

IVANA NIKOLIĆ<sup>1</sup>  
MILAN M. ANTONIJEVIĆ<sup>2</sup>

Stručni rad  
UDC:

## Primena ozona u postupku prečišćavanja voda

*U ovom radu predstavljena je primena ozonizacije i srodnih oksidacionih procesa prilikom tretiranja prirodnih voda (površinskih i podzemnih) za dobijanje pijaće vode.*

*Proizvodnjom pijaće vode iz prirodnih voda neophodno je uklanjanje brojnih prisutnih sastojaka (materije neorganskog porekla, huminske materije, toksični mikrozađivači).*

*Oksidansi koji se koriste u postupku prečišćavanja voda mogu biti dodati u nekoliko tačaka prilikom tretmana, a to su pred-oksidacija, glavna oksidacija ili finalna dezinfekcija. Brojni efekti procesa oksidacije, analizirani su tokom trajanja procesa prečišćavanja vode: uklanjanje neorganskih vrsta, pomoć pri koagulaciono-flokulacionim procesima, razgradnja organskih materija i dezinfekcija.*

*Uklanjanje organskih materija (prirodne huminske supstance, mikrozađena) ima naročito veliku važnost u proizvodnji pijaće vode, da bi se sprečila njihova razgradnja u distribuiranoj vodi jer utiču na loš ukus i miris vode kao i da bi se smanjila količina nusproizvoda koji nastaju prilikom dezinfekcije vode usled velikog sadržaja ovih materija.*

*U savremenoj praksi se za dezinfekciju vode za piće u vodovodima sve češće primenjuje ozon kao jak oksidans. Ozon je postao alternativa hlora u dezinfikovanju vode, pre svega zbog svoje biocidne aktivnosti, kao i zbog mogućnosti bolje pripreme vode za piće i povećanog stepena uklanjanja mutnoće.*

**Ključne reči:** ozon, prečišćavanje voda, dezinfekcija, organske materije

### 1. UVOD

#### 1.1 Osobine ozona, njegove prednosti i mane

Više od tri decenije ozon se primenjuje u mnogim delovima sveta za tretman vode uključujući vodu za piće, industrijske otpadne vode, vode za hlađenje, dr. Sve veći interes za primenu ozona u tretmanu vode za piće posledica je pooštavanja zahteva u pogledu kvaliteta vode za piće prvenstveno sa aspekta sadržaja dezinfekcionih nusprodukata.

Prve primene ozona u okviru postrojenja za pripremu vode za piće imale su za cilj isključivo dezinfekciju vode. Međutim, ubrzo je ustanovljeno da se njegovom primenom pored dezinfekcije ostvaruje i niz drugih pozitivnih efekata u pogledu kvaliteta vode, usled oksidacije organskih i neorganskih materija prisutnih u vodi.

#### Prednosti primene ozona

- Ozon utiče na organoleptički kvalitet vode (uklanja komponente koje vodi daju boju, miris i ukus);
- Oksiduje gvožđe, mangan i sulfide;
- Ozon može u pojedinim slučajevima da poboljša proces pripreme vode za piće i povećava stepen uklanjanja mutnoće;
- Ozon spada u najefikasnija dezinfekciona sredstva i zahteva kratko vreme kontakta;
- Efikasniji je od hlora, hlor-dioksida i hlora-mina za inaktivaciju virusa *Cryptosporidium* i *Giardia*;
- U odsustvu bromida ne formiraju se halogen-supstituisani dezinfekcioni nusprodukti;
- Nakon dekompozicije ozona kao rezidual se jedino javlja kiseonik;

#### Nedostaci primene ozona

- Dolazi do formiranja dezinfekcionih nusprodukata: aldehida, ketona a u slučaju prisustva bromida, bromata i niza bromovanih dezinfekcionih nusprodukata;

Adresa autora: <sup>1</sup>Javno komunalno preduzeće "Vodovod" Zaječar, Moravska 5, Zaječar, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, p. fah 50, Bor, Srbija

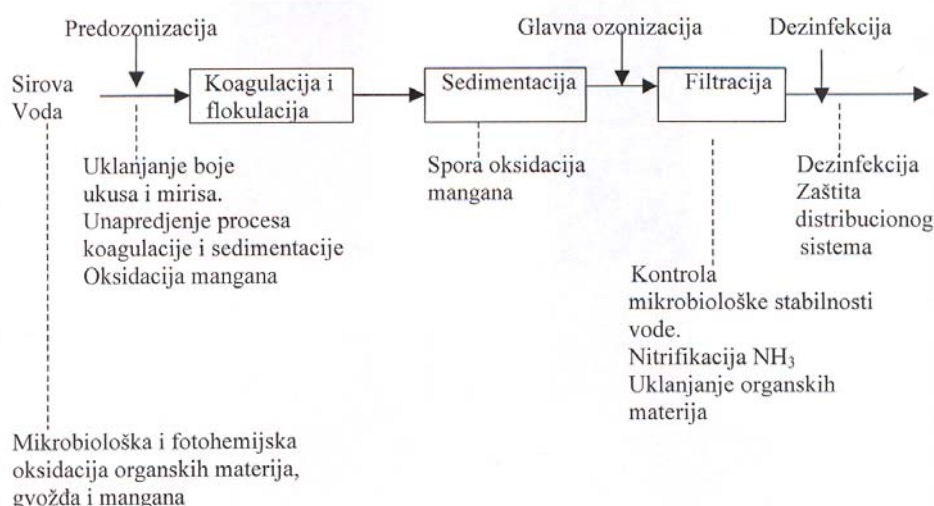
- Početna cena za ozonizaciju je visoka;
- Generacija ozona zahteva visoku energiju i mora se generisati na licu mesta (on-site);
- Ozon je jako korozivan i toksičan

Ozon je jak oksidans koji ima niz primena u pripremi vode za piće, a naročito se koristi za obradu površinskih voda, ali i za obradu podzemnih voda sa velikim sadržajem prirodnih organskih materija. Ozonom se izvodi defekalizacija i demanganizacija, dekolorezacija, dezodorizacija, uklanjanje prirodnih organskih materija. Veoma je pogodan za izvođenje dezinfekcije, što mu i jeste prevažna namena u većini postrojenja koja koriste ozon.

Ozon se proizvodi iz vazdušnog kiseonika ili iz tehničkog kiseonika električnim pražnjenjem.

Uređaji za proizvodnju ozona su generatori ozona, tzv. ozoneri ili ozonatori, i oni obično obuhvataju i pripremu gasa (kiseonik se koristi kod malih postrojenja, dok se kod većih i velikih kapaciteta koristi vazduh tako da priprema obuhvata prečišćavanje, komprimovanje i sušenje vazduha kako bi prinos ozona bio što veći) i samu proizvodnju ozona.

Na mnogim postrojenjima za prečišćavanje vode je kao optimalno rešenje postavljena višestepena primena ozona i to iz više razloga ali je osnovni obrada vode sa povećanim sadržajem rastvornih organskih materija. Mesta aplikacije ozona zavise od kvaliteta sirove vode i efekta koji se njegovom primenom zeli postići. Na slici 1 prikazana su moguća mesta primene ozona u postupku prečišćavanja vode za piće.

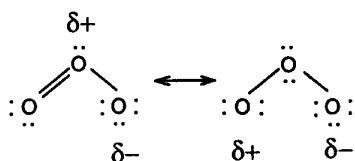


Slika 1 - Mesta primene ozona u tretmanu vode za piće

### 1.2 Mehanizam delovanja ozona

Hemija ozona u vodenom rastvoru je kompleksna. Molekul ozona može da oksidira preko direktnih selektivnih reakcija ili preko mehanizma lančanih reakcija stvarajući slobodni hidroksilni radikal.

Hemijska karakteristika ozona zavisi od strukture molekula. Dva oblika strukture molekula mogu biti predstavljena na sledeći način (B. Langlais, 1991 i sar., 1991):

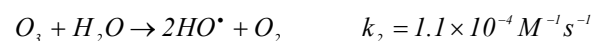


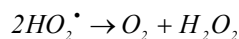
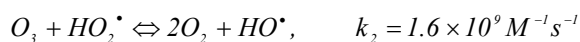
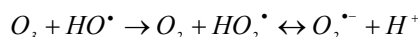
Ozon je vrlo nestabilan u vodi i to je rezultat njegove velike reaktivnosti. Vreme poluraspada ozona varira od nekoliko sekundi do nekoliko minuta i zavisi od pH vrednosti, temperature vode i koncentracije organskih i neorganskih sastojaka u vodi. Raspad ozona prati pseudo prvi red kinetičkog zakona:

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k' [O_3]$$

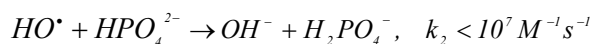
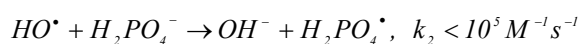
$k'$  – konstanta pseudo prvog reda za datu pH vrednost

Raspad ozona može da se prati kroz sledećih pet koraka lančane reakcije:



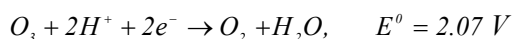


pH rastvora znatno utiče na raspad ozona u vodi. Bazni pH prouzrokuje porast ozonskog raspada. Kad je  $pH < 3$  hidroksilni radikali ne utiču na raspad ozona. Kada je  $7 < pH < 10$  tipično vreme poluraspada ozona je između 15 i 25 minuta. Raspad ozona može biti značajno usporen u prisustvu hidroksilnih radikala što je predstavljeno sledećim reakcijama:



U vodi postoji nekoliko sastojaka koji su sposobni za uvođenje, promociju i zadržavanje radikala procesom lančane reakcije. Inicijatori ( $OH^{\cdot}$ ,  $H_2O_2/HO_2^{\cdot}$ ,  $Fe^{2+}$ , huminske supstance) su sposobni za pobuđivanje formacije jona superoksida  $O_2^{\cdot-}$  jednog molekula ozona. Promoteri ( $R_2-CH-OH$ ) odgovorni su za regeneraciju superoksidnog jona iz hidroksilnih radikala, dok su inhibitori ( $CH_3COO$ , alkil-R) sposobni za konzumiranje hidroksilnih radikala bez regeneracije (obnavljanja) anjon superoksida (B. Langlais i sar., 1991; J. Nawrocki i sar., 1997).

Ozon je efikasan za inaktivaciju bakterija, virusa i pojedinih vrsta algi. Otpor mikroorganizama prema ozonu prati sledeći raspored: bakterije, virusi, ciste. Ozon je takođe jedan od najsnažnijih oksidanasa. Mogućnost da oksidira organske i neorganske molekule, blisko je povezana sa oksidacionim potencijalom oksidanata:



Ozon se upotrebljava za različite primene kao što su dezinfekcija i kontrolisanje algi, ukusa, mirisa, i kontrola boje, za oksidaciju neorganskih zagađivača (gvožđe, mangan) kao i za oksidaciju organskih mikro i makro zagađivača.

Postoje dve bitne tačke oksidacije kod procesa prečišćavanja vode, i to su: pre-oksidacija i srednja oksidacija.

## 2. PREDOZONIZACIJA

Predozonizacija je primarni korak u tretmanu vode za piće, pri kom se sirova voda tretira pre procesa flokulacije i sedimentacije ili čak pre procesa filtracije. Prednost predozonizacije u odnosu na predhlorisanje je nastanak manjeg broja dezinfekcionih nusprodukata, što je značajno za pripremu povrinskih voda iz akumulacije. Uticaj predozonizacije na tretman prečišćavanja ogleda se pre svega na uklanjanje prirodnih organskih materija iz vode kao i na regulisanje organoleptičkog kvaliteta vode, obzirom da dolazi do oksidacije organskih materija odgovornih za pojavu boje i neprijatnog mirisa vode, koji vodu čine neprikladnom za potrošnju i najčešći su razlozi pritužbi na kvalitet vode za piće.

Efekti procesa predozonizacije, u daljem tekstu, biće pojedinačno obrađeni.

### 2.1. Oksidacija prirodnih organskih materija (POM) usled predozonizacije

Prirodne organske materije, ili kako se još u literaturi nazivaju huminske materije, nastaju hemijskim i biološkim raspadanjem biljnih i životinjskih tkiva i nalaze se svuda oko nas, kako u zemljištu tako i u vodama. Ove materije imaju izuzetno komplikovanu strukturu koja je specifična za različite lokalitete. POM predstavljaju kombinaciju makromolekula koja se dugo formira i sastoji od stabilnog skeleta za koje je vezan promenljiv broj neorganskih i organskih liganada. Definisane su kao produkt heteropolikondenzacije ugljenih hidrata, proteina, masnih kiselina, lignina, tanina i drugih organskih materija (Gjessing, 1976). Smatra se da i ugljeni hidrati i proteini doprinose po 10% molekulske težini huminskih materija (Schulten i Scintzer, 1993).

Uopšteno govoreći, tamno su obojene (od žute do braon boje), slabo kisele, uglavnom aromatične, hidrofilne a molekulska težina im se kreće od nekoliko stotina do nekoliko hiljada pa i desetina hiljada. Teško su biodegradabilne i predstavljaju važan izvor ugljenika. Iz zemljišta dospevaju u površinske i podzemne vode, dajući visok procenat ukupnog rastvorenog ugljenika: 60-80% u površinskim (Reuter i Perdue, 1977) i 5-66% u podzemnim vodama (Thurman, 1979). Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika se razlikuje za različite vode i različite lokalitete.

Uticaj prirodnih organskih materija na kvalitet vode za pice je višestruk. Njihovo prisustvo direktno određuje vrednosti parametra kvaliteta vode za piće i utiče na odabir tehnologije njene pripreme.

Kao organski supstrat predstavljaju pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama. Redukuju baktericidno delovanje svih dezinficijensa koji se primenjuju jer reaguju sa njima. Ovi efekti mogu izazvati probleme estetskog ali i zdravstvenog karaktera. Ako nisu uklonjene iz vode u dovoljnoj meri, uzrok su biološke nestabilnosti vode od zavisnosti od udela biodegradibilne frakcije (Charnock i Kjonno, 2000; Meittinen i sar., 1999).

Izuzetno važan aspekt prisustva POM u vodi je formiranje dezinfekcionih nusprodukata i njihov uticaj na kvalitet vode za piće. Većina sporednih proizvoda ozoniranja vode su oksidovana jedinjenja, visoke biodegradibilnosti.

Proizvodi reakcija ozona i prirodnih organskih materija su aldehidi (formaldehid, acetaldehid, glioksal i metilglioksal), aldo i keto kiseline (pirogroždana kiselina), kiseline (oksalna ćilibarna, mravlja i sirćetna), vodonik-peroksid. Svi ovi produkti su biodegradibilni i doprinose sadržaju asimilirajućeg organskog ugljenika (AOC) i biodegradabilnog organskog ugljenika (BDOC).

Postoji bojazan da dobar deo sporednih proizvoda nije još uvek identifikovan a hroničan unos niskih koncentracija takvih jedinjenja ipak predstavlja opasnost po zdravlje.

Reakcije POM i ozona teku na dva načina: reakcije selektivne oksidacije i reakcije radikalskog tipa koje su po svojoj prirodi neselektivne. Proces ozoniranja zavisi od pH, alkaliteta, temperature, TOC, karbonatne tvrdoće, UV apsorpcije, sadržaja nitritnog azota, turbiditeta (Hoigne, 1994, Beltran, 1995).

Radikali koji nastaju usled raspada ozona reaguju sa polimernim molekulima POM dajući hidroperoksidge, alkohole i ketone (Siddiqui i sar. 1997). Alkoholi se dalje oksiduju u aldehide koji se dalje oksiduju u kiseline, dok ketoni teže stupaju u reakcije oksidacije i pri tome od jednog molekula nastaju dve ili više kiseline.

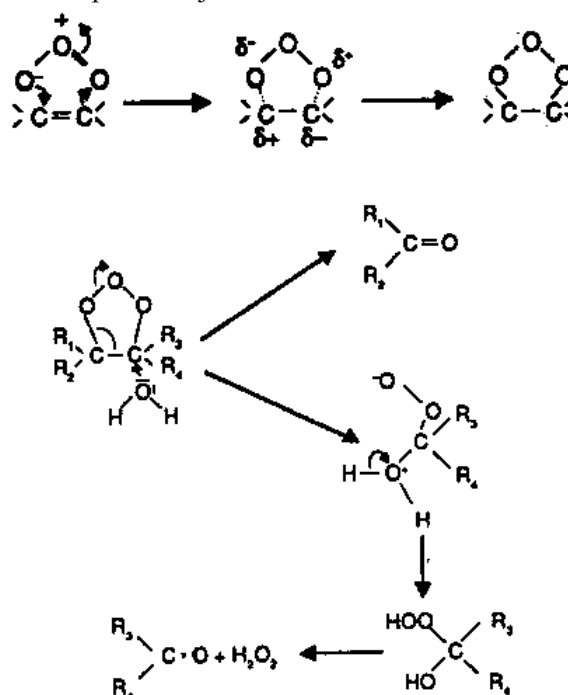
Kiseline predstavljaju najveći oksidacioni stupanj koji dalje može dovesti samo do formiranja ugljen-dioksida i vode.

Oksalna kiselina koja je stabilan krajnji proizvod ozonizacije, nađena je pri najmanje ispitivanom odnosu ozona i ugljenika (1:1), da bi pri povećanju koncentracije ozona njena koncentracija postajala manja. Pošto ona može biti oksidovana samo pomoću slobodnih hidroksil radikala, to je

dokaz da huminska kiselina sama po sebi deluje kao promotor radikalskih procesa.

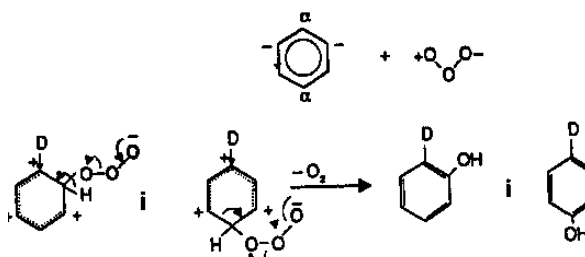
Takođe su dokazani i suprotni efekti kada su prirodne organske materije ispoljile inhibiciju radikalskih reakcija. To je posledica njihove raznolike i komplikovane strukture sa mnoštvom različitih funkcionalnih grupa koje se mogu ponašati na različite načine (B. Dalmacija, 2002).

Sa nezasićenim organskim supstancama ozon reaguje dajući ozonide. Raspad ovih ozonida rezultuje u cepanju na mestu nezasićene veze, što daje aldehide, ketone i kiseline. Mehanizam nastajanja ozonida prikazan je na slici 2.



Slika 2 - Mehanizam nastajanja ozonida (Langlais, 1991)

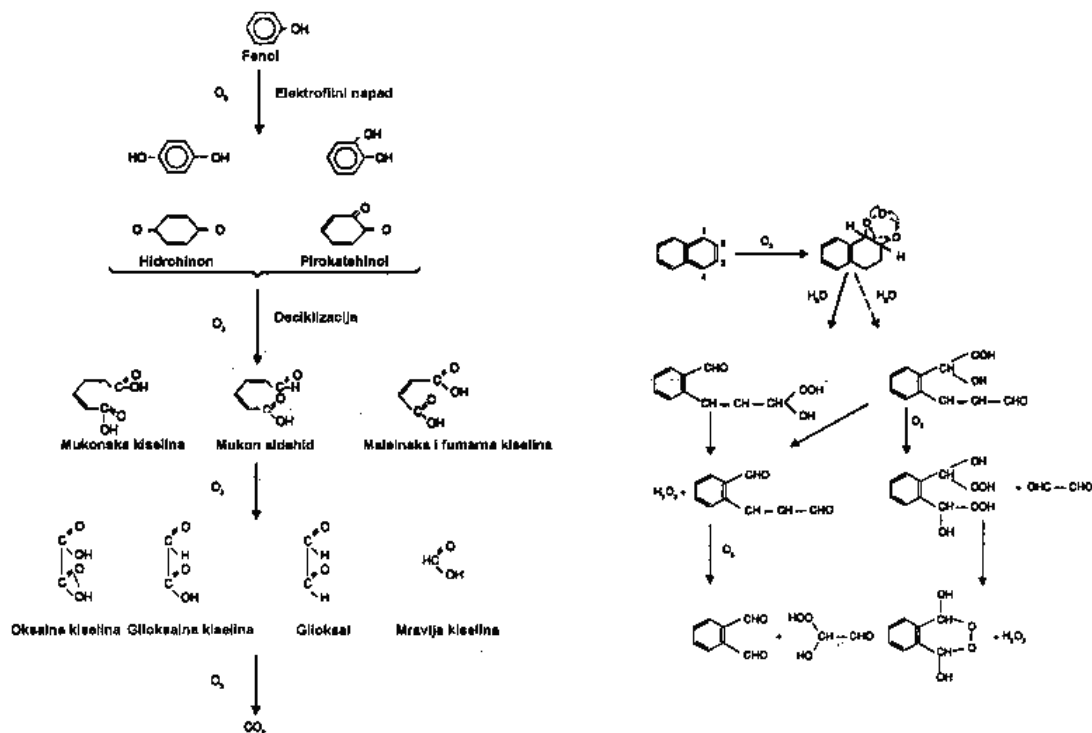
Elektrofilna reakcija ozona ograničena je na delove molekula sa izraženom gustinom elektrona kao što su neka supstituisana aromatična jedinjenja (supstituenti su elektron-donorske grupe kao npr. (OH, NH<sub>2</sub>) (slika 3).



Slika 3 - Reakcija ozona i supstituisanog aromatičnog jedinjenja (Langlais, 1991)

Prilikom reakcije molekula ozona i fenola nastaje orto i para hidroksilovani nusprodukt, koji podleže daljoj ozonizaciji. Ovakve strukture doprinose formiranju hinona, a nakon otvaranja prstena

stvaraju se alifatični proizvodi sa karbonilnim i karboksilnim funkcijama. Proizvodi ozonolize fenola i naftalina dati su na slici 4.



Slika 4 - Proizvodi ozonolize fenola i razgradnje naftalina ozonom (Langlais, 1991)

### 2.1.1. Uklanjanje obojenosti vode

Procesom predozonizacije dolazi do oksidacije organskih materija koje su odgovorne za pojavu boje i neprijatnog ukusa i mirisa vode. Prema podacima različitih autora (Richard i Brener, 1984; Watts, 1985; Killops, 1986) doze ozona od 1-3 mg O<sub>3</sub>/l su dovoljne za uklanjanje 78% boje vode u slučaju da ona potiče od huminskih i fulvinskih materija. Nastali oksidacioni nusprodukti su polarni organski molekuli koji se zatim, veoma lako apsorbuju na precipitiranim flokulama koagulanata i na taj način uklanjaju iz vode.

Rezultati izučavanja pokazuju da će vode, čija se obojenost kreće između 20 i 50 Pt-Co jedinica, nakon ozonacije pri dozi od 1 mg O<sub>3</sub>/l imati boju nižu za približno 10 Pt-Co jedinica (Richard i Brener, 1984). Statističkom studijom različitih jezerskih i podzemnih voda, utvrđeno je da se primenom doze ozona od 2,5 mg O<sub>3</sub>/l maksimalno boja redukuje za 30% po mg/l primenjenog ozona (Meijers 1977). Melin i Odegaard, 1999; ukazuju da se pri dozi ozona od 1 mg O<sub>3</sub>/mg TOC boja vode redukuje za 73-84%, a pri dozi ozona od 3,8 mg O<sub>3</sub>/mg TOC za čak 92% (Tan and Johnson, 2001).

Uklanjanje boje putem ozonacije vode može se prikazati sledećom jednačinom (Flogstad i Odegaard, 1985):

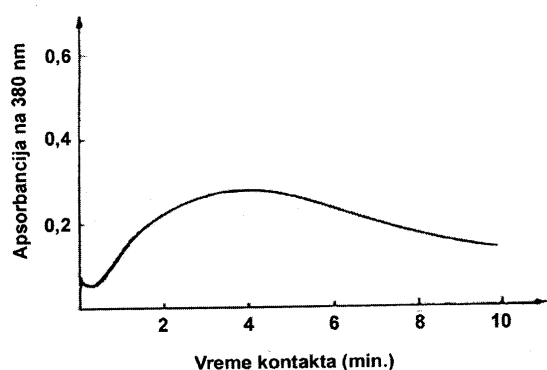
$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + 20 \frac{D}{C_0}}$$

gde je: C<sub>0</sub> i C predstavljaju stepen obojenosti sirove i ozonirane vode izražen u mg Pt/l, a

D primenenu dozu ozona u mg/l. Doze ozona dobijene na osnovu date jednačine najčešće su ekvivalentne sa 0.15 mg O<sub>3</sub>/mg Pt.

Ukoliko primenjena doza ozona nije dovoljna, moguća je pojava nepostojane rezidualne boje (slika 5).

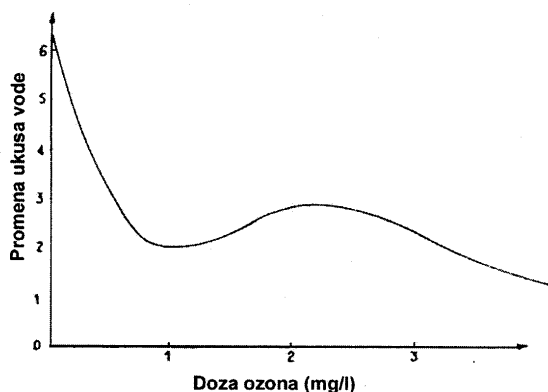
Nakon procesa ozonacije dolazi do blagog porasta obojenosti vode, za približno 5-6 jedinica Pt-Co skale (Campbell, 1963). Ovaj fenomen dešava se u toku prva dva minuta ozonacije vode, nakon čega ponovo dolazi do obezbojavanja vode (Harpe i Eichelsdorfer, 1974). Predpostavlja se da je rekolorizacija vode posledica strukturnih promena oksidovanih huminskih kiselina i/ili postepenog raskidanja kompleksa gvožđa i mangana sa huminskim materijama u toku procesa predozonizacije.



Slika 5 - Promena obojenosti vode u toku procesa ozonizacije u zavisnosti od vremena kontakta (Richard i Brener, 1989b)

### 2.1.2. Uklanjanje mirisa i ukusa vode

Ispitivanjem uticaja ozona na sadržaj organskih materija koje daju neprijatan ukus i miris vodi, utvrđeno je da do njihovog optimalnog uklanjanja dolazi pri dozi ozona od 1,5 mg O<sub>3</sub>/l (Majers, 1977). I u ovom slučaju je, kao kod uklanjanja boje, primećeno da sa porastom doze ozona može doći do pogoršanja kvaliteta vode u pogledu njenog ukusa (slika 6). Ova pojava se može objasniti strukturnim promenama POM usled oksidacije ozonom i formiranjem velikog broja novih organskih jedinjenja određenog ukusa.



Slika 6 - Uticaj primenjene doze ozona na promenu ukusa vode (Richard i Brener, 1989b)

### 2.1.3. Uticaj predozonizacije na koagulaciono-flokulacione procese

Proces koagulacije i flokulacije je neminovan u procesnim šemama pripreme vode za piće koja sadrži visoku koncentraciju POM. Njime je moguće ukloniti 40-80 % TOC (ukupni organski ugljenik), dok je proces uklanjanja prekursora trihalometana različit za različite vrste vode i razlikuje se od jednog do drugog izvorišta. U zavisnosti od kvaliteta vode, efekte koagulacije moguće je poboljšati procesom predozonizacije.

Koagulacija je standardna metoda uklanjanja suspendovanih koloida, ali i efikasna metoda za uklanjanje prirodnih organskih materija iz vode. Veliku količinu tih jedinjenja čine huminske i fulvinske kiseline. Adsorbovane huminske materije, zajedno sa polisaharidima i polipeptidima odgovorne su za negativno naelektrisanje čestica u vodi. U procesima koagulacije i flokulacije, negativno naelektrisane čestice reaguju sa katjonskim reaktantima kao što su pozitivno naelektrisane hidrolizovane čestice koagulanata ili sa katjonskim polielektrolitima.

Veliki broj autora ukazuje da ozon utiče na ponašanje čestica prisutnih u vodi (Jekel, 1994; Edwards i Benjamin, 1991; Rechko i sar., 1991). Dolazi do promena u distribuciji veličine čestica (postaju veće), formiraju se koloidne čestice od rastvorenih organskih materija, poboljšava se uklanjanje TOC ili mutnoće u toku naknadne flotacije, sedimentacije ili filtracije, opada potreba za koagulantom neophodna za postizanje željene mutnoće ili TOC koncentracije u efluentu, povećava se brzina taloženja formiranih flokula i produžava vreme rada filtera, kao rezultat njegovog sporijeg zasićenja. Navedeni efekti se obično predstavljaju kao mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona u tretmanu vode, a doze ozona pri kojima najčešće dolazi do njegovog ispoljavanja, su 0,4-0,8 mg O<sub>3</sub>/mg TOC.

Efekat primene predozonizacije na stabilnost čestica, često je atributovan određenim uticajem ozona na karakteristike POM prisutnih u vodi. Na osnovu niza studija (Chang i Singer, 1991; Edwards i Benjamin, 1991; Rechkow i sar., 1992; Chheda i Grasso, 1994; Jekel, 1994), zaključeno je da mehanizmi mikroflokulacionog delovanja ozona obuhvataju: formiranje kiselina koje mogu precipitirati sa jonima kalcijuma, magnezijuma i aluminijuma gradeći metal-humin komplekse, polimerizaciju POM i stvaranje polielektrolita koji mogu delovati kao flokulanti, destabilizaciju organskog omotača čestica i redukciju elektrostatičkih barijera pri koagulaciji, oksidaciju metalnih jona i nastajanje koagulanata "in situ", destrukciju ćelija algi i oslobađanje ćelijskih polimernih organskih komponenti.

U toku procesa ozonizacije povećanje broja karboksilnih funkcionalnih grupa, može voditi povećanju stepena kompleksiranja sa kalcijumom i to do 90% u odnosu na neozonirani uzorak, što dalje može rezultovati direktnom precipitacijom organskih materija ili povećanjem destabilizacije čestica usled polimernog premošćavanja ili povezivanja (Odem i sar., 1993; Chang i Singer, 1991). Povećano kompleksiranje sa kalcijumom može voditi

boljoj adsorpciji organskih materija na flokule aluminijum-sulfata.

Tako na primer, oksalat proizveden nakon ozonizacije može biti adsorbovan na površini čestice čime povećava njenu stabilnost i utiče na povećanje potrebe za koagulantom. Međutim, višak anjonskog organskog naelektrisanja, nastao tokom ozonizacije (1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC), neutralisan je asocijacijom sa kalcijumom usled čega se smanjuje potreba za koagulantom za 50%. U odsustvu Ca<sup>2+</sup> potreba za koagulantom raste ili ostaje nepromenjena nakon predozonizacije. Zbog toga, posmatrano sa strane potreba za koagulantom i ozon i kalcijum se ponašaju kao dodatni koagulant (Chandranth i Amy, 1996; Chandranth i Amy, 1998).

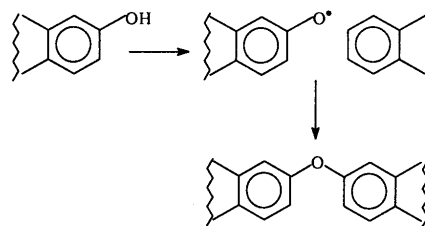
Na osnovu niza ispitivanja (Edwards, 1990; Edwards i Benjamin, 1991; Reckhow i sar., 1991; Edwards i Benjamin, 1992a) zaključeno je da ozonizacija smanjuje potrebu za koagulantom čak i za 40% u slučaju da se proces uklanjanja odvija precipitacijom, kada se primenjuju polimerni koagulant, i ima tendenciju povećanja potrebe za koagulantom u slučaju kada kao mehanizam uklanjanja dominira sorpcija (primena FeCl<sub>3</sub> ili Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bez dodatka flokulanta).

Za vode koje sadrže srednju ili visoku koncentraciju POM (> 4 mg/l TOC), optimalna doza koagulanata je definisana sadržajem POM i u tom slučaju ozon povećava potrebu za koagulantom, dok za vode sa niskim sadržajem POM, ozon redukuje potrebnu dozu koagulanata obzirom da ona zavisi od sadržaja čestica (mutnoće) u vodi i POM adsorbiranih na njima (O'Melia i sar., 1999).

Mikroflokulaciono delovanje ozona može biti posledica i formiranja metastabilnih ozonskih jedinjenja ozonida, organskih peroksida i organskih slobodnih radikala koji nastavljaju da reaguju nakon nestanka ozonida gradeći druge stabilne ili nestabilne organske, kao i polimerizacije i kondenzacione produkte. Ozonizacija može da u manjem stepenu indukuje parcijalnu polimerizaciju rastvorenih organskih materija, formirajući polielektrolite koji mogu da se ponašaju kao klasični flokulacioni dodatak (adsorpcija i premošćavanje, slika 7) (Reckhow i sar., 1991; Langlais i sar., 1991; Hoigne, 1998; Odem i sar., 1993).

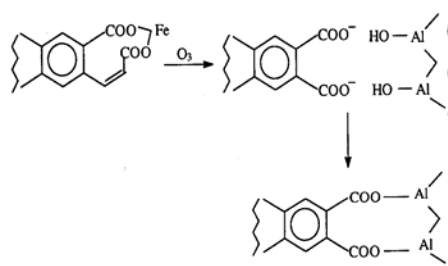
Za vode sa niskim sadržajem POM, Ovaj proces može biti katalizovan lokalnom promenom koncentracije organskih komponenti na površini čestice Al-polimera ili na prelazu faza gas-tečnost, koji se formira u toku kontakta sa ozonom. Formirani polimeri dalje mogu da spontano precipitiraju, lakše se vezuju na aluminijum-hidroksidu,

mogu da se ponašaju kao premošćujući polielektrolit ili da vezuju manje aluminijumskog koagulant po uklonjenom ugljenikovom atomu.



Slika 7 - Mehaniizam mikroflokulacionog efekta ozona: oksidaciono kuplovanje organskih materija (Langlais i sar., 1991)

Pri odgovarajućim uslovima (0,1-0,5 mg O<sub>3</sub>/mg DOC), ozon takođe može da oslobodi i/ili oksiduje jone metala (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) iz organo-metalnih kompleksa vodeći do koagulacionog efekta precipitiranog hidroksida (Jekel, 1994) (slika 8).



Slika 8 - Mehaniizam mikroflokulacionog efekta ozona: raskidanje metal-organskih kompleksa (Langlais i sar., 1991)

Oslobađanjem metala može se smatrati da "in situ" nastaje metalni koagulant. Soli gvožđa se češće koriste kao koagulaciona sredstva, a za Mn(IV)-jedinjenja je takođe ustanovljeno da uklanjaju značajnu količinu POM usled adsorpcije, naročito u prisustvu kalcijuma. Takođe, gubitak metalnih kationa može povećati negativno naelektrisanje dekompleksiranih organskih materija, što može uticati da organske komponente postanu hidrofilnije i manja je mogućnost da stabilizuju čestice usled adsorpcije na njihovoj površini. One mogu imati veći afinitet ka adsorpciji na polarnom precipitatu Al(OH)<sub>3</sub>.

Na osnovu svega što je do sada izloženo, može se videti da se mikroflokulacioni efekti ozona ne mogu objasniti delovanjem samo jednog mehanizma, niti se dobijeni rezultati mogu generalizovati za sve vode. Vrsta mehanizma kao i doza ozona pri kojoj će se postići optimum mikroflokulacionog delovanja ozona za svaku ispitivanu vodu, zavisice

od vodenog matriksa i prirode POM adsorbovanih na površini suspendovanih čestica (Jekel,1994; Chandrakanth i Amy,1998; Chang i Singer,1991; Edwards i Benjamin,1991; Rechkow i sar.,1992; Chheda i Grasso,1994).

Na osnovu ograničenog broja podataka, pretpostavlja se da postoji neka kritična koncentracija organskih materija koja mora biti prisutna, kako bi se ispoljili mikroflokulacioni efekti ozona, dok drugi smatraju da se koagulaciono ponašanje ozona najčešće ispoljava u vodama sa velikom mutnoćom i u jako obojenim vodama i da se pozitivni efekti predozonizacije povećavaju sa porastom broja čestica u sirovoj vodi (Chedal, 1982).

Predozonizacija (do 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg TOC) ima pozitivan uticaj na uklanjanje mutnoće u toku procesa koagulacije (Rechkow i sar.,1986; Paode i sar., 1995). Sa aspekta sadržaja POM, mikroflokulaciono delovanje ozona može pozitivno ali i negativno da utiče na efikasnost uklanjanja ovih materija primenom procesa koagulacije.

Eksperimentalno je utvrđeno da nakon ozonizacije, pri dozama 0,75-1,5 mg O<sub>3</sub>/mg TOC, flokule nastale u prisustvu POM su negativne i obrazuju stabilne flokule, što izaziva smanjenje uklanjanja organskih materija u odnosu na neozonirani uzorak. Negativni efekti predozonizacije na uklanjanje organskih molekula procesom koagulacije ispoljavaju se već pri dozama većim od 0,2 mg O<sub>3</sub>/mg TOC, a do povećanog uklanjanja POM dolazi jedino u slučaju većeg sadržaja lako isparljivih organskih materija u vodi (Edwards i sar., 1994).

Predozonizacijom sa 1,5-4,9 mg O<sub>3</sub>/l i direktnom filtracijom vode nakon koagulacije (25 mg Al/l, pH 6,5), sadržaj DOC opada za 53-65% u odnosu na vrednost sirove vode, ali sa porastom doze ozona opada uklanjanje DOC. Pretpostavlja se da je ova pojava posledica redukcije adsorbilnosti organskih molekula na flokulama aluminijuma i formiranja koloidnih Al-organskih kompleksa, koji prolaze kroz filter, pri niskim dozama koagulanata (Jekel, 1994).

Nova istraživanja ukazuju da je osnovni parametar uticaja predozonizacije na uklanjanje TOC-a pomoću koagulanata na bazi soli aluminijuma, odnos sadržaja Al:TOC. Pri vrlo niskim (<0,1) i vrlo visokim (>1,5) vrednostima ovog odnosa povećanje doze ozona poboljšava uklanjanje TOC-a, dok ga pri srednjim vrednostima ometa (Edwards i sar.,1993).

Negativni efekti predozonizacije na uklanjanje TOC-a mogu se smanjiti povećanjem doze koagulanata, ali tada može doći do povećanja rezidualne koncentracije metala u vodi. Predozonizacija može

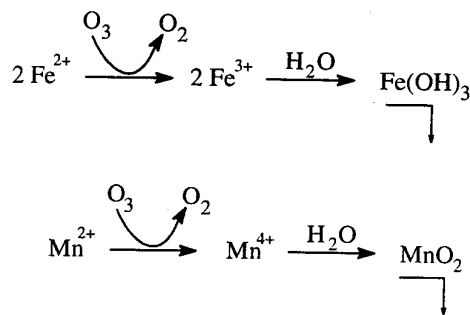
da poveća rezidualnu koncentraciju metala u vodi i pri niskim dozama koagulanata, pri čemu metali mogu biti prisutni u obliku rastvorenog kompleksa ili koloida. Pri tipičnim uslovima tretmana voda, veći deo rezidualnog metala je prisutan u obliku koloida i koncentracija rastvoranog oblika (koji potiče od kompleksa metal-okalat) značajna je samo kod primene velikih doza ozona (>1,3 mg O<sub>3</sub>/mg TOC) (Jekel i Heinzmann,1989; Edwards i Benjamin, 1991, Edwards i Benjamin, 1992a).

Može se zaključiti, da se procesom predozonizacije POM u manjoj meri uklanjaju direktno putem mineralizacije, isparavanja i stripinga, kao i da dolazi do poboljšanja organoleptičkih osobina vode, usled strukturnih promena POM tokom oksidacije ozonom.

S obzirom da je delovanje ozona na uklanjanje POM procesom koagulacije (mikroflokulacioni efekti) vrlo kompleksno, i uzimajući u obzir specifičnost svake vode ponaosob u pogledu sadržaja POM, njihove raznovrsnosti i strukture, nemoguće je generalizovati efekte predozonizacije na uklanjanje POM ozonom za sve vode već je neophodno za svaku vodu posebno sprovesti detaljna ispitivanja u cilju nalaženja optimalnih uslova primene ozona.

## 2.2. Oksidacija metala (jona gvožđa i mangana)

Prilikom procesa predozonizacije POM, može doći i do oksidacije jona gvožđa i mangana, pri čemu ovi dvovalentni joni prelaze u trovalentno gvožđe (Fe(OH)<sub>3</sub>) i četvorovalentni mangan (MnO<sub>2</sub>) i talože se prema sledećim jednačinama:



Ovo je veoma bitno za vode sa bogatim sadržajem ovih metala, sa aspekta njihove pripreme za vodu za piće, jer se na taj način može redukovati visoka koncentracija gvožđa i mangana, koja u suprotnom može imati negativne efekte na kvalitet vode (obojenost vode, taloženje u cevima).

U podzemnim vodama koje imaju nizak sadržaj organskih materija, standardni redoks potencijal i brzina reakcije omogućavaju relativno brzu oksidaciju gvožđa i mangana. U ovim vodama ozon trenutno reaguje sa prisutnim dvovalentnim



jonima gvožđa i mangana i to u skoro stehiometrijskim dozama od 0,43 mg O<sub>3</sub>/mg Fe i 0,88 mg O<sub>3</sub>/mg Mn. Navedene doze se odnose na vode koje ne sadrže nitrite i sulfide, koji takođe podležu oksidaciji sa ozonom.

Prisustvo većeg sadržaja organskih materija u vodi može da uspori ili u potpunosti inhibira reakciju oksidacije gvožđa i mangana. Organske materije utiču na promenu dominantnog puta oksidacije (direktna ili indirektna oksidacija), menjaju karakteristike metala (putem njihovog kompleksiranja) ili jednostavno učestvuju zajedno sa oksidantom, povećavajući na taj način potrebu vode za ozonom (Langlais i sar., 1991).

U ovakvom slučaju, doza ozona potrebna za oksidaciju metala zavisice ne samo od njihovog sadržaja, već i od koncentracije i reaktivnosti organskih materija prisutnih u vodi, pri čemu je veoma važno izbeći predozoniranje koje vodi formiranju rastvornog permanganata (prolazi kroz filtere) i boji vodu u ružičasto.

Preporučena granična vrednost mangana u vodi za piće je 0,5 mg/l.

### 2.3. Oksidacija mikrozagađenja

Mikrozagađivači su prisutni uglavnom u površinskim vodama. Nažalost, njihova razgradnja hemijskom oksidacijom je uvek komplikovan proces i efikasnost razgradnje zavisi od prirode mikrozagađivača kao i od kvaliteta vode (prisustvo prirodnih organskih materija ili ugljenika).

Celokupna razgradnja mikrozagađivača u sistemima kod kojih se koristi i ozon i OH oksidacija (npr. kombinacija O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), može biti opisana sledećom kinetičkom jednačinom:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3] \cdot [M] + k_{OH} [OH] \cdot [M],$$

gde su  $k_{O_3}$  i  $k_{OH}$  kinetičke konstante između  $M$  (mikrozagađivača) i molekula ozona i radikala. Ove konstante procenjivane su za brojne organske mikrozagađivače. Dok su vrednosti  $k_{O_3}$  uopšteno niske (oko 5-100 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>),  $k_{OH}$  su za nekoliko redova više (u opsegu 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), zahvaljujući većoj oksidacionoj snazi OH.

Organski mikrozagađivači koji se često javljaju u prirodnim vodama naširoko su proučavani. Među najrasprostranjenijim su pesticidi, hlorbzeneni, polinuklearni aromatični hidrokarbonati itd.

#### 2.4.1. Oksidacija pesticida

Ozonacija pesticida ispitana je pre nekoliko godina (Reynolds i sar., 1989).

Dokazano je da uklanjanje pesticida ozonacijom može biti povezano sa njihovom rastvorljivošću u

vodi (Shimazaki i sar., 1995). Međutim, brža razgradnja obično se izvodi sa unapređenim oksidacionim procesima kao što su O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Prados i sar., 1995) ili O<sub>3</sub>/UV (Gahr i Niessner, 1995).

Analizirajući *organohlorne pesticide*, dokazano je da molekuli ozona nisu dovoljno reaktivni prema pesticidima koji sadrže nekoliko atoma hlora ( $k_{O_3} < 0.04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  za lindan, endrin i hlordan) (Yao i Haag, 1991). Prisustvo dostupnih nezasićenih ciklusa na molekulima dovodi do povećanja reaktivnosti ( $k_{O_3} = 270 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  za metoksihlor) (Yao i Haag, 1991). Ipak, kinetička konstanta ostaje nedovoljna za jednu efektivnu razgradnju koristeći sam ozon. Radikali moraju biti uključeni ( $k_{OH} = 2.7 \cdot 170 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  za lindan, endrin, hlordan) (Haag i Yao, 1992).

Prema tome, lindan može biti delimično razgrađen upotrebljavajući O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sveukupna razgradnja, ipak, ne može se postići, tako da se mora koristiti i neki dopunski tretman da bi se uklonili ovi sastojci (uglavnom GAC filtracija).

*Organofosforni pesticidi* mogu se lakše razgraditi ozonom nego organohlorni sastojci. Na primer, Roche i Paradoks (1995) prikazali su efikasno uklanjanje melatina (>99%) i metil-parationa (91,2%) pod ozonacijom na pH 8.3. Slični rezultati dobijeni su i za dimetoat i diazinon (Meijers i sar., 1995b).

U toku procesa ozonizacije, takođe su ispitivane reakcije *karbamata* sa ozonom, i to četiri vrste karbamata: aldikarb, metomil, karbaril i propoksur. Brža razgradnja primećena je kod oksim karbamata (aldikarb i metomil) u poređenju sa aromatičnim karbamatima. Aldikarb-sulfoksid identifikovan je kao jedan od proizvoda tio-karbamata. Pretpostavlja se da mehanizam delovanja može biti jedan elektrofilički napad ozona na atom sumpora (Mason i sar., 1990). Ovi rezultati su u skladu sa daljim radom Yao-a i Haag-a (1991) koji su odredili stepen konstante za reakciju ozona i aldikarba ( $k_{O_3} = 4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) i predložili da atom sumpora bude glavno reakcijsko polje.

Oksidacija *s-tirazina* molekulom ozona je spora i to sledećim reakcijskim redosledom: simazin (11.9 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) > terbutilazin (8.9 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) > atrazin (7.9 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). Kod pH 1, nije se dešavala nikakva reakcija, verovatno zahvaljujući visokom nivou protonationa tirozina (Legube i sar., 1987b; Brambilla i sar., 1995). Ozonacija teče u pravcu nastajanja N-dealkilisanih i acetomido-S-tirazina; oni se dalje razgrađuju u kompletan N-dealkilisan, deizminisan, dehalogenisan i hidroksilisan s-tirazin (Adams i Randtke, 1992; De Laat i sar., 1994a, 1995; Brambilla i sar., 1995).

Razgradnja je uveliko poboljšana sa povećanjem pH vrednosti, u prisustvu  $H_2O_2$ , pod UV radijacijom ili u prisustvu katalitičkih količina Mn(II) (Benitez i sar., 1995; Gahr i Niessner, 1995; Lai i sar., 1995a,b; Meijers i sar., 1995a,b; Nurizzo i sar., 1995; Prados i sar., 1995a,b; Roche i Prados, 1995; Lambert i sar., 1996; Ma i Graham, 1997; Prados i Ciba, 1997). Drugi AOP su takođe efikasni: Fentonov reagens (Arnold i sar., 1995),  $H_2O_2/UV$  (Beltran i sar., 1993, 1994a),  $Fe^{3+}/UV$  (Larson i sar., 1991). Pa ipak,  $O_3/H_2O_2$  je mnogo efikasniji proces u poređenju sa direktnom UV fotolizom,  $H_2O_2/UV$  i  $O_3/UV$  (Paillard i sar., 1990, 1992).

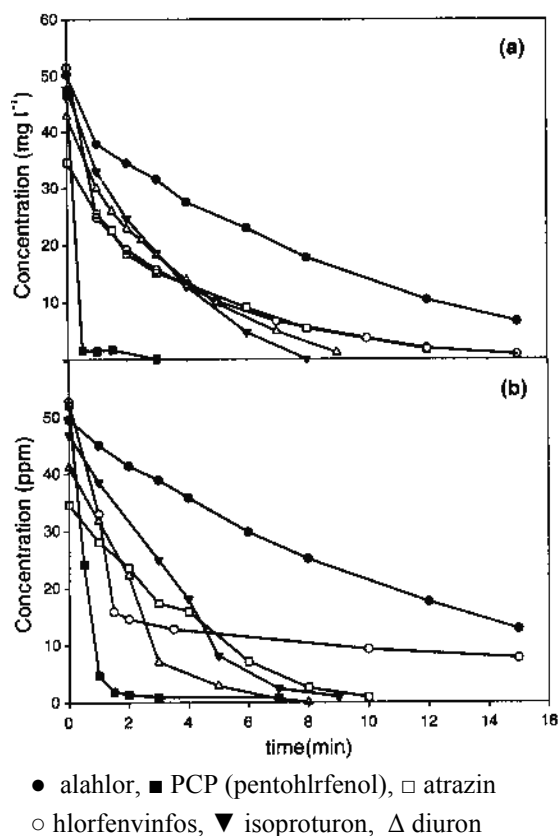
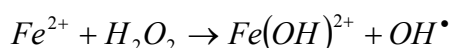
Acetamidi su takođe malo reaktivni sa molekulom ozona i to sledećim reakcijskim redom: alahlor ( $3.4-3.8 M^{-1}s^{-1}$ ) ~ metahlor ( $3.0 M^{-1}s^{-1}$ ) > propahlor ( $0.94 M^{-1}s^{-1}$ ) (Yao i Haag, 1991; De Laat i sar., 1996). Ovaj reakcijski red može biti povezan sa prisustvom metil supstituenata na aromatičnom prstenu.

Foto-fenton/ozon (PhFO) i  $TiO_2$ -fotokataliza/ozon (PhCO) udruženi sistemi, upotrebljavani su kao unapređeni oksidacioni procesi za degradaciju sledećih pesticida koji su otporni na toplotu: alahlor, atrazin, hlorfenvinfos, diuron, isoproturon i pentohlorofenol (PCP). Ovi organski sastojci smatrani su primarno opasnim supstancama od strane Evropske komisije koja se bavi vodenim uređenjem. Prisustvo organskih zagađivača u hidrosferi (zahvaljujući industrijskim i intenzivnim poljoprivrednim aktivnostima), koji su veoma otporni na toplotu, je za posebnu brigu kada je u pitanju sveža voda (površinska ili dubinska) (M. J. Ferre i sar., 2004).

Ova dva unapređena oksidaciona procesa u kombinaciji sa ozonom + UV, koriste se za mineralizaciju ovih tipova supstanci.

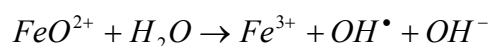
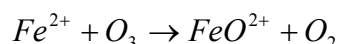
Slika 9 pokazuje koncentracije različitih ispitivanih pesticida u zavisnosti od vremena delovanja (a) Foto-fenton/ozon (PhFO) i (b)  $TiO_2$ -fotokataliza/ozon (PhCO) sistema koji su primenjeni u tečnim rastvorima pesticida.

Posmatrajući PhFO sistem, smanjenje koncentracije PCP-a je veoma snažno i to 98% eliminacije posle samo 30 sekundi, što ne dopušta da se izvede korisna kinetička analiza. Može se pretpostaviti da se degradacija pesticida javlja kod direktnog napada OH na organske molekule. OH radikali proizvedeni su Fentonovom reakcijom koja se javlja kod kiselog pH (Faust i Hoigne, 1990):



Slika 9 - Zavisnost koncentracije ispitivanih pesticida od vremena delovanja

Dalje uvećanje u proizvodnji OH radikala javlja se kada je ozon dodat rastvoru i u ovom slučaju rastvoreni  $O_3$  reaguje sa  $Fe^{2+}$  prelazeći u  $FeO^{2+}$  koji dalje pokreće hidrolizu da bi dao  $Fe^{3+}$  i proizvodi više hidroksilnih radikala (Logager i sar., 1992):



Iz obrađenih podataka opisanih u slici 9, izvedena je kinetika degradacije različitih pesticida koji su proučavani i ona odgovara kinetičkim konstantama koje su sumirane u tabeli 1.

Tabela 1 - Prvi i multi red stepena konstanti,  $k_{PhFO}$  i  $k_{PhCO}$  fotokatalitičke ozonizacije (PhFO i PhCO), u vodenim rastvorima različitih ispitivanih pesticida pri pH=3.0 i na 25°C (Faust i Hoigne, 1990)

Pesticidi	$k_{PhFO} \cdot 10^3/s^{-1}$	$k_{PhCO} \cdot 10^7/mol^{-1}s^{-1}$
alahlor	2.2	1.5
atrazin	4.0	3.3
hlorfenvinfos	4.2	11
diuron	6.2	7.8
isoproturon	6.2	6.0
PCP	/	29

Kao što se može videti, imamo slični nivo degradacije proučavanih pesticida izvedenih od strane PhFO, sem za alahlor koji ima najniži nivo konstante. Sa PhCO sistemom alahlor i PCP takođe pokazuju niži odnosno viši koeficijent degradacije u odnosu na druge pesticide.

PhFO i PhCO napredni procesi oksidacije, vode do brzog smanjenja koncentracije pesticida koji su otporni na toplotu. Proces degradacije koji se javlja kroz oksidaciju organskih molekula njihovom reakcijom sa stvorenim OH radikalima, prati prvi i nulti red kinetičke reakcije. Primena PhFO i PhCO i ozon + UV sistema u tečnom rastvoru pesticida, vodi do snažnog TOC smanjenja sem za atrazin za koji nije primećeno TOC smanjenje sa tretmanom ozon + UV, i veoma niskim vrednostima TOC smanjenja, primećenim kad su PhFO i PhCO sistemi primenjeni. Rastvor pesticida koji je bio tretiran od strane PhFO sistema postaje detoksiciran sem za atrazin i alahlor tečne rastvore za koje nije postignuta detoksifikacija najmanje posle 2 i 3 sata postupka.

#### 2.4.2. Oksidacija ostalih mikrozagađivača

*Hlorbenzen.* Oksidacija hlorbenzena od strane molekula ozona spora je pri pH 2 ( $k_{O_3}=0.06-3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (Hoigne i Bader, 1983a; Yao i Haag, 1991). Reakcioni stepen benzena povećava se pri višim pH vrednostima, zahvaljujući obliku OH (Masten i sar., 1997). Međutim, u praksi se za efikasniju razgradnju preporučuje upotreba AOP-s sistema kao što su  $O_3/H_2O_2$  (Cortes i sar. 1996). Na taj način, nivo kinetičke konstante prosečno je  $4-5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Haag i Yao, 1992; Kochany i Bolton, 1992).

*Polihlorinisani bifenili (PCBs)* pokazuju veoma nizak reakcioni stepen konstanti sa molekulom ozona ( $k_{O_3}<0.9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) zahvaljujući inaktivaciji aromatičnih prstenova od strane hlorisanih supstancija (Yao i Haag, 1991).

*Polinuklearni aromatični ugljovodonici (PAHs).* Ispitivanjem ozonizacije sedam PAHs, svi sastojci su bili efektivno razgrađeni u nekoliko minuta pri pH 3-6.5 i to sledećim redosledom reaktivnosti: benzopiren ( $5.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) > piren ( $3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) > antracen ( $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) > fenantren ( $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) ≥ fluoranten ( $9.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) > benzoperilen ( $8.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) > fluorin ( $4.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (Trapido i sar., 1995).

Zahvaljujući nepotpunoj mineralizaciji najvećih mikrozagađivača (posebno pesticida) i stvaranju nusproizvoda (nepoznate toksičnosti), preporučuje se da se nakon ozonizacije u postupku prečišćavanja vode upotrebi filtracija peskom ili aktivnim ugljem da bi se uklonili zaostali organski sastojci pre konačne dezinfekcije (Pillard i sar., 1990, 1992; Lambert i sar., 1996).

#### 2.2. Uklanjanje neorganskih vrsta

Korišćenjem predoksidacije, uglavnom se uklanjaju i neorganske vrste (Rice i Gomez-Tajlor, 1986). Međutim, predozonizacija mora biti praćena koagulaciono-flokulacionim korakom da bi metalni joni bili uklonjeni jer stvaraju nerastvorljive vrste usled oksidacije (Bourbigot, 1983; Niemski i Evans, 1995).

Pod dejstvom ozona, dolazi i do oksidacije azota iz amonijaka i nastajanja nitratnog jona. Nitratni jon se eliminiše kroz podselektivnu biološku nitrifikaciju (preko peščanog ili zrnasto aktivnog ugljenikog filtra). Pa ipak, u prisustvu bromida, amonijak može biti rastavljen, ozonizacijom na nitrogen gas (Haag i sar., 1984; Somiya i sar., 1995; Yang i sar., 1997). U ovom procesu,  $Br^-$  brzo oksidiše u HOBr od strane ozona, koji dalje reaguje sa amonijakom, formirajući  $N_2$  i  $Br^-$ . Bromid može ponovo da oksidira pod dejstvom ozona, usled čega dolazi do nagle eliminacije azota.

Ponašanje bromida u vodi usled predoksidacije, preokupirano je formiranjem hipobromne kiseline/hipobromita ( $HOBr/BrO^-$ ), i bromata za duže vreme oksidacije (Lefebvre i sar., 1995). S obzirom da je bromid potencijalno kancerogen (Kurokawa i sar., 1990; Miller, 1993), kao posledica toga mora biti postignuta minimizacija njegove proizvodnje (količine su ograničene od strane Svetske Zdravstvene Organizacije na  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  u pijaćoj vodi). Ovo može biti ostvareno pažljivim optimiziranim uslovima ozoniranja koji utiču na formiranje bromata: doza ozona (obeležava se sa  $c$ ); vreme kontakta (obeležava se sa  $t$ ); vrednosti  $c-t$ ; koncentracije bromida; pH vrednosti; količine hipobromidnih jona dostupnih u toj sredini; temperatura (Kruithof i Schippers, 1992; Koudjonou i sar., 1994; Von Gunten i Hoigne, 1994; Kruithof i sar., 1995; Legube i sar., 1995; Croue i sar., 1995, 1996; Song i sar., 1996; Ozekin i Amy, 1997).

Takođe, dodatkom amonijaka smanjuje se oksidacija hipobromita kao i reakcija sa hipobromnom kiselinom a obrazuju se monobromini (Haag i Hoigne, 1983; Koudjonou i sar., 1994; Von Gunten i Hoigne, 1994; Joost i sar., 1995; Siddiqui and Amy, 1995; Kozasa i sar., 1997).

Konačno, upotreba unapređenih oksidacionih procesa, može biti druga strategija koju možemo upotrebiti da bi se ograničio sastav bromata zahvaljujući konzumaciji ozona od strane OH radikala (Miller, 1993; Koudjonou i sar., 1994; Griffini i Iozzelli, 1996), ili smanjenju hipobromne kiseline/hipobromita u prisustvu  $H_2O_2$  (koji nas vraća do  $Br^-$ ) (Von Gunten i Oliveras, 1997). Prema tome, sastav bromata može biti ograničen primenom visokog odnosa  $H_2O_2/O_3$  (Kruithof i sar., 1997).

Nedavno, dodatkom jednog heterogenog katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) ozonu, takođe se smanjio sastav bromata iz bromiranih površinskih voda, verovatno zahvaljujući ili brznoj reakciji između molekula ozona i prirodnim organskim materijama u prisustvu katalizatora (ograničavajući oksidaciju bromida), ili reakcije molekula ozona na površini katalizatora (vodeći do OH koji su manje efikasni da oksidiraju bromid) (Ciba i sar., 1995).

Ograničavajući prisustvo bromata, može takođe da se postigne dodajući korak apsorpcije ugljenika posle oksidacije (Joost i sar., 1995; Siddiqui i sar., 1995).

### 3. GLAVNA OZONIZACIJA

Sistem za ozonizaciju vode sastoji se iz više komponenti a to su: priprema napojnog gasa; proizvodnja ozona; rastvaranje ozonizovanog gasa (vazduha ili kiseonika) u vodi koja se obrađuje u tzv. kontaktorima; i razgradnja viška ozona koji izlazi iz vode, zato što je ozon štetan po zdravlje i po okolinu.

Brojne su tehnike rastvaranja ozona u vodi koja se obrađuje: formiranje finih mehurića gasa difuzorima (za sada i najčešće korišćen način, naročito prilikom primene ozona za dezinfekciju (Schulz i Pendiville, 1993)); kolone sa inertnim punjenjem; komore sa raspršivanjem vode; itd.

Bez obzira da li se radi o predozonizaciji ili glavnoj ozonizaciji, organske materije prisutne u vodi se delimično oksiduju, pri čemu dolazi do značajnih strukturnih promena: smanjenje molekulskih masa, povećanje sadržaja niskomolekularnih jedinjenja (kao što su aldehidi i karboksilne kiseline), povećanja biodegradabilnosti i polarnosti organskih jedinjenja, kao posledice obrazovanja jedinjenja sa karboksilnim, aldehidnim i keto funkcionalnim grupama.

Prilikom ozonizacije u najvećem broju slučajeva opada potencijal formiranja trihalometana kao rezultat direktne reakcije ozona i prirodnih organskih materija kao i usled uklanjanja TOC (ukupnog organskog ugljenika). Uklanjanje TOC je tokom ozonizacije manje za 6%.

Promena sadržaja biodegradabilnih komponenti indirektno se može pratiti na osnovu promene UV apsorpcije na 254 nm, a povećava se sadržaj niskomolekularnih jedinjenja koja su preduslov za bolju biodegradabilnost (Gilbert, 1988). Takođe, uticaj doze ozona na formiranje biodegradabilnih produkata se može pratiti na osnovu konverzije rastvorenog organskog ugljenika (DOC) u biodegradabilnu frakciju (BDOC) ili na osnovu sadržaja asimilirajućeg organskog ugljenika (AOC).

Ozonacijom se povećava sadržaj BDOC za 20-30% (Kim i sar., 1997). Ozonizacijom pri dozi ozona od 1,6 mg  $\text{O}_3/\text{l}$  sadržaj AOC se povećava sa 70  $\mu\text{g}/\text{l}$  na čak 148  $\mu\text{g}/\text{l}$  (za 112%) (Kim i sar., 1997), a prema

autorima Le Chevallier i sar. (1992) za 119% (pri dozi ozona od 2-3 mg  $\text{O}_3/\text{l}$ ), kao posledica formiranja mikrobiološki lakše razradivih jedinjenja, pri čemu je amplituda porasta AOC uslovljena odnosom  $\text{O}_3/\text{DOC}$  i prirodom organskih materija prisutnih u vodi.

Imajući u vidu da aldehidi, kao glavni niskomolekularni nusprodukti koji nastaju u toku procesa ozonizacije, mogu imati neželjene efekte na zdravlje ljudi, a porast sadržaja biodegradabilnih komponenti u vodi, može izazvati nekontrolisani razvoj mikroorganizama u distribucionom sistemu, nakon procesa glavne ozonizacije se primenjuje filtracija na aktivnom uglju ili filtracija preko peščanog filtera.

Uklanjanjem biodegradabilnih organskih materija putem primene biološki aktivne GAU (granulovani aktivni ugalj) filtracije kontroliše se bakterijski rast na aktivnom uglju, uklanja se frakcija POM koja je izuzetno reaktivna sa dezinfekcionim sredstvima, opada potreba vode za hlorom i stabilizuje se rezidualna koncentracija dezinfekcionog sredstva u distribucionom sistemu, opada sadržaj dezinfekcionih nusprodukata uklanjanjem pojedinih biodegradabilnih prekursora i snižavanjem doze hlora neophodne za postizanje željenog reziduala (Laurent, 1999).

Stepen u kom će biodegradabilne komponente biti uklonjene putem ozon/GAU procesa, zavisi od uslova pri kojima se proces odvija, temperature kao i od količine prisutnog asimilirajućeg organskog ugljenika. Vrednost AOC (asimilirajući organski ugljenik) u granicama od 50-100  $\mu\text{g}/\text{l}$ , predstavlja osnovni kriterijum za ocenu mikrobiološke stabilnosti tretirane (dezinfikovane) vode (Liu i sar., 2002). Granicu biostabilnosti za dezinfikovanu vodu čini 20  $\mu\text{g}/\text{l}$  BDOC (Easton, 1993).

#### *Ozon i unapređeni oksidacioni procesi*

Sagledavanje primene ozona u tretmanu vode za piće kompletno je tek kada se uzmu u razmatranje i unapređeni oksidacioni procesi (AOPs-advanced oxidation processes) koji se baziraju na primeni hidroksil radikala kao oksidacionih komponenti, čiji je osnovni izvor ozon. S obzirom da ozon sa većinom organskih materija prisutnim u vodi primarno reaguje putem neselektivne, indirektno radikalne reakcije, unapređeni oksidacioni procesi predstavljaju alternativne tehnike za katalizovanje produkcije hidroksilnih radikala, a samim tim i ubrzavanje destrukcije organskih materija.

Ovakvi procesi zavise od niza faktora kao što su odnos ozona i peroksida, intenzitet UV zračenja, pH sredine i alkalitet (Hoigne, 1988). Unapređeni oksidacioni procesi su  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ; UV/ $\text{O}_3$ ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ; katalitička ozonizacija uključujući i proizvodnju hidroksilnih radikala koji su aktivne oksidacione vrste.

Hidroksilni radikal jedan je od najreaktivnijih slobodnih radikala i jedan od najjačih oksidanata:



Stepen na kome hidroksilni radikali reaguju sa organskim molekulima obično su između reda od  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$  (R. Andreozzi i sar., 1999), i može biti izražen kao što sledi (C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Waste Manage, 1993):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{OH} [M] [HO^{\bullet}]$$

Radikali koji su formirani posle  $HO^{\bullet}$  radikala reakcijom sa organskim molekulima, disproporcionalno ili u kombinaciji sa bilo kojim drugim, obrazuju mnoge tipove radikala uglavnom srednje stabilnosti koji dalje reaguju proizvodeći perokside, aldehide, kiseline, hidrogen itd. (J. Hoigne, S. Stucki, The Chemistry of Ozone in Water, Process Technologies for Water Treatment, Plenum Press, New York, 1988).

Reakcija hidroksilnih radikala nije selektivna. Oni primarno reaguju sa primarnim radikalskim zamkama, ugljenicima, bi-ugljenicima i tert-butanolom. Tipični stepeni konstanti reakcija su (B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, 1991):

$$CO_3^{2-}, \quad k_{OH} = 4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$$

$$HCO_3^-, \quad k_{OH} = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$$

$$(CH_3)_3C-OH, \quad k_{OH} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$$

Predstavljeni stepeni konstanti nešto su niži nego kod onih  $HO^{\bullet}$  sa organskim sastojcima. Ovo je razlog zašto prisustvo radikalnih čistača u vodi može prouzrokovati potpuno zadržavanje slobodnih radikala lančane reakcije (B. Langlais i sar., 1991).

Reaktivnost hidroksilnih radikala sa radikalima čistačima glavni je nedostatak svih oksidacionih, degradacionih procesa zasnovanim na reakcijama hidroksilnih radikala.

Hidroksilni radikali zahvaljujući njihovoj velikoj reaktivnosti, mogu reagovati sa skoro svim tipovima organskih (etileničnih, lipidnih, aromatičnih, alifatičnih) i neorganskih (anjoni i katjoni) radikala (C. P. Huang, C. Dong, Tang, Waste Manage, 1993).

Postoji nekoliko tipova unapređenih oksidacionih procesa koji su zasnovani na reakcijama slobodnih radikala; i to su:

- Homogeni sistemi bez zračenja:  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/OH^-$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (Fentonov reagens)
- Homogeni sistemi sa zračenjem:  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ , foto-Fenton, elektronski snop, ultrazvuk, vakum-UV
- Heterogeni sistemi sa zračenjem:  $TiO_2/O_2/UV$
- Heterogeni sistemi bez zračenja: elektro-Fenton

Neki od napred navedenih unapređenih oksidacionih procesa ujedno su primenjeni i za pijaće i za otpadne vode, međutim, mnogi su još uvek u fazi laboratorijskih istraživanja.

Kombinacija  $O_3/H_2O_2$  je jedan od najčešće primenjivanih AOPs u tretmanu vode za piće, obzirom da se konvencionalni proces ozonacije relativno lako prevodi u ovaj unapređeni oksidacioni proces, direktnim doziranjem  $H_2O_2$  u ozonizacioni sistem (Hoigne, 1998).

Dodatak vodonik peroksida radi ubrzanja dekompozicije ozona i favorizovanja lančane reakcije, preporučuje se za vode sa niskim sadržajem POM i visokim alkalitetom, jer je u njima ozon relativno stabilan (Griffini i Iozzelli, 1996). Ovaj proces se najčešće primenjuje za oksidaciju teško oksidabilnih komponenti, kao što su organske materije koje daju ukus i miris vodi (geosmin, MIB, fenolne komponente, trihloretilen i dr.). Takođe, perokson oksiduje zasićene organske materije dajući nusprodukte slične onima nakon procesa ozonizacije (aldehide, ketone, perokside, biodegradabilne organske komponente i dr.) (MWDSC i JMM, 1992) i redukuje potencijal formiranja THM za 30-75% u zavisnosti od stepena oksidacije i pH vrednosti vode (Camel i Bermond, 1998).

Najčešće doze vodonik-peroksida koje se primenjuju pri ovom procesu su 0,3-0,4 mg  $H_2O_2$ /mg  $O_3$ . Višak vodonik-peroksida u sistemu, eliminiše se putem biološke filtracije, najčešće preko granulovanog aktivnog uglja (Urfer i Huck, 1997). Povećanje doze ozona u cilju optimizacije perokson procesa s aspekta oksidacije organskih polutanata, može imati neželjene efekte kao što su povećanje sadržaja dezinfekcionih nusprodukata (Glaze i sar., 1993) i formiranje bromata i bromovanih organskih komponenti u vodama koje sadrže bromide (von Gunten i Hoigne, 1994).

Kombinovani proces ozonacije i UV zračenja ( $\lambda < 300\text{nm}$ ), izvodi se pri niskoj pH vrednosti vode ili visokom intenzitetu UV zračenja, jer je pri tim uslovima formiranje hidroksil radikala znatno brže

od reakcije molekuskog ozona sa u vodi prisutnim materijama (Hoigne, 1998). Brzina ozonizacije organskih materija uz prisustvo UV zračenja povećava se za  $10\text{-}10^4$  puta u odnosu na samu ozonizaciju (Ikemizu i sar., 1987).

Ispitivanjem fotokatalitičke ozonizacije fenola ustanovljeno je da se kombinovanjem UV/O<sub>3</sub> procesom uklanja više od 95% TOC, dok se samom ozonizacijom sadržaj TOC smanjuje za 30% (Gurol i Vatistas, 1987). Kombinovanjem ozonizacije sa UV zračenjem, takođe se efikasnije uklanjaju prekursori THM nego primenom same ozonacije.

### 3.1.1. Katalitička ozonizacija

Katalitička ozonizacija može biti smatrana kao homogena katalitička ozonizacija koja je zasnovana na aktivnosti ozona od strane metalnih jona prisutnih u vodenim rastvorima, i može biti kao heterogena katalitička ozonizacija koja se odvija u prisustvu metal oksida ili metala. Katalitička ozonizacija smatra se efikasnom za uklanjanje nekoliko organskih sastojaka iz pijaće ili otpadne vode, međutim ovo su uglavnom rezultati laboratorijskog istraživanja.

Katalisti predstavljeni u procesu *homogene katalitičke ozonizacije* su prenosni metali kao što su: Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II). Priroda prenosa primenjenih metala određuje ne samo stepen reakcije već i selektivnost i eksploataciju ozona. Hewes i Davinson su to proučavali za vreme ozonizacije otpadnih voda i došli do zaključka da Fe(II), Mn(II), Ni(II) i Co(II) sulfati podstiču povećanje uklanjanja sveukupnog organskog ugljenika (TOC) u odnosu na samu ozonizaciju. Gracia (1996) je ispitivao katalitičku aktivnost Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II) i Cd(II) sulfata u procesu ozonizacije huminskih supstanci u vodi.

Ozon reaguje brzo sa huminskim supstancama proizvodeći oksidovane molekule male molekulske težine koji su generalno lakše biorazgradivi i hidrofilniji nego njihovi prekursori. To međutim ne uklanja organske materije do neke značajne mere. Nivo kompletne oksidacije do ugljen-dioksida i vode, koji je jedini način za eliminaciju organskih materija, je minimalan da bi bio značajan u tretiranju vode i dolazi do neznačajnog smanjenja ugljeničnih organskih sastojaka. To je jedino moguće za veoma visoku dozu ozona (4,5g O<sub>3</sub>/1g TOC) koja se inače ne upotrebljuje u postrojenjima za prečišćavanje vode. Sama ozonizacija obezbeđuje 33% TOC smanjenja u vodi.

Primena katalitičke ozonizacije sa prenosom jona značajno je poboljšala efikasnost uklanjanja huminskih supstanci iz vode pod istim eksperi-

mentalnim uslovima. Najbolji rezultati održali su se za Mn(II) (62% TOC) i Ag(I) (61% TOC).

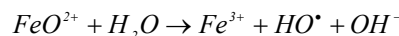
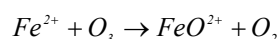
Ozonizacija u prisustvu drugih prenosnih metala Fe(II), Cd(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Cr(II) je nešto manje efikasna.

Primena katalitičke ozonizacije rezultuje u značajnom smanjenju korišćenja ozona i značajnog porasta uklanjanja huminskih supstanci (R. Gracia, J. L. Aragues, S. Cortes, J. L. Ovelleiro, in: Proceedings of the 12th World Congress of the International Ozone Association, Lille, France, 15-18 May 1995, p. 75.).

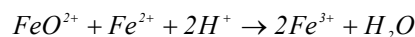
Efikasnost katalitičke oksidacije može biti poboljšana kada se UV zračenje kombinuje sa upotrebom O<sub>3</sub>/transaktivnim metal sistemom. Primena Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub> sistema, isto kao i Fe<sup>2+</sup>/UV sistem u procesu 2,4-dihlorfenoksiacetilne kiseline (2,4-D), dovodi do značajne razgradnje ispitivanog sastojka, međutim jedino primena O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV sistema omogućava celokupnu razgradnju 2,4-D u vodenom rastvoru. O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV takođe se pokazao efikasnim za uklanjanje anilina i 2,4-hlorofenola iz vode.

Mehanizam katalitičke ozonizacije sa upotrebom prenosnih jona metala kao katalizatora, zasnovan je na reakciji razgradnje ozona praćene od strane stvaranja hidroksilnih radikala. Joni prisutni u rastvoru iniciraju reakciju raspadanja ozona od strane stvaranja O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radikala. Prenos elektrona od O<sub>2</sub><sup>•-</sup> molekula do O<sub>3</sub> uzrokuje formiranje O<sub>3</sub><sup>•-</sup>, i shodno tome HO<sup>•</sup> (R. Gracia i sar., 1995). Mehanizam Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>, Fe<sup>2+</sup>/UV i Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>/UV sistema, koji je zasnovan na stvaranju hidroksilnih radikala može biti izražen upotrebom sledećih reakcija (E. Peral, J. C. Caple, E. Brillas, X. Domenech, J. Peral, Appl. Catal. B 27, 2000).

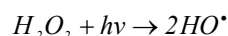
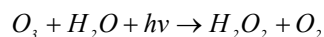
Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub> sistem upošljava direktnu reakciju Fe<sup>2+</sup> sa ozonom i rezultira proizvodnjom HO<sup>•</sup>:



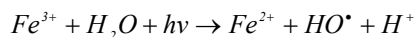
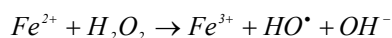
FeO<sup>2+</sup> je takođe sposobno da oksidira Fe<sup>2+</sup> do Fe<sup>3+</sup> (na nižem stepenu) sa prestankom lančane reakcije:



Zračenjem sa UV svetlom takođe prouzrokuje stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala:



Efikasnost  $O_3/Fe^{2+}/UV$  je bazirana na poboljšanju stvaranja hidroksilnih radikala kao rezultat klasične Fentonove reakcije i foto-Fentonove reakcije:



Efikasnost i mehanizam homogene katalitičke oksidacije zavisi od pH rastvora i koncentracije reagensa.

Glavni katalizatori za procese *heterogene katalitičke ozonizacije* jesu metal oksidi ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) i metali ili metal oksidi na metal oksidnoj osnovi ( $Cu-Al_2O_3$ ,  $Cu-TiO_2$ ,  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ ). Katalitička aktivnost spomenutih katalizatora zasnovana je na katalitičkoj razgradnji ozona i poboljšanju stvaranja hidroksilnih radikala. Efikasnost procesa katalitičke ozonizacije zavisi od katalizatora kao i od pH rastvora koji utiče na svojstva mesta aktivne površine i reakcije razgradnje ozona u vodenim rastvorima. Mnoštvo površinskih svojstva katalista i interakcija između katalista, ozona i organskih molekula, zahtevaju da se svaka grupa katalista u procesu ozonacije posebno ispituje.

Kod biranja katalizatora, važno je znati nekoliko fizičkih i hemijskih svojstva metal oksida, da bi razumeli mehanizme katalitičke ozonizacije na heterogenim površinama. Glavne fizičke promjenljive su: oblast površine, gustina, poroznost, mehanička čvrstoća, čistoća kao i komercijalna dostupnost tj. isplativost. Hemijska svojstva su hemijska stabilnost, posebno prisustvo oblasti aktivne površine kao što su: Lewis-ove oblasti kiseline, koje su odgovorne za katalitičke reakcije.

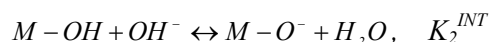
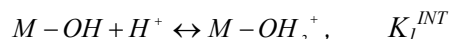
Glavni parametri koji određuju katalitička svojstva metal oksida jesu kiselost ili baznost. Hidroksilne grupe prisutne su na svim površinama metal oksida. Međutim, količina i svojstva hidroksida zavise od metal oksida.

Hidroksilne grupe koje su obrazovane na površini metal oksida ponašaju se kao Bronsted-ova kiselinska polja. Lewis-ove baze su polja locirana na metal katjonu.

Hemija aluminijuma i titana razlikuje se značajno od silicijuma. Nasuprot silicijumu, pomenuti metal oksidi sposobni su i za jonsku i za veznu razmenu. Imaju Lewis-ova kisela polja na njihovim površinama koja su odgovorna za mogućnost vezane razmene ovih oksida (J. Nawrocki, M. P. Rigney, A. McCormic, P. W. Carr, J. Chromatogr. A 657, 1993).

Svojstva razmene jona zasnovane su na mogućnosti površine hidroksilnih grupa da se razdvoji

ili da bude rastavljen na protone u zavisnosti od pH vrednosti rastvora (J. Nawrocki i sar., 1993):



gde su  $K_1^{INT}$  i  $K_2^{INT}$  intrističke jonizatorske konstante.

Kako su  $H^+$  i  $OH^-$  potencijalne determinante jona, površinski napon zavisiće od pristupa jednog tipa naponske oblasti nad drugom i funkcionisanja pH rastvora. Kod  $pH < pK_1^{INT}$

Metal oksid delovaće kao anjonski izmenjivač, dok kod  $pH > pK_2^{INT}$  delovaće kao katjonski izmenjivač.

Nekoliko katalizatora *metal oksida* kao što su  $TiO_2$ ,  $MnO_2$  i  $Al_2O_3$  proučavani su kao moguća sredstva korišćenja za proces ozonacije.

Sistem  $O_3/TiO_2$  pokazao se efikasnim za razgradnju oksalne kiseline u vodi u kiseloj pH (J. F. Beltran i sar., 2002; D. Pines i sar., 1994). Porastom koncentracije ozona, povećan je stepen oksidacije. Međutim, efekat katalitičkog ozoniranja bio je povećan samo do 3 g/l. Efekat temperature bio je pozitivan u opsegu 10-20°C i jedino je mala razlika primećena na višim temperaturama (40°C) (J. F. Beltran i sar., 2002).

Aluminijum se pokazao kao efikasan katalizator za ozonaciju 2-hlorofenola. Najveća efikasnost, u poređenju sa običnom ozonacijom, ostvarena je pri neutralnom pH. Kod kiselih pH vrednosti, upotreba  $Al_2O_3/O_3$  sistema rezultira u porastu od 83,7% TOC razgradnje u poređenju sa samom ozonacijom. Kod bazne pH vrednosti, dobijeno je samo 17% porasta efikasnosti.

Mangan je aktivni katalizator kako u homogenom ( $Mn(II)$ ), tako i u heterogenom ( $MnO_2$ ) katalitičkom ozonacionom sistemu. Mangan prikazuje katalitičku aktivnost kao heterogeni katalizator predstavljen u vodenom rastvoru kao solidna faza ili kao rezultat oksidacije  $Mn(II)$  od strane ozona (N. J. D. Graham., 1997).

*Mesoporozni materijali* mogu biti aktivni katalizatori za proces ozonacije. Njihova katalizatorska aktivnost je ispitivana u p-hlorofenolu i 2, 4, 6-trihidroksi-s-tirazinu. Rezultati su pokazali da mesoporozni materijali koji imaju relativno malu veličinu pora, aktivni su samo prema malim molekulima. S obzirom da adsorpcija igra značajnu ulogu u procesu katalitičke ozonizacije, proces neće biti efikasan prema velikim molekulima koji neće podleći adsorpciji. Za proces se očekuje da bude difuziono kontrolisan. Difuzioni proces u vodenom rastvoru je dva puta niži nego u gasovitom.

Upoređenje i diskusije o katalizatorskoj aktivnosti katalizatora koji su predstavljeni, je vrlo teško zbog nedostatka egzaktnih eksperimentalnih podataka u izveštajima npr. svojstva katalizatora itd. Podaci koji su do sada obrađeni na ovu temu ukazuju da su pojedini katalizatori aktivni jedino u posebno određenim uslovima i u slučaju određenih grupa organskih sastojaka koje trebaju oksidisati.

Većina predstavljenih modela katalizatorske reakcije, nisu dovoljno jasni jer predstavljaju više spekulativni pristup problemu nego hipotetički koji je zasnovan na eksperimentalnim podacima. Pokušaj da se predstavi prava putanja katalitičke ozonizacije, težak je, većim delom zbog raznovrsnosti upotrebljenih katalizatora (B. K. Hordern; M. Ziolek; J. Nawrocki; 2003).

#### 4. DEZINFEKCIJA OZONOM

Opšte je poznato, da je osnovni uslov koji se postavlja pred vodu za piće njena higijenska ispravnost. Najvažnije je da voda ne sadrži mikroorganizme i viruse, prenosiocce zaraznih bolesti. Različite crevne bolesti (trbušni tifus, paratifus, kolera, enterokoliti itd.) koje su hidričnog porekla, podrazumevaju da je voda nosilac infekcije. Zapaža se da su epidemije uglavnom bile prouzrokovane virusima i cistama protoza, kao i patogenim bakterijama, zbog čega se velika pažnja u pripremi vode za piće posvećuje dezinfekciji.

##### 4.1. Mikrobiološki aspekti dezinfekcije

Voda namenjena za humanu potrošnju mora da bude bezbedna po zdravlje. To znači da voda mora da zadovolji određene propise u pogledu prisustva odnosno odsustva mikroorganizama - uzročnika zaraznih bolesti.

Među najvažnijim kontaminentima nalaze se mikroorganizmi humanog porekla, jer fekalna kontaminacija vode za piće predstavlja najveću opasnost po zdravlje ljudi. Postoji takođe i značajan broj različitih organizama koji nisu od direktnog značaja za zdravlje, ali su nepoželjni u vodi za piće jer prouzrokuju njenu zamućenost, promenu ukusa ili mirisa. Na primer, prisutnost gvožđevitih i sumpornih bakterija može uzrokovati koroziju gvožđenih i čeličnih armatura.

Prisustvo aktinomiceta i cijanobakterija može uzrokovati neprijatan ukus ili miris vode. Cvetanje algi u rezervoarima i rečnim vodama ometa koagulaciju i filtraciju, dovodeći do zamućenja i obojenosti vode. Fizičko prisustvo algi obzirom da moraju biti uklonjene u završnoj fazi obrade, otežava tretman vode posebno i sa aspekta drugog problema njihovog prisustva – aspekta metabolizma. Metaboličkom aktivnošću algi dolazi do

promena pH vode, ili prisustva nekih produkata koji su toksični.

Različiti tehnološki procesi i postupci koriste se u pripremi vode pogodne za ljudsku upotrebu. Dezinfekcija je postupak koji na različite načine primenom različitih fizičko-hemijskih sredstava omogućava ubijanje ili inhibiciju mikroorganizama, što je od velikog značaja za sprečavanje i suzbijanje zaraznih bolesti i zaštitu čoveka od štetnog delovanja mikroorganizama.

Različiti mikroorganizmi su različito osetljivi na delovanje pojedinih dezinfekcionih sredstava tako da na proces dezinfekcije utiču nekoliko faktora npr. osobine mikroorganizama (brojnost, fiziološko stanje, rezistencija vegetativnih oblika); osobine dezinfekcionog sredstva (njegova hemijska priroda, koncentracija, rastvorljivost itd.); međuodnos između dezinficijensa i mikroorganizama (temperatura, pH, prisustvo organskih materija, dužina vremena delovanja).

##### 4.2. Ozon kao dezinfekciono sredstvo

Ozon je najbolje dezinfekciono sredstvo iz grupe oksidativnih sredstava dezinfekcije. Veoma je efikasan prema bakterijama. *E.coli* je jedna od najosetljivijih vegetativnih bakterija, dok su gram-pozitivne koke (*Staphylococcus* i *Streptococcus*), gram-pozitivni štapići (*Bacillus*), kao i *Mycobacteria*, mnogo rezistentnije. Iz tog razloga se *E.coli* ne može smatrati kao najbolji indikator mikrobiološkog kvaliteta vode dezinfikovane ozonom ( $C \times t$  vrednost 0,006-0,02), već se pogodniji faktor efikasnosti dezinfekcije ozonom može izabrati iz roda *Mycobacteria* (npr. *M. fortuitum*,  $C \times t$  vrednost 0,53) ili sporogenih štapića pošto su sporulisuće forme (spore) daleko rezistentnije na ozon nego vegetativne forme (Block, 1978; Sobsey, 1989).

Virusi su rezistentniji na ozon od vegetativnih bakterija, ali ne više od sporogenih formi roda *Mycobacteria*. Za inaktivaciju virusa, bakterija i spora, dovoljne su i niske koncentracije ozona (0,1mg/l).

Mehanizam delovanja ozona ogleda se u razaranju dvostrukih veza masnih kiselina ćelijskog zida i ćelijskih membrana bakterija, cista i protoza. Ozon reaguje sa sulfhidrilnim grupama enzima kao i sa DNK i RNK. Razgrađuje dezoksiribonukleinsku kiselinu, što je takođe jedan od razloga izumiranja ćelija (Ishizaki i sar., 1987). Kod virusa ozon uzrokuje dezintegraciju proteinskog kapsida (Coin i sar., 1964, 1967; Suckhov, 1964; Gevaudan i sar., 1971; Katzenelson i sar., 1974; Majumdar i sar., 1973).



Ciste protoza su, mnogo rezistentnije od vegetativnih formi bakterija i od virusa (Labatiuk i sar., 1992). Upravo je sposobnost uklanjanja cisti protoza pravi test za neko dezinfekciono sredstvo. Ozon je bolji za inaktivaciju protoza od od hlora-dioksida, a daleko bolji od hlora. Ozon se pokazao najboljim i u uklanjanju *Cryptosporidium oocisti*, koje su veoma rezistentne na brojna dezinfekcionna sredstva: za 90%-no uklanjanje oocisti vrednost  $C \times t$  za ozon je 5, za hlora-dioksid 78, a za hlor i monohloramin 7200 (Langlais i sar., 1990). U pripremi vode za piće, ozon je svoju primenu našao i na polju uklanjanja nekih planktonskih organizama. Poznato je letalno dejstvo ozona na neke alge.

Iako ozonizacija sirove vode značajno smanjuje broj koliformnih bakterija, smatra se da je za potpuno dezinfekcionno dejstvo ozona dovoljno postići rezidual slobodnog ozona u vodi od 0,4mg/l i održavati ga naknadnim uvođenjem ozona u trajanju od 4 min. Usled nestabilnosti ozona u vodi, postoji mogućnost razvoja mikroorganizama u distribucionoj mreži, te se preporučuje završna dezinfekcija malim dozama hlora.

**Uticaj temperature i pH** na efikasnost dezinfekcije ozonom. Generalno posmatrano, razaranje mikroorganizama raste sa porastom temperature. Temperatura delom determiniše brzinu difuzije dezinfekcionog sredstva kroz površinu mikroorganizma i brzinu reakcije sa supstratom. Porast temperature od 10°C povećava brzinu reakcije sa 2 do 3 puta. Sa porastom temperature, ozon je slabije rastvorljiv i manje stabilan u vodi, ali brzina reakcije sa supstratom se povećava. Izvođenjem oglada na ovu temu, došlo se do podataka da iako porast temperature od 0°C do 30°C značajno utiče na rastvorljivost ozona, on nema stvarnog uticaja na brzinu dezinfekcije ocenjene preko ukupnog broja bakterija. Prast brzine reakcije ozona, prevazilazi sve druge efekte nestabilnosti ozona (B. Dalmačija, 1998).

Uticaj pH na baktericidni i virucidni efekat ozona je veoma mali. Promene u efikasnosti dezinfekcije sa promenama pH nastaju zbog promene u brzini razlaganja ozona. Ozon se raspada brže u vodenom rastvoru visokog pH, stvarajući različite tipove oksidanata sa različitim reaktivnošću. Ogladi izvedeni na različitim pH vrednostima, ali pri konstantnoj rezidualnoj koncentraciji ozona, pokazali su da je stepen inaktivacije mikroorganizama sa ozonom ostajao praktično ne promenjen (Langlais i sar., 1990).

**Uticaj suspendovanih materija i materija koje troše ozon** na efikasnost dezinfekcije ozonom. Za dezinfekciju je važan oblik u kome je mikroorganizam u vodi (da li je fiksiran na površini

mineralnih ili organskih materija; inkorporisani u ljudske, životinjske ili ćelijske ostatke; povezani sa flokulama). Mikroorganizme od inaktivacije ozonom ne štite suspendovane mineralne materije. Inhibicioni efekat zavisi pre od tipa mutnoće nego od nivoa mutnoće. Rastvorene organske materije ometaju dezinfekciju ozonom tako što troše ozon pri čemu se stvaraju jedinjenja sa malom mikrobicidnom aktivnošću a smanjuje se koncentracija aktivnih vrsta koje su u stanju da reaguju sa mikroorganizmima.

**Koncept  $C \times t$**  je koncentracija dezinfekcionog sredstva koje se održava u vodi, često naznačena kao "rezidualna koncentracija", pomnožena sa vremenom kontakta sa vodom koja se dezinfikuje. Ovaj odnos se sve više primenjuje za ocenu nekog dezinfekcionog sredstva. Kada se određuje vrednost za  $C \times t$ , koncentracija dezinfekcionog sredstva (C) mora biti konstantna tokom reakcionog vremena (t), mikroorganizmi moraju biti jednake vrste, sinhronog razvoja i genetski slične populacije. Dejstvo dezinfekcionog sredstva mora biti u jednoj akciji i na jednoj lokaciji.

Sve navedene uslove teško je i skoro nemoguće ostvariti. Vrednost  $C \times t$  treba primenjivati promišljeno, uzimajući u obzir lokalne prilike. Za ozon je održavanje minimalne koncentracije od 0,4 mg/l u toku 4 min praktično prihvaćeno kao standard. Vreme kontakta od 4 minuta računato je za laboratorijske uslove a u industrijskom postrojenju se povećava u odnosu na vreme korišćeno u laboratoriji (sa 4 min na 10-12 min). To povećanje je faktor sigurnosti postavljen tako da se kompenzuju hidraulički kratki spojevi.

U skladu sa konceptom  $C \times t$ , odnosno održavanju rezidualne koncentracije ozona za određeni period vremena, najčešće se za izvođenje dezinfekcije bira višestepeni kontaktor sa rastvaranjem ozona pomoću difuzera koji obezbeđuju dobijanje finih mehurića ozonizovanog gasa. Potrebno je obezbediti dovoljno ozonizovan vazduh da bi se zadovoljila inicijalna potrošnja ozona u vodi i da bi se postigla što bolja razgradnja ozona u vodi. Kada je zadovoljena inicijalna potrošnja ozona u vodi, preostali ozon obezbeđuje rezidualnu koncentraciju ozona neophodnu za uspešnu dezinfekciju. Ovo se obezbeđuje na taj način što se postavi stepen u kome se rastvara ozon i koji je projektovan tako da zadovolji neposrednu potrošnju ozona, posle čega sledi stepen u kome se održava zahtevana rezidualna koncentracija ozona.

Smatra se da su kontaktori sa protivstrujnim tokom, sa silaznim tokom vode i uzlaznim tokom mehurića ozonizovanog gasa, najbolje rešenje kojim se u najvećoj meri ostvaruje kontakt vode i ozona.

Difuzeri ozonizovanog gasa su najčešće oblika diska, keramički ili od nerđajućeg čelika, a mehu-

rići koje dobijamo iz difuzera najčešće su prečnika 2-3 mm. Protok gasa kroz difuzere treba da je u granicama koje propisuje proizvođač. Ukoliko je protok isuviše mali, neće se uspostaviti uniforman tok mehurića u komori što će imati za posledicu neodgovarajuće mešanje i smanjenu efikasnost prenosa ozona. Ukoliko je protok gasa suviše veliki, stvaraće se veliki mehurići što će isto dovesti do smanjenja efikasnosti prenosa ozona (B. Dalmacija, 1998).

Regulacija doze ozona se obično izvodi i preko protoka vode i preko rezidualne koncentracije ozona u vodi; odnosno uzimaju se u obzir i varijacije protoka i flokulacije u kvalitetu vode koja se obrađuje. Ovim se ostvaruje tzv. kaskadna kontrola: regulacija doze ozona u odnosu na protok vode, i sekundarna kontrola, precizno podešavanje količine ozona u odnosu na rezidualnu koncentraciju ozona u vodi. Na ovaj način je omogućeno da postrojenje radi sa fiksiranom ili sa promenljivom koncentracijom ozonizovanog gasa iz ozonatora (Langlais i sar., 1991).

Prvi eksperimenti o dezinfekciji vode ozonom izvedeni su od strane De Meritens-a 1886.god. Od tada je veliki interes za upotrebu ozona kao alternativa hlora za dezinfekciju vode eliminišući sastojke trihalometana i hlороrganske sastojke.

#### 4.3. Kinetika dezinfekcije

Kinetika dezinfekcije izvedena je od strane Chick-a (1908) i Watson-a (1908):

$$\frac{dN}{dt} = -A \cdot c^d \cdot N,$$

gde je: N – broj mikroorganizama

$N_0$  – početni broj mikroorganizama

A – specifični koeficijent letalnosti mikroorganizama ( $\text{mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

c – koncentracija oksidanata

d – razblažujući faktor

t – vreme kontakta

Specifični koeficijent letalnosti za nekoliko mikroorganizama kod kojih je ozon dezificijens: bakterija  $500 \text{ mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$ ; ciste  $0.5 \text{ mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$ ; virusi  $5 \text{ mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$ ; spore  $2 \text{ mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$  (Duguet i sar., 1986b, 1987).

Ova jednačina se može još izraziti i na sledeći način:

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -A \cdot c^d \cdot t,$$

Prema ovom odnosu,  $\ln(N/N_0)$  nasuprot vremenu treba da da pravu liniju. Istina je da se eksperimentalni zakoni razlikuju (Boisdon, 1995). Kao jedan od primera je da je inaktivacija za bakterije i viruse brza u početku, a zatim usporava, a nasuprot tome za ciste protazona je inaktivacija lagana u početku (Wickramanayake i sar., 1984). U svakom slučaju, ovaj nam odnos ukazuje šta su uticajni faktori za dezinfekciju: vreme kontakta, koncentracija, priroda oksidanata ( $\text{O}_3, \text{OH}$ ), kinetika konkurentskih reakcija koje mogu potrošiti oksidante, zatim priroda mikroorganizama i njihov fizički oblik, kao i temperatura.

Fransolet (1980) je ukazao da efikasna dezinfekcija zahteva optimalne doze ozona i vreme kontakta, dok Duguet (1986b, 1987) insistira na važnosti koncentracije dezinfekcionog sredstva, vremenu kontakta, pH, temperaturi, prisustvu organske materije, i fiziologiji mikroorganizama. Naravno, za dezinfekciju je jednako važan i prelaz ozona iz gasne u tečnu fazu (Legeron i Perrot, 1981; Bourbigot, 1983).

U praksi,  $C \times t$  izraz se preporučuje kao verodostojan faktor kod ostvarivanja sigurne dezinfekcije filtrirane vode, međutim ovaj koncept bi trebalo ponovo ispitati za sirovu vodu. Često doza ozona od  $0,4 \text{ mg/l}$  za vreme od 4 min dovoljno je za potpunu dezinfekciju vode koja je prethodno tretirana tj. odstranjena je određena količina organske materije (Legeron i Perrot, 1981). Međutim, usled brzog raspadanja ozona u vodi, njegovo prisustvo u vodenim rastvorima previše je kratko (manje od jednog sata) i nemoguće je osigurati da će ostaci ozona ostati kroz sve distribucione sisteme.

Zbog toga ozon je efikasan samo u posebnim distribucionim sistemima ili se koristi u kombinaciji sa nekim drugim dezinfekcionim sredstvom, najčešće sa hlorom ili hlor-dioksidom. Ovo zahteva opreznost, jer tačka ubacivanja nekog drugog dezinfekcionog sredstva mora biti dovoljno daleko od tretmana ozonom, da bi dozvolio zaostalom ozonu da potpuno nestane da bi se izbegla reakcija između dva dezificijensa (Bourbigot, 1983; Miller, 1993).

#### 5. DEZINFEKCIONI NUSPROIZVODI NASTALI TOKOM OZONIRANJA

Faktori koji utiču na formiranje dezinfekcionih nusproizvoda su pH, vreme kontakta, godišnje doba, priroda i koncentracija prirodnih organskih materija prisutnih u vodi. Naglašeni sezonski efek-

ti, utiču na formiranje dezinfekcionih nusprodukata uticajem temperature na brzinu hemijske reakcije. Tako su reakcije leti brže i količina formiranih nusproizvoda je veća. Zimi je obrnuta situacija. Sezonske razlike u prirodi organskih materija takođe mogu biti uzrok takvom ponašanju.

Formiranje dezinfekcionih nusproizvoda je u direktnoj vezi sa sadržajem prirodnih organskih materija, ali ono zavisi i od prirode tih materija. Dokazano je da koncentracija halogenih nusproizvoda raste sa porastom sadržaja aromatičnih struktura.

Aldehidi se inače ubrajaju u karakteristične nusproizvode dezinfekcije vode ozonom. Zbog svoje biodegradibilnosti oni ne predstavljaju veliki problem pri proizvodnji vode, jer se uklanjaju na biološkim filterima sa granulovanim aktivnim ugljem. Aldehidi mogu biti kako proizvod prirodnih oksidacionih procesa, tako i posledica dezinfekcije. Kada je karakteristika neke vode da daje visok sadržaj trihalometana, može se očekivati i visok sadržaj formaldehida prilikom ozoniranja.

Ispitivanjem uticaja ozoniranja na količinu i vrstu mutagena koji se dobijaju hlorisanjem huminske kiseline, dobijeni rezultati su ukazivali na to da ozonirani uzorci nisu ispoljili mutageno delovanje, a ozonirani pa potom hlorisani jesu i to 25-70% mutagene aktivnosti hlorisanih huminskih kiselina (Coleman i sar., 1992). Prilikom ozoniranja huminske kiseline pronađen je veliki broj kiselih supstanci: monokarboksilne kiseline do  $C_{24}$ , dikarboksilne kiseline ( $C_3$ - $C_{10}$ ), keto-kiseline, furan-karboksilne kiseline, benzen-mono, di- i trikarboksilne kiseline, formaldehid. Najzastupljeniji su formaldehid, aceton, glioksal, metilglioksal i mono i dikarboksilne kiseline. Ako se takve ozonirane kiseline potom hlorišu, u koncentratu se može naći hloroform, dihlorsirćetna kiselina, trihlorsirćetna kiselina i drugi halogeni proizvodi (aldehidi mono i dikiseline).

### 5.1. Zdravstveni aspekt nusprodukata dezinfekcije

Broj dezinfekcionih nusprodukata koji su regulisani propisima je mali u odnosu na broj jedinjenja koja mogu nastati tokom reakcija između dezinfekcionog sredstva sa POM. Prema do sada prikupljenim podacima verovatnoća štetnih efekata je slična za različite opcije dezinfekcije.

**Trihalometani** su najviše proučena grupa dezinfekcionih nusproizvoda. Tu spadaju hloroform, bromoform, bromdihlormetan i dibromhlormetan. Glavni putevi izlaganja organizma čoveka trihalo-

metanima su preko vode za piće i preko inhalacije. Toksikološkim studijama pokazalo se da trihalometani imaju kancerogena svojstva. Indukuju citotoksičnost u jetri i bubrezima a zabeležena je i niska toksičnost za reproduktivni sistem. Ovi podaci dobijeni su analizama koje su urađene na glodarima.

**Hloroform** je depresiv i može uticati na funkciju jetre i bubrega. Na osnovu prijavljenih podataka, letalna doza za ljude je 44 g, ali fatalna doza može biti i manja npr. 211 mg/kg TT (telesne težine). Smatra se da hloroform indukuje tumore kroz negenotoksične mehanizme. Koristeći multietapni model istraživanja, koncentracije hloroforma u pijaćoj vodi od 2000, 200, 20  $\mu\text{g/l}$  su izračunate da dovode do produženog rizika od karcinoma sa  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  i  $10^{-6}$ .

**Bromoform**. Nacionalni toksikološki program – NTP je utvrdio da bromoform indukuje mali porast retkih oblika tumora debelog creva. Preporučljiva prihvatljiva vrednost za bromoform je 100  $\mu\text{g/l}$  vode za piće.

**Bromdihlormetan** je klasifikovan u II b grupu kancerogena. Uzimajući u obzir više etapni model, nivo koncentracije bromdihlormetana u pijaćoj vodi povezan je sa rizikom za ceo život od karcinoma  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  za tumore jetre pri dozi od 600, 60 i 6  $\mu\text{g/l}$ .

**Dibromhlormetan** klasifikovan je u III grupu kancerogena. Preporučljiva prihvatljiva vrednost je oko 100  $\mu\text{g/l}$ .

**Aldehidi** su takođe potencijalni kancerogeni (posebno haloaldehidi) predstavljaju pogodan organski supstrat za rast biomase, što nije poželjno u distribucionim sistemima. Mada većina aldehida nije toksična, zabrinjavajući su  $\alpha$ -keto-aldehidi, kao npr. glioksal za koji je ustanovljeno da inhibira deobu bakterijskih ćelija i *in vitro* reaguje sa prirodnom DNA.

Dosadašnja ispitivanja ukazuju na to da primena ozona favorizuje nastajanje formaldehida. Aldehidi su u vodi perzistentni i jedini efikasan način njihovog uklanjanja je filtracija na biološki aktivnom granulovanom uglju. Produkcija mutagena glioksala moguća je čak i na ovim filterima nakon ozoniranja i uprkos činjenici da se on dobro adsorbuje pri pH između 5 i 7 (Yamamori i sar., 1993).

Kada je karakteristično za neku vodu da nakon tretmana daje visok sadržaj trihalometana, može se očekivati i visok sadržaj formaldehida prilikom ozoniranja.

*Haloaldehidi* su intermedijeri u metabolizmu haloetilena, komponente za koju je potvrđeno da je kancerogena. Za haloaldehide i haloketone nema dovoljno podataka o njihovoj toksičnosti.

Najznačajniji **neorganski dezinfekcioni nusproizvodi** su hlorit, hlorat i bromat. Pri dozama od 50 ppm ClO<sub>2</sub> dolazi do hemalitičkog stresa kod životinja (Condie, 1996).

Bromat predstavlja aktivno oksidaciono sredstvo u biološkim sistemima. Dokazano je da izaziva niz tumora kod eksperimentalnih životinja. Bromat je generator kiseoničnih radikala u ćeliji. Svrstan je u grupu IIb kao potencijalni kancerogen za ljude. Našim pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, definisana je maksimalno dozvoljena koncentracija od 10µg/l po ugledu na Direktive EU.

Do sada prikupljeni podaci epidemioloških studija nesigurni su pre svega zbog nesigurnosti podataka o kvalitetu vode i nesigurnosti epidemioloških podataka (International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 216, WHO, 2000).

Bez obzira na rezultate pojedinačnih studija u kojima su utvrđeni slabi ili umereni povećani rizici od raka bešike, debelog creva, pankreasa, dojke, mozga i pluća, nije moguće izvući generalne zaključke. Analize nusproizvoda dezinfekcije uglavnom su rađene sa hlorisanom vodom.

## 6. ZAKLJUČAK

Poslednjih nekoliko godina, ozonacija i slični ozonacioni procesi naširoko se upotrebljuju u tretiranju pijaćih voda, zahvaljujući brojnim prednostima u odnosu na hlorne preparate. Primena ozona je razvijena za tretiranje pijaće vode, mada se razmatra o upotrebi ozona za otpadne vode.

Iako je ozon još uvek nedovoljno istražen, možemo zaključiti iz dosadašnjih ispitivanja da ozon ima mnogo prednosti u odnosu na druga dezinfekciona sredstva i koristi se i kao biocid i kao klasični oksidant i kao predtretman. U ovom radu je izložena primena ozona u postupku prečišćavanja pijaćih voda, kao i metode poboljšanja ozonskih reakcija u prečišćavanju voda što je obrađeno u delu posvećenom unapređenim oksidacionim procesima i katalitičkoj ozonizaciji.

Po podacima koji su obrađeni, katalitička ozonizacija je proces koji se i dalje istražuje a njeno generalizovanje je još uvek nemoguće izvršiti usled razlika u podacima dobijenih od različitih

autora. Primena katalitičke ozonizacije je ograničena na laboratorijsku upotrebu, međutim, zahvaljujući uspešnim rezultatima mogu biti nastavljena dalja istraživanja u cilju primene u industrijskim uslovima.

Ozon je poznat kao snažan oksidans, ali reaguje sporo sa nekim organskim jedinjenjima, čak šta više, u mnogim slučajevima ne obezbeđuje kompletnu oksidaciju organskih jedinjenja. Usled kratkog zadržavanja ozona u vodi što je uslovljeno njegovom nestabilnošću, i usled visoke cene koštanja, ozon se u industrijskim uslovima uglavnom koristi u kombinaciji sa drugim dezinfekcionim sredstvima, najčešće sa hlorom.

## LITERATURA

- [1] Adams C.D. and Randtke (1992) Ozonation byproduct of atrazine in synthetic and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2218-2227.
- [2] Beltran F.J., Gonzales M., Adeco B. and Alvarez P. (1994a) Direct photolysis and radical oxidation of deethylatrazine and deisopropylatrazine. In *Proceedings of the First International Research Symposium on Water Treatment By-Product*. Poitiers. France. 29-30 September. Vol. 1. pp. 30.1-30.13.
- [3] Brambilla A., Bolzacchini E., Meinardi S., Orlandi M., Polesello S. and Rindone B. (1995) Reactivity of organic micropollutants with ozone: a kinetic study. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congress*, Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 43-52
- [4] Bourbigot M. M., Paquin J. L., Pottenger L.H. and Harteman Ph (1983) Etude du caractere mutagene de leau dans une filiere de production a ozonation etagee. *Aqua* 3, 99-102.
- [5] Benitez F.J., Beltran-Heredia J. and Gonzales T. (1991) Kinetics of the reaction between ozone and MCPA. *Wat. Res.* 25, 1345-1349.
- [6] Camel V. and Bermond, A. (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, 32, 3208-3222.
- [7] Camel V., Bermond A. *Water res.* 32 (1998) 3208.
- [8] Campbell R.M. (1963) The use of ozone in the treatment of loch turret watwr, *J. nst. Water Eng.*, 17 (4), 333.
- [9] Chandrakanth M.S. and Amy G.L. (1996) Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 30, 431-443.
- [10] Charnock C. I Kjonno O. (2000) Assimilable Organic Carbon and Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Norwegian Raw and Drinking Waters *Wat. Res.*, 34 (10) 2629-2642.

- [11] Chedal J. (1982) In ozone Technology and its Practical Applications, *Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann Arbor, MI*.
- [12] Chheda P. and Grasso, D. (1994) Surface thermodynamics of ozone-induced particle destabilization, *Langmuir*, 10. 1044-1053.
- [13] Croue J.P., Koujonou B. K. and Legube B. (1996) Parameters affecting the formation of bromate ion during ozonation. *Ozone Sci. Engng.* 18, 1-18.
- [14] Dalmacija B. Kvalitet vode za piće. Problemi i rešenja. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju. Novi Sad, (1998).
- [15] Dalmacija B., Ivančev-Tumbas I. Prirodne organske materije u vodi, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine. Novi Sad, (2002).
- [16] De Laat J., Dore M. and Suty H. (1994a) Oxidation of s-triazines by advanced oxidation processes. By-products and reactivity towards the hydroxyl radical. In: *Proceedings of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products*, Poitiers. France. 29-30 September. Vol. 1. pp. 33.1-33.15
- [17] Edwards M., and Benjamin, M.M. (1991) A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization, *J. AWWA* 83, 96-105.
- [18] Faust B. C., Hoigne, J., (1990) Photolysis of iron(III)-hydroxy complexes as sources of hydroxyl radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.* 24, 79-89.
- [19] Glaze W.H., Weinberg, H.S., Cavanagh, J. E. (1993) Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation, *J.A. Water Works Assoc.*, 85, 96-103.
- [20] Gjesing E.T. (1976) Physical and chemical characteristics of aquatic humus. *Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.*
- [21] Gracia R., Aragues J.L., Cortes S., Ovelleiro J.L., in: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> World Congress of the International Ozone Association*, Lille, France, 15-18 May 1995, p. 75.
- [22] Gracia R., Aragues J.L., Ovelleiro J.L., *Ozone Sci. Eng.* 18 (1996) 195.
- [23] Gahr A. and Niessner R. (1995) Drinking waters treatment with ozone in combination with UV-radiation: removal of pesticides and by-product formation. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congress*, Lille, France. 15-18 May. Vol. 1. pp. 349-360.
- [24] Graham N., Preis S., Lambert S., Ma J. and Li G. (1994) The impact of pretreatment with ozone, chlorine dioxide and potassium permanganate on THM formation: laboratory case studies. In: *Proceedings of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products*, Poitiers. France. 29-30 September. Vol. 1. pp. 9.1-9.15.
- [25] Griffini O. and Iozzelli P. (1996) The influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ozonation treatment: the experience of the water supply service of Florence. Italy. *Ozone Sci. Engng.* 18, 117-126.
- [26] Harpe T.V. and Eichelsdorfer, D. (1974) Aufbereitungsversuche an einem Stark Huminstoffbelasteten tiefengrundwasser, *Vom Wasser*, 42. 207-220.
- [27] Huang C.P., Dong C., Tang Z. *Waste Manage.* 13 (1993) 361
- [28] Hoigne J. in: S.Stucki (Ed.), *The Chemistry of Ozone in Water, Process Technologies for Water Treatment. Plenum Press, New York, 1988.*
- [29] Ikemizu K. et.al. (1987) Ozonation of organic refractory compounds in water in combination with UV radiation, *J. Chem. Eng. Japan*, 20 (4), 369-374.
- [30] Jekel M.R. (1994) Flocculation effects of ozone, *Ozone Science i Engineering*, 16. 55-66.
- [31] Joost R., Reddy S., Ripley L., Hossain I., McCleery R. and Sheperd B. (1995) Affects of ozonation on taste and odor and disinfection by product formation for city of Arlington Texas water supply. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congress*. Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 691-703.
- [32] Kim W.H., Nishijima, W., Shoto, E. and Okada, M. (1997) Competitive Removal of Dissolved Organic-Carbon by Adsorption and Biodegradation on Biological Activated Carbon, *Water Science and Technology*, 35 (7) 147-153.
- [33] Killops S. D. (1986) Volatile ozonation product of aqueous humic material. *Wat. Res.* 20 (2) 153-165.
- [34] Kowal A.L., Ewiderska-Broz M. *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa-Wroclaw, (1997)
- [35] Koudjonou B. K., Croue J. P. and Legube B. (1994) Bromate formation during ozonation of bromide in presence of organic matter (bench scale experiments). In *Proceedings of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products*. Poitiers, France, 29-30 September. Vol. 1. pp. 8.1-8.14.
- [36] Kochany J. and Bolton J. R. (1992) Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 26, 262-265.
- [37] Kruithof J.C. and Schippers J. C. (1992) The formation and removal of bromate. *Wat. Supply* 11, 121-127.
- [38] Kurokawa Y., Maekawa A., Takahausi M. and Hayashi Y. (1990) Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – a new renal carcinogen. *Environ. Hlth. Persp.* 87, 309-335.

- [39] Langlais B., Reckhow D. A., Brink D. R., (Eds), *Ozone in Water Treatment; Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, (1991).
- [40] Lambert S.D., Graham N.J.D. and Croll B.T. (1996) Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide. *Ozone Sci. Engng* 18, 251-269.
- [41] Larson R.A., Schlauch M.B. and Marley K.A. (1991) Ferric ion promoted photodecomposition of triazines. *J. Agric. Food Chem.* 39, 2057-2062.
- [42] Laurent P., Prevost, M., Cigana, J., Niquette, P. and Servais, P. (1999) Biodegradable organic matter removal in biological filters: evaluation of the chabrol model, *Water Research*, 33 (6), 1378-1398.
- [43] Liu W., Wu, H., Wang, Z., Ong, S.L., Hu, J.Y. and Ng, W.J. (2002) Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial regrowth in drinking water distribution system, *Water Research*, 36 (4), 891-898.
- [44] Le Chevallier, M. W., Becker, W.C., Schorr, P. and Lee, R.G. (1992) Evaluating the performance of biological active rapid filters, *J. AWWA*, 84 (4), 137.
- [45] Legeron J.-P. and Perrot J.-Y. (1981) Sterilisation par l'ozone: mythe ou realite? *L'Eau et Industrie* 58, 61-68.
- [46] Legube B., Bourbigot M. M., Deguin A., Kruithof J. C., Fielding M., Mallevalle J., Matia L., Montiel A. and Wilbourn J. (1995) A survey of bromate in european drinking water. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congres.* Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 129-153.
- [47] Legube B., Guzon S. and Dore M. (1987b) Ozonation of aqueous solutions of nitrogen heterocyclic compounds: benzotriazoles, atrazine and amitrole. *Ozone Sci. Engng* 9, 233-246.
- [48] Lefebvre E. and Croue J. P. (1995) Change of dissolved organic matter during conventionnal drinking water treatment steps. *Revue Sci. Eau* 8, 463-479.
- [49] Ma J. and Graham N. J. D. (1997) Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine. *Ozone Sci. Engng* 19, 227-240.
- [50] Masten S.J., Galbraith M. J. and Davies S. H. R. (1997) Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes. *Ozone Sci. Engng* 18, 535-547.
- [51] Mason Y., Choshen E. and Rav-Acha C. (1990) Carbamate insecticides: removal from water by chlorination and ozonation. *Wat. Res.* 24, 11-21.
- [52] Meijers A.P. (1977) Quality aspects of ozonisation, *Water Research*, 118. 647-652.
- [53] Meijers R. T. Oderward-Muller E.J. Nuhn P. A. N. M. and Kruithof J. C. (1995b) Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. *Ozone Sci. Engng* 17, 673-686.
- [54] Nawrocki J., Bilozor.S., *Uzdatnianie wody, Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa-Poznan, (2000).
- [55] Niemski E. and Evans D. (1995) Pilot testing of trace metals removal with ozone at snowbird ski resort. *Ozone Sci. Engng* 17, 297-309.
- [56] O'Melia, C.R., Becker, W.C. and Au, K. K. (1999) Removal of humic substances by coagulation, *Water Science & Technology*, 40(9). 47-54.
- [57] Odem W., Amy, G. L. And Conklin, M. (1993) Subsurface interaction of humic substances with Cu(II) in saturated media, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1045-1553.
- [58] Paillard H., Cleret D. and Bourbigot M.M (1990) Elimination des pesticides par oxidation et par adsorption sur charbon actif. In *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Journes Informations Eaux.* Poitiers, France. 26-28 September. Vol.1. pp. 12.1-12.15.
- [59] Paillard H., Ciba N., Martin N and Hotelier J. (1992) Elimination des pesticides par oxidation: comparaison des systems O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Journes Informations Eaux*, 23-25 September. Vol. 1. pp. 13.1-13.10.
- [60] Paode R.D., Chandrakanth M. S., Amy G. L., Gramith J. T. and Ferguson D. W. (1995) Ozone vs ozone/peroxide induced particle destabilization and aggregation: a pilot study. *Ozone Sci Engng* 17, 25-51.
- [61] Prados M., Paillard H. and Roche P. (1995a) Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water. *Ozone Sci Engng* 17, 183-194.
- [62] Richard Y. and Brener, L. (1984) Removal of pesticides from drinking water with ozone, In *Handbook of ozone technology and applications*, II, 77-97.
- [63] Reynolds G., Graham N., Perry R. and Rice R. G. (1989) Aqueous ozonation of pesticides: a review. *Ozone Sci Engng* 11, 339-382.
- [64] Reckhow D.A., Edzwald, J. K. and Tobiason, J. E. (1992) Use of ozone as an aid to coagulation/filtration, *Final Project Report to AWWARF*.
- [65] Reuter J.H., Perdue, E. M. (1977) Importance of Heavy Metal-Organic Matter Interactions in Natural Water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41. 325-334.
- [66] Roche P. and Prados M. (1995) Removal of pesticides by use ozone of hydrogen peroxide/ozone. *Ozone Sci Engng* 17, 657-672.
- [67] Siddiqui M., Amy G. and Zhai W. (1995) Removal of bromate after ozonation by activated

- carbon. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congres.* Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 263-276.
- [68] Song R., Donohoe C., Minear R., Westerhoff P., Ozekin K. and Amy G. (1996) Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide containing waters. *Wat. Res.* 30, 24-31.
- [69] Somiya I., Lee H. D. and Fujinga A. (1995) Ozonation of ammonia nitrogen under the coexistence of organic compounds. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congres.* Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 65-73.
- [70] Shimazaki H., Tsugura H., Tsukiashi K., Watanabe T. and Iwata A. (1995) Removal characteristics of chemical substances such as 2-MIB and pesticides by ozonation. In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congres.* Lille, France, 15-18 May. Vol. 1. pp. 679-690.
- [71] Schulten H.R. and Schnitzer, M. (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29-30.
- [72] Tan L. and Johnson, W. (2001) Removing organic color and by-products from groundwater with ozone and pressurized biologically-active filtration, *Ozone Science & Engineering*, 23, 393-400.
- [73] Thurman E.M. (1979) PhD thesis, *University of Colorado*
- [74] Urfer D. and Huck, P. M. (1997) Effects of hydrogen peroxide residuals on biologically active filters, *Ozone Science & Engineering*, 19, 371.
- [75] Von Gunten U. and Hoigne J. (1994) Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radicals reaction. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1234-1242.
- [76] Yamamori H., Matsuda, H., Sato, T., Nagese, H., Kito, H and Ose, Z. (1993b) Behavior of glyoxal during granular activated carbon treatment, *Ozone Science & Engineering* 15, 39-46.

## SUMMARY

### WATER PURIFICATION BY OZONE

*Purification of water by ozone are described in the paper. The use of ozone in water purification processes has increased significantly in recent years. It is a powerful oxidizing agent that can reduce levels of many impurities in water, including colour, taste and odour. Ozone can also be used as a disinfectant and is a good alternative to chlorine for some applications.*