decay of Ozone in Water: A Review. *Ozone Sci Eng* 34:233–242. doi: 10.1080/01919512.2012.686354
188. Mathews, A.P., Panda, K.K., 2012. Analysis of Absorption and Reaction Kinetics in the Oxidation of Organics in Effluents Using a Porous Electrode Ozonator. *Chinese J Chem Eng* 20:417–425.
189. Mitani, M.M., Keller, A.A., Sandall, O.C., Rinker, R.G., 2005. Mass transfer of ozone using a microporous diffuser reactor system. *Ozone-Science Eng* 27:45–51. doi: 10.1080/01919510590908995
190. Tiwari, G., Bose, P., 2007. Determination of ozone mass transfer coefficient in a tall continuous flow counter-current bubble contactor. *Chem Eng J* 132:215–225. doi: 10.1016/j.cej.2006.12.025
191. Baawain, M.S., Gamal El-Din, M., Smith, D.W., Mazzei, A., 2011. Hydrodynamic Characterization and Mass Transfer Analysis of an In-Line Multi-Jets Ozone Contactor. *Ozone Sci Eng* 33:449–462. doi: 10.1080/01919512.2011.622705
192. Pines, D.S., Min, K-N., Ergas, S.J., Reckhow, D.A., 2005. Investigation of an Ozone Membrane Contactor System. *Ozone Sci Eng* 27:209–217. doi: 10.1080/01919510590945750

193. Glaze, W.H., 1986. Reaction products of ozone: A review. *Environ Health Perspect* 69:151–157. doi: 10.1289/ehp.8669151
194. Staehelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol* 16:676–681. doi: 10.1021/es00104a009
195. Staehelin, J., Hoigne, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ Sci Technol* 19:1206–1213. doi: 10.1021/es00142a012
196. Hoigne, J., Bader, H., 1979. Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes. *Ozone Sci Eng* 1:73–85. doi: 10.1080/01919517908550834
197. Zepp, R.G., Hoigné, J., Bader, H., 1989. Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water. *J Chem Inf Model* 53:160. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004
198. Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept. *Ozone Sci Eng* 21:239–260. doi: 10.1080/01919519908547239
199. Leitzke, A., von Sonntag, C., 2009. Ozonolysis of Unsaturated Acids in Aqueous Solution: Acrylic, Methacrylic, Maleic, Fumaric and Muconic Acids. *Ozone Sci Eng* 31:301–308. doi: 10.1080/01919510903041354
200. Grosjean, D., Whitmore, P.M., De Moor, C.P., Cass, G.R., Druzik, J.R., 1988. Ozone fading of organic colorants: products and mechanism of the reaction of ozone with curcumin. *Environ Sci Technol* 22:1357–1361. doi: 10.1021/es00176a017
201. Karnik, B.S., Davies, S.H., Baumann, M.J., Masten, S.J., 2005. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. *Water Res* 39:2839–2850. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.073
202. Galapate, R.P., Baes, A.U., Okada, M., 2001. Transformation of Dissolved Organic Matter During Ozonation : Effects on Trihalomethane Formation Potential. *Water Res* 35:2201–2206. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00489-9
203. Chang, C-N., Ma, Y-S., Zing, F-F., 2002. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere* 46:21–30. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00195-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00195-3)
204. Selcuk, H., Vitosoglu, Y., Ozaydin, S., Bekbolet, M., 2005. Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. *Desalination* 176:211–217. doi: 10.1016/j.desal.2004.10.017

205. Roustan, M., Duguet, J.P., Laine, J.M., DoQuang, Z., Mallevalle, J., 1996. Bromate ion formation: Impact of ozone contactor hydraulics and operating conditions. *Ozone-Science Eng* 18:87–97. doi: Doi 10.1080/01919519608547343
206. Chiang, P-C., Chang, E-E., Chang, P-C, Huang, C-P., 2009. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Sci Total Environ* 407:5735–5742. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.07.024
207. Huang, W-J., Chen, L-Y., Peng, H-S., 2004. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation. *Environ Int* 29:1049–1055. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00099-0
208. Bose, P., Reckhow, D., 2007. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Res* 41:1516–1524. doi: 10.1016/j.watres.2006.12.027
209. Seredyńska-Sobecka, B., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., 2006. Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process. *Desalination* 198:265–273. doi: 10.1016/j.desal.2006.01.027
210. Hammes, F., Meylan, S., Salhi, E., Koster, O., Egli, T., Von Gunten, U., 2007. Formation of assimilable organic carbon (AOC) and specific natural organic matter (NOM) fractions during ozonation of phytoplankton. *Water Res* 41:1447–1454. doi: 10.1016/j.watres.2007.01.001
211. Klymenko, N.A., Kozyatnyk, I.P., Savchyna, L.A., 2010. Removing of fulvic acids by ozonation and biological active carbon filtration. *Water Res* 44:5316–5322. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.035
212. Hoigné, J., Bader, H., 1978. Ozonation of water: Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. *ES T Contents* 12:79–84. doi: 10.1021/es60137a005
213. Čehovin, M., 2009. Uporaba UV svetlobe v zdravstveni hidrotehniki-tehnološki, tehnični in inženirski vidiki. Diplomsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za okoljsko gradbeništvo, Inštitut za zdravstveno hidrotehniko (IZH)
214. Chin, A., Bérubé, P.R., 2005. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Res* 39:2136–2144. doi: 10.1016/j.watres.2005.03.021
215. Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., von Gunten, U., 2006. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res* 40:3695–3704. doi: 10.1016/j.watres.2006.09.008

216. Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., 2007. The ROH₂UV concept to characterize and model UV/H₂O₂ process in natural waters. *Environ Science Technol* 41:2548–2553.
217. Acero, J.L., von Gunten, U., 2001. Characterization of oxidation processes : Ozonation and the AOP O₃/ H₂O₂. *Water Res* 35:90–100. doi: 10.1016/0043
218. Irabelli, A., Jasim, S., Biswas, N., 2008. Pilot-Scale Evaluation of Ozone vs. Peroxone for Trihalomethane Formation. *Ozone Sci Eng* 30:356–366. doi: 10.1080/01919510802333092
219. Alsheyab, M.A., Munoz, A.H., 2006. Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃). *Desalination* 194:121–126. doi: 10.1016/j.desal.2005.10.028
220. Mosteo, R., Miguel, N., Martin-Muniesa, S., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2009. Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process. *J Hazard Mater* 172:661–666. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.048
221. Autin, O., Hart, J., Jarvis, P., MacAdam, J., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2013. The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Water Res* 47:2041–2049. doi: 10.1016/j.watres.2013.01.022
222. Autin, O., Hart, J., Jarvis, P., MacAdam, J., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2013. Comparison of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes in an annular photoreactor for removal of micropollutants: Influence of water parameters on metaldehyde removal, quantum yields and energy consumption. *Appl Catal B Environ* 138–139:268–275. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.02.045
223. Glauner, T., Frimmel, F.H., 2006. Advanced oxidation - a powerful tool for pool water treatment. International Ozone Association (European-Africa-Australasia Group) International Conference Ozone and UV, Berlin, 3. april 2006
224. Hansen, K.M.S., Spiliotopoulou, A., Cheema, W.A., Andersen, H.R., 2016. Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products - A laboratory study. *Chem Eng J* 289:277–285. doi: 10.1016/j.cej.2015.12.052
225. Cassan, D., Mercier, B., Castex, F., Rambaud, A., 2006. Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere* 62:1507–1513. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.06.006
226. Zare Afifi, M., Blatchley, E.R., 2016. Effects of UV-based treatment on volatile disinfection

- byproducts in a chlorinated, indoor swimming pool. *Water Res* 105:167–177. doi: 10.1016/j.watres.2016.08.064
227. Cheema, W.A., Kaarsholm, K.M.S., Andersen, H.R., 2017. Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water. *Water Res Revision* p:141–149. doi: 10.1016/j.watres.2016.12.008
228. Rodi, W., 1993. *Turbulence Models and Their Application in Hydraulics*, 3. izdaja. A.A. Balkema, Rotterdam, Nizozemska, Rotterdam
229. Rajar, R., 1997. *Hidromehanika*, Ponatis. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Ljubljana
230. Bollrich, G., 2007. *Technische Hydromechanik Band 1*, HUSS-MEDIEN, Berlin, Germany
231. Liu, D., Wu, C., Linden, K., Ducoste, J., 2007. Numerical simulation of UV disinfection reactors: Evaluation of alternative turbulence models. *Appl Math Model* 31:1753–1769. doi: 10.1016/j.apm.2006.06.004
232. Dular, M., Sirok, B., Stoffel, B., 2005. The influence of the gas content of water and the flow velocity on cavitation erosion aggressiveness. *Stroj VESTNIK-JOURNAL Mech Eng* 51:132–145.
233. Rhim, J.A., Yoon, J.H., 2005. Mass transfer characteristics and overall mass transfer coefficient in the ozone contactor. *Korean J Chem Eng* 22:201–207. doi: 10.1007/BF02701485
234. Wu, Z-L., Ondruschka, B., Bräutigam, P., 2007. Degradation of Chlorocarbons Driven by Hydrodynamic Cavitation. *Chem Eng Technol* 30:642–648. doi: 10.1002/ceat.200600288
235. Braeutigam, P., Franke, M., Wu, Z-L., Ondruschka, B., 2010. Role of Different Parameters in the Optimization of Hydrodynamic Cavitation. *Chem Eng Technol* 932–940. doi: 10.1002/ceat.201000021
236. Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2005. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. *Ultrason Sonochem* 12:21–27. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.03.007
237. Moholkar, V.S., Senthil Kumar, P., Pandit, A.B., 1999. Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects. *Ultrason Sonochem* 6:53–65. doi: 10.1016/S1350-4177(98)00030-3
238. Mishra, K.P., Gogate, P.R., 2010. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Sep Purif Technol* 75:385–391. doi: 10.1016/j.seppur.2010.09.008

239. Šarc, A., Stepišnik-Perdih, T., Petkovšek, M., Dular, M., 2017. The issue of cavitation number value in studies of water treatment by hydrodynamic cavitation. *Ultrason Sonochem* 34:51–59. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.05.020
240. Badve, M.P., Alpar, T., Pandit, A.B., Gogate, P.R., Csoka, L., 2015. Modeling the shear rate and pressure drop in a hydrodynamic cavitation reactor with experimental validation based on KI decomposition studies. *Ultrason Sonochem* 22:272–277. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.017
241. Cvetković, M., Kompare, B., Krivograd Klemenčič, A.K., 2015. Application of hydrodynamic cavitation in ballast water treatment. *Environ Sci Pollut Res* 22:7422–7438. doi: 10.1007/s11356-015-4360-7
242. Cvetković, M., Grego, M., Turk, V., 2015. The efficiency of a new hydrodynamic cavitation pilot system on *Artemia salina* cysts and natural population of copepods and bacteria under controlled mesocosm conditions. *Mar Pollut Bull* 105:341–350. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.030
243. Petkovšek, M., Mlakar, M., Levstek, M., Stražar, M., Širok, B., Dular, M., 2015. A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for waste-activated sludge disintegration. *Ultrason Sonochem* 26:408–414. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.01.006
244. Saharan, V.K., Pandit, A.B., Satish Kumar, P.S., Anandan, S., 2012. Hydrodynamic Cavitation as an Advanced Oxidation Technique for the Degradation of Acid Red 88 Dye. *Ind Eng Chem Res* 51:1981–1989. doi: 10.1021/ie200249k
245. Srinivasan, V., Salazar, A.J., Saito, K., 2009. Numerical simulation of cavitation dynamics using a cavitation-induced-momentum-defect (CIMD) correction approach. *Appl Math Model* 33:1529–1559. doi: 10.1016/j.apm.2008.02.005
246. Morgut, M., Nobile, E., Biluš, I., 2011. Comparison of mass transfer models for the numerical prediction of sheet cavitation around a hydrofoil. *Int J Multiph Flow* 37:620–626. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.03.005
247. Kozubková, M., Rautová, J., Bojko, M., 2012. Mathematical model of cavitation and modelling of fluid flow in cone. *Procedia Eng* 39:9–18. doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.002
248. Huang, B., Wang, G.Y., Yuan, H.T., 2010. A cavitation model for cavitating flow simulations. *J Hydrodyn* 22:756–762. doi: 10.1016/S1001-6058(10)60033-9
249. Dular, M., Bachert, R., Stoffel, B., Širok, B., 2005. Experimental evaluation of numerical

- simulation of cavitating flow around hydrofoil. *Eur J Mech B/Fluids* 24:522–538. doi: 10.1016/j.euromechflu.2004.10.004
250. Moholkar, V.S., Pandit, A.B., 2001. Numerical investigations in the behaviour of one-dimensional bubbly flow in hydrodynamic cavitation. *Chem Eng Sci* 56:1411–1418. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00365-1
251. Krishnan, J.S., Dwivedi, P., Moholkar, V.S., 2006. Numerical investigation into the chemistry induced by hydrodynamic cavitation. *Ind Eng Chem Res* 45:1493–1504. doi: 10.1021/ie050839t
252. Kumar, P., Moholkar, V.S., 2011. Numerical Assessment of Hydrodynamic Cavitation Reactors Using Organic Solvents. *Ind Eng Chem Res* 50:4769–4775. doi: 10.1021/ie1025024
253. Moholkar, V.S., Pandit, A. B., 2001. Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: A unified approach. *Chem Eng Sci* 56:6295–6302. doi: 10.1016/S0009-2509(01)00253-6
254. Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2000. Engineering Design Methods for Cavitation Reactors II: Hydrodynamic Cavitation. *AIChE J* 46:1641–1649. doi: 10.1002/aic.690460815
255. Sampath Kumar, K., Moholkar, V.S., 2007. Conceptual design of a novel hydrodynamic cavitation reactor. *Chem Eng Sci* 62:2698–2711. doi: 10.1016/j.ces.2007.02.010
256. Sharma, A., Gogate, P.R., Mahulkar, A., Pandit, A.B., 2008. Modeling of hydrodynamic cavitation reactors based on orifice plates considering hydrodynamics and chemical reactions occurring in bubble. *Chem Eng J* 143:201–209. doi: 10.1016/j.cej.2008.04.005
257. Braeutigam, P., Wu, Z-L., Stark, A., Ondruschka, B., 2010. Roles of Pumps and Bypass in Chemistry Induced by Hydrodynamic Cavitation. *Chem Eng Technol* 33:341–346. doi: 10.1002/ceat.200900434
258. Vichare, N.P., Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2000. Optimization of hydrodynamic cavitation using a model reaction. *Chem Eng Technol* 23:683–690. doi: 10.1002/1521-4125(200008)23:8<683::AID-CEAT683>3.0.CO;2-9
259. Kumar, P.S., Pandit, A.B., 1999. Modeling Hydrodynamic Cavitation. *Chem Eng Technol* 22:1017–1027. doi: 10.1002/(SICI)1521-4125(199912)22:12<1017::AID-CEAT1017>3.0.CO;2-L
260. Bagal, M.V., Gogate, P.R., 2014. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrason Sonochem* 21:1035–1043. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.10.020

261. Raut-Jadhav, S., Saharan, V.K., Pinjari, D., Sonawane, S., Saini, D., Pandit, A., 2013. Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. *J Hazard Mater* 261:139–147. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.012
262. Kang, J-W., Hung, H-M., Lin, A., Hoffmann, M.R., 1999. Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic. *Environmantal Sci Technol* 33:3199–3205.
263. Kang, J.W., Hoffmann, M.R., 1998. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert- butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. *Environ Sci Technol* 32:3194–3199. doi: 10.1021/es970874u
264. Gore, M.M., Saharan, V.K., Pinjari, D.V., Chavan, P.V., Pandit, A.B., 2014. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. *Ultrason Sonochem* 21:1075–1082. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.015
265. Čehovin, M., Medic, A., Scheideler, J., Mielcke, J., Ried, A., Kompare, B., Žgajnar Gotvajn, A., 2017. Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water. *Ultrason Sonochem* 37:394–404. doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.01.036
266. Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B., 2006. Cavitation: A technology on the horizon. *Curr Sci* 91:35–46.
267. Fathul Karamah, E., Sunarko, I., 2013. Disinfection of Bacteria Escherichia Coli Using Hydrodynamic Cavitation. *Int J Technol* 3:209–216.
268. Li, P., Song, Y., Yu, S., Park, H., 2015. The effect of hydrodynamic cavitation on *Microcystis aeruginosa*: Physical and chemical factors. *Chemosphere* 136:245–251. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.017
269. Braeutigam, P., Franke, M., Schneider, R.J., Lehmann, A., Stolle, A., Ondruschka, B., 2012. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water Res* 46:2469–2477. doi: 10.1016/j.watres.2012.02.013
270. Gogate, P.R., Mededovic-Thagard, S., McGuire, D., Chapas, G., Blackmon, J., Cathey, R., 2014. Hybrid reactor based on combined cavitation and ozonation: From concept to practical reality. *Ultrason Sonochem* 21:590–598. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.08.016

271. Gogate, P.R., Patil, P.N., 2015. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. *Ultrason Sonochem* 25:60–69. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.016
272. Barik, A.J., Gogate, P.R., 2016. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using combined strategies based on ultrasound, photolysis and ozone. *Ultrason Sonochem* 28:90–99. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.001
273. Prajapat, A.L., Gogate, P.R., 2016. Intensified depolymerization of aqueous polyacrylamide solution using combined processes based on hydrodynamic cavitation, ozone, ultraviolet light and hydrogen peroxide. *Ultrason Sonochem* 31:Accepted manuscript. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.021
274. Zhang, H., Duan, L., Zhang, D., 2007. Absorption kinetics of ozone in water with ultrasonic radiation. *Ultrason Sonochem* 14:552–556. doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.09.005
275. Sierka, R.A., Amy, L.G., 1985. Catalytic Effects of Ultraviolet Light and/or Ultrasound On The Ozone Oxidation of Humic Acid and Trihalomethane Precursors. *Ozone Sci Eng* 7:47–62. doi: 10.1080/01919518508552322
276. Sierka, R.A., 1984. The High Temperature Treatment of Trinitrotoluene (TNT) and Cyclotrimethylene-Trinitramine (RDX) with Ozone and Ultrasound. *Ozone Sci Eng* 6:275–290. doi: 10.1080/01919518408551032
277. Laugier, F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A.M., Delmas, H., 2008. Ultrasound in gas-liquid systems: Effects on solubility and mass transfer. *Ultrason Sonochem* 15:965–972. doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.03.003
278. Rooze, J., Rebrov, E.V., Schouten, J.C., Keurentjes, J.T.F., 2013. Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review. *Ultrason Sonochem* 20:1–11. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.04.013
279. USEPA, 1994. CAV-OX Cavitation Oxidation Process Magnum Water Technology, Inc.
280. Trach, R.J., 1996. Ultraviolet/Oxidation Treatment. Ground-Water Remediat. Technol. Anal. Cent., Technology Overview Report, GWRTAC, Pittsburg, PA, USA
281. Giannakis, S., Jovic, M., Gasilova, N., Pastor Gelabert, M., Schindelholz, S., Furbringer, J-M., Girault, H., Pulgarin, C., 2016. Iohexol degradation in wastewater and urine by UV-based Advanced Oxidation Processes (AOPs): Process modeling and by-products identification. *J Environ Manage*. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.004

282. Lo, J.C.Y., Darracq, M.A., Clark, R.F., 2014. A review of methylene blue treatment for cardiovascular collapse. *J Emerg Med* 46:670–679. doi: 10.1016/j.jemermed.2013.08.102
283. Cortazzo, J.A., Lichtman, A.D., 2014. Methemoglobinemia: a review and recommendations for management. *J Cardiothorac Vasc Anesth* 28:1043–1047. doi: 10.1053/j.jvca.2013.02.005
284. Juffermans, N.P., Vervloet, M.G., Daemen-Gubbels, C.R.G., Binnekade, J.M., Jong, M.D., Groeneveld, A.B.J., 2010. A dose-finding study of methylene blue to inhibit nitric oxide actions in the hemodynamics of human septic shock. *Nitric Oxide - Biol Chem* 22:275–280. doi: 10.1016/j.niox.2010.01.006
285. Lee, S-L., Liew, S-W., Ong, S-T., 2016. Experimental Design Approach for Methylene Blue Dye Removal in Aqueous Environment by Nitrilotriacetic Modified Banana Pith. *Acta Chim Slov* 63:144–153. doi: 10.17344/acsi.2015.2068
286. Al jibouri, A.K.H., Wu, J., Upreti, S.R., 2015. Continuous ozonation of methylene blue in water. *J Water Process Eng* 8:142–150. doi: 10.1016/j.jwpe.2015.10.002
287. Zhuo, Q., Ma, H., Wang, B., Fan, F., 2008. Degradation of methylene blue: Optimization of operating condition through a statistical technique and environmental estimate of the treated wastewater. *J Hazard Mater* 153:44–51. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.017
288. Zhang, J., Lee, K.H., Cui, L., Jeong, T., 2009. Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *J Ind Eng Chem* 15:185–189. doi: 10.1016/j.jiec.2008.09.014
289. Li, M., Qiang, Z., Pulgarin, C., Kiwi, J., 2016. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. *Appl Catal B Environ* 187:83–89. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.014
290. Satoh, A.Y., Trosko, J.E., Masten, S.J., 2007. Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a Fenton's reaction aqueous solution. *Environ Sci Technol* 41:2881–2887. doi: 10.1021/es0617800
291. Wang, Z., Lin, Y.L., Xu, B., Xia, S.J., Zhang, T.Y., Gao, N.Y., 2016. Degradation of iohexol by UV/chlorine process and formation of iodinated trihalomethanes during post-chlorination. *Chem Eng J* 283:1090–1096. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.043
292. Zhang, Y., Lv, T., Carvalho, P.N., Zhang, L., Arias, C.A., Chen, Z., Brix, H., 2016. Ibuprofen and iohexol removal in saturated constructed wetland mesocosms. *Ecol Eng* 98:394–402. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.05.077

293. Kormos, J.L., Schulz, M., Ternes, T.A., 2011. Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. *Environ Sci Technol* 45:8723–8732. doi: 10.1021/es2018187
294. Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res* 38:2918–2926. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029
295. Duirk, S.E., Lindell, C., Cornelison, C.C., Kormos, J., Ternes, T.A., Attene-Ramos, M., Osiol, J., Wagner, E.D., Plewa, M.J., Richardson, S.D., 2011. Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging. *Environ Sci Technol* 45:6845–6854. doi: 10.1021/es200983f
296. Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res* 46:2815–2827. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.036
297. Allard, S., Criquet, J., Prunier, A., Falantin, C., Le Person, A., Yat-Man Tang, J., Croue, J.P., 2016. Photodecomposition of iodinated contrast media and subsequent formation of toxic iodinated moieties during final disinfection with chlorinated oxidants. *Water Res* 103:453–461. doi: 10.1016/j.watres.2016.07.050
298. Giannakis, S., Gamarra Vives, F.A., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L.F., Pulgarin, C., 2015. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Res* 84:295–306. doi: 10.1016/j.watres.2015.07.030
299. Pereira, V.J., Linden, K.G., Weinberg, H.S., 2007. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Res* 41:4413–4423. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.056
300. Rastogi, T., Leder, C., Kümmerer, K., 2014. Qualitative environmental risk assessment of photolytic transformation products of iodinated X-ray contrast agent diatrizoic acid. *Sci Total Environ* 482–483:378–388. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.139
301. Bocos, E., Oturan, N., Pazos, M., Sanroman, M.A., Oturan, M.A., 2016. Elimination of radiocontrast agent diatrizoic acid by photo-Fenton process and enhanced treatment by coupling with electro-Fenton process. *Environ Sci Pollut Res* 23:19134–19144. doi: 10.1007/s11356-016-7054-x

302. Velo-Gala, I., López-Peñalver, J.J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., 2014. Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, Fe (VI) and UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$. *Chem Eng J* 241:504–512. doi: 10.1016/j.cej.2013.10.036
303. Bocos, E., Oturan, N., Sanroman, M.A., Oturan, M.A., 2016. Elimination of radiocontrast agent Diatrizoic acid from water by electrochemical advanced oxidation: Kinetics study, mechanism and mineralization pathway. *J Electroanal Chem* 772:1–8. doi: 10.1016/j.jelechem.2016.04.011
304. Real, F.J., Javier Benitez, F., Acero, J.L., Sagasti, J.J.P., Casas, F., 2009. Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters. *Ind Eng Chem Res* 48:3380–3388. doi: 10.1021/ie801762p
305. DIN EN 1484:1997-08 (1997) Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).
306. Simard, A., Pelletier, G., Rodriguez, M., 2011.) Water residence time in a distribution system and its impact on disinfectant residuals and trihalomethanes. *J Water Supply Res Technol - AQUA* 60:375–390. doi: 10.2166/aqua.2011.019
307. DiGiano, F.A., Zhang, W., Travaglia, A., 2005. Calculation of the mean residence time in distribution systems from tracer studies and models. *J Water Supply Res Technol - AQUA* 54:1–14.
308. Delisle, F.-J., Rochette, S., Pelletier, G., Asadzadeh, M., Tolson, B.A., Rodriguez, M.J., 2015. Minimizing water residence time in Quebec City's main distribution network using hybrid discrete dynamically dimensioned search (HD-DDS): Part II. *J Water Supply Res Technol* 64:378–390. doi: 10.2166/aqua.2014.054
309. DIN EN ISO 9562:2005-02 (2004) Water quality -- Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX).
310. DIN EN ISO 10301:1997-08 (1997) Water quality - Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons - Gas-chromatographic methods (ISO 10301:1997).
311. DIN EN ISO 23631:2006-05 (2006) Water quality - Determination of dalapon, trichloroacetic acid and selected haloacetic acids - Method using gas chromatography (GC-ECD and/or GC-MS detection) after liquid-liquid extraction and derivatization (ISO 23631:2006).
312. Shu, Z., Bolton, J.R., Belosevic, M., Gamal El Din, M., 2013. Photodegradation of emerging

- micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Water Res* 47:2881–2889. doi: 10.1016/j.watres.2013.02.045
313. Liu, Y., He, X., Fu, Y., Dionysiou, D.D., 2016. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J* 284:1317–1327. doi: 10.1016/j.cej.2015.09.034
314. Tan, C., Gao, N., Zhou, S., Xiao, Y., Zhuang, Z., 2014. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J* 253:229–236. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.013
315. Yen, H.Y., Kang, S.F., 2016. Effect of organic molecular weight on mineralization and energy consumption of humic acid by H₂O₂/UV oxidation. *Environ Technol* 37:2199–2205. doi: 10.1080/09593330.2016.1146337
316. Katsoyiannis, I.A., Canonica, S., von Gunten, U., 2011. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res* 45:3811–3822. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.038
317. Behnajady, M.A., Vahid, B., Modirshahla, N., Shokri, M., 2009. Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/H₂O₂ process. *Desalination* 249:99–103. doi: 10.1016/j.desal.2008.07.025
318. Bolton, J.R., Linden, K.G., 2003. Standardization of Methods for Fluence (UV Dose) Determination in Bench-Scale UV Experiments. *J Environ Eng* 129:209–215. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:3(209)
319. Wang, D., Bolton, J.R., Andrews, S.A., Hofmann, R., 2015. Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process. *Sci Total Environ* 518–519:49–57. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.094
320. Kuo, J., Chen, C.L., Nellor, M., 2003. Standardized collimated beam testing protocol for water/wastewater ultraviolet disinfection. *J Env Eng* 129:774–779. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:8(774)
321. Hofman-Caris, R.C.H.M., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Knol, T.H., Houtman, C.J., Metz D.H., Wols, B.A., 2012. Prediction of advanced oxidation performance in various pilot UV/H₂O₂ reactor systems with MP- and LP- and DBD-UV lamps. *Chem Eng J* 210:520–528. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.041

322. Bolton, J.R., Mayor-Smith, I., Linden, K.G., 2015. Rethinking the Concepts of Fluence (UV Dose) and Fluence Rate: The Importance of Photon-based Units - A Systemic Review. *Photochem Photobiol* 91:1252–1262. doi: 10.1111/php.12512
323. Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Qu, J., Yang, M., 2009. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Res* 43:1766–1774. doi: 10.1016/j.watres.2009.01.008
324. Houas, A., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl Catal B Environ* 31:145–157. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9
325. Peter, A., Mihaly-Cozmata, A., Nicula, C., Mihaly-Cozmata, L., Jastrzębska, A., Olszyna, A., Baia, L., 2017. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. *Water, Air, Soil Pollut* 228:41. doi: 10.1007/s11270-016-3226-z
326. Bolton, J.R., 2000. Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection. *Water Res* 34:3315–3324. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00087-7
327. Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res* 42:13–51. doi: 10.1016/j.watres.2007.07.025
328. Méité, L., Fotsing, M., Barbeau, B., 2015. Efficacy of Ozone to Reduce Chlorinated Disinfection By-Products in Quebec (Canada) Drinking Water Facilities. *Ozone Sci Eng* 37:294–305. doi: 10.1080/01919512.2014.946592
329. Schoutteten, K.V.K.M., Hennebel, T., Dheere, E., Bertelkamp, C., De Ridder, D.J., Maes, S., Chys, M., Van Hulle, S.W.H., Vanden Bussche, J., Vanhaecke, L., Verliefde, A.R.D., 2016. Effect of oxidation and catalytic reduction of trace organic contaminants on their activated carbon adsorption. *Chemosphere* 165:191–201. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.032
330. Seitz, W., Weber, W.H., Jiang, J.Q., Lloyd, B.J., Maier, M., Maier, D., Schulz, W., 2006. Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water. *Chemosphere* 64:1318–1324. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.030