



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ**

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

**VLIV POVRCHU ELEKTROD NA GENERACI  
OZÓNU V DIELEKTRICKÉM BARIÉROVÉM  
VÝBOJI.**

INFLUENCE OF SURFACE ELECTRODES ON THE OZONE GENERATION IN  
THE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE.

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Jana Mierna

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2016



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK1025/2015** Akademický rok: **2015/2016**  
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií  
Student(ka): **Jana Mierna**  
Studijní program: Chemie a technologie potravin (B2901)  
Studijní obor: Biotechnologie (2810R001)  
Vedoucí práce: **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Vliv povrchu elektrod na generaci ozónu v dielektrickém bariérovém výboji.

### Zadání bakalářské práce:

1. Provést rešerši se zaměřením na interakci ozónu s povrchem pevných látek. Studium reakcí kyslíku nebo ozónu na povrchu elektrod.
2. Seznámit se s analytickými metodami měření koncentrace ozónu a jejich využití v experimentu.
3. Zpracovat a vyhodnotit experimentálně získané výsledky pro různé materiály.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Jana Mierna  
Student(ka)

-----  
Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Bakalárska práca je zameraná na pozorovanie vplyvu adsorbovaných plynov na povrchu elektród na generáciu ozónu v dielektrickom bariérovom výboji. Teoretická časť popisuje základné vlastnosti a použité ozónu, metódy jeho generácie, kvantitatívneho stanovenia a interakcie ozónu s povrchom pevných látok. V experimentálnej časti bol pozorovaný vznik ozónu rekombináciou molekúl a atómov kyslíka na stenách ozonizátora, ale i jeho deštrukcia spôsobená reakciami s časticami prítomnými v uzavretom ozonizátore bez výboja. Ozón bol generovaný v cylindrickom systéme elektród z nerezovej ocele a dielektrického materiálu korundovej keramiky. Zmeranych bolo niekoľko sérií experimentov za použitia rôznych pracovných plynov (kyslík; kyslík a argón; kyslík a dusík). Pozorovaný bol i pokles koncentrácie generovaného ozónu pri dlhodobej prevádzke ozonizátora za využitia kyslíka o čistote 99,999 90 % ako pracovného plynu. Výsledné koncentrácie ozónu pre dané reakčné časy jednotlivých meraní boli stanovené metódou absorpčnej spektrometrie.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

ozón, generácia ozónu, stanovenie koncentrácie ozónu, vznik a zánik ozónu

## **ABSTRACT**

The bachelor's thesis is focused on the study of influence of adsorbed gases on the electrode surface on ozone generation in dielectric barrier discharge. The theoretical part describes some basic properties and applications of ozone, methods of its generation, determination and interaction with the solid surfaces. In the experimental part was studied formation of ozone by the recombination of molecules and atoms of oxygen on the wall of electrodes and also its destruction caused by the reaction with particles present in closed ozoniser without discharge. Ozone was generated in cylindrical configuration system of electrodes made of stainless steel and alumina ceramics as dielectric material. Several series of experiments were measured by using various operating gases (oxygen; oxygen and argon; oxygen and nitrogen). It was also examined the decrease of generated ozone concentration in long-term operation by using pure oxygen of 99,999 90 % as a feeding gas. The resulting ozone concentration for given reaction time of individual measurements was determined by the method of absorption spectrometry.

## **KEY WORDS**

ozone, ozone generation, determination of ozone concentration, formation and destruction of ozone

MIERNA, J. *Vliv povrchu elektrod na generaci ozónu v dielektrickém bariérovém výboji*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje sú správne a úplne citované. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Rada by som sa poďakovala vedúcej svojej bakalárskej práce Mgr. Věre Mazánkové, Ph.D. za odbornú pomoc, cenné rady, čas a starostlivosť, ktoré mi venovala pri jej vypracovaní. Moja veľká vďaka patrí i prof. RNDr. Davidovi Truncovi, CSc. z Masarykovej univerzity, za jeho ochotu a pomoc pri spracovaní výsledkov.

## OBSAH

1 ÚVOD .....	8
2 TEORETICKÁ ČASŤ.....	9
2.1 Základné vlastnosti ozónu.....	9
2.2 Použitie ozónu.....	10
2.3 Metódy generácie ozónu .....	11
2.3.1 Generácia ozónu elektrickým výbojom.....	11
2.3.2 Termálny proces.....	12
2.3.3 Fotochemický proces.....	12
2.3.4 Rádiochemický a chemický proces .....	12
2.3.5 Elektrolytická generácia ozónu .....	13
2.4 Metódy stanovenia koncentrácie ozónu .....	13
2.4.1 Jodometrické metódy .....	13
2.4.2 Titrácia s oxidom dusnatým .....	14
2.4.3 Indigová metóda.....	14
2.4.4 Absorpcia UV žiarenia .....	14
2.4.5 Absorpcia viditeľného žiarenia .....	15
2.4.6 Chemiluminiscenčná metóda .....	15
2.5 Vplyv ozónu na materiály .....	16
2.5.1 Reakcia s kaučukmi a ostatnými elastomérmi .....	16
2.5.2 Reakcia so sklom a keramikou.....	18
2.5.3 Reakcia s kovmi .....	18
2.6 Vplyv materiálu elektród na generáciu ozónu.....	19
2.6.1 Adsorpcia na povrchu elektródy .....	19
2.6.2 Deštrukcia ozónu na stenách ozonizátora .....	19
2.6.3 Ozónový nulový efekt .....	20
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	21
3.1 Inštrumentácia .....	21
3.1.1 Aparatúra.....	21
3.1.2 Spôsob spracovania a vyhodnotenia výsledkov .....	22
3.1.3 Metodika experimentov.....	22
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	24
4.1 Meranie tvorby ozónu na stenách ozonizátora.....	24
4.1.1 Sériá meraní s využitím čistého kyslíka ako pracovného plynu .....	24
4.1.2 Sériá meraní s využitím kyslíka a argónu ako pracovných plynov.....	28
4.1.3 Sériá meraní s využitím kyslíka a dusíka ako pracovných plynov .....	32
4.2 Meranie zániku ozónu reakciami v uzavretom ozonizátore.....	33

4.2.1 Sériá meraní pri použití čistého kyslíka ako pracovného plynu.....	33
4.3 Vplyv dlhodobej prevádzky ozonizátora na koncentráciu ozónu .....	34
4.4 Povrchové procesy prebiehajúce na elektróde z SiO <sub>2</sub> .....	36
5 ZÁVER.....	37
6 POUŽITÁ LITERATÚRA.....	38
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV .....	41
8 ZOZNAM PRÍLOH .....	42

# 1 ÚVOD

Význam ozónu ako účinného oxidačného činidla v rôznych priemyselných odvetviach neustále narastá. Využíva sa predovšetkým na čistenie vody, ovzdušia či pri odfarbovaní látok. Vďaka svojim sterilizačným a dezinfekčným schopnostiam nachádza široké uplatnenie i v potravinárstve a zdravotníctve. Efektívne ničí väčšinu známych baktérií, vírusov a plesní. Oproti konvenčným postupom skrýva celú radu výhod. Predovšetkým po svojom pôsobení nezanecháva žiadne vedľajšie produkty a voľne sa v prostredí rozkladá na kyslík. Je ekologicky prijateľnejším i účinnejším dezinfekčným prostriedkom v porovnaní s chlórrom či brómom, ktoré sú bežnou alternatívou napr. pri úprave vody.

Na druhej strane, ozón je nielenže schopný zničiť biologické materiály, ale taktiež môže reagovať s materiálom zariadení ako plasty, elastoméry či kovy. Tento fakt je nutné brať do úvahy predovšetkým pri konštruovaní ozónových generátorov a iných zariadení, ktoré s ozónom prichádzajú do kontaktu. Do určitej miery ovplyvňuje ich fyzikálno-chemické parametre, čo má vplyv i na samotnú účinnosť generácie ozónu.

Náplňou tejto práce, okrem literárnej rešerše na tému interakcie ozónu s povrchom pevných látok, je pozorovať vplyv adsorbovaných plynov na povrchu elektród na generáciu ozónu. Cieľom je preštudovať vznik a zánik ozónu v ozonizátore v závislosti na reakčnom čase za použitia rôznych pracovných plynov. Súčasťou práce je i sledovanie dopadu dlhodobého zaťaženia ozonizátora na účinnosť ozónovej generácie. Všetky experimenty boli prevedené za použitia ozonizátora vyrobeného z nerezovej ocele a dielektrického materiálu korundovej keramiky. Z časových dôvod bolo pozorovanie povrchových dejov pre iné materiály (konkrétne  $\text{SiO}_2$ ) spracované len teoreticky.

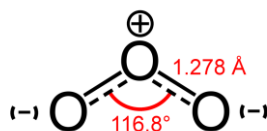


## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Základné vlastnosti ozónu

Ozón je alotropická modifikácia kyslíka schopná existovať vo všetkých troch skupenstvách. Za štandardných podmienok je to nestály, veľmi reaktívny modrý diamagnetický plyn s charakteristickým ostrým zápachom, podľa ktorého ho v roku 1840 pomenoval Christian Friedrich Schönbein (z gréckeho slova *ozein*, čo znamená „voňať“). Ozón kondenzuje na tmavo modrú kvapalinu pri teplote varu  $-111,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  a čiero-fialovú pevnú látku pri teplote tuhnutia  $-192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kvapalnú aj pevnú ozón je výbušný v dôsledku rozkladu na plynný  $\text{O}_2$  [1, 2].

Molekula ozónu je tvorená tromi atómami kyslíka umiestnenými vo vrcholoch tupohlého trojuholníka s centrálnym uhlom  $116^{\circ}8' \pm 5'$  a dĺžkou väzby medzi kyslíkmi  $127 \pm 0,3\text{ pm}$  (viz. *Obrázok 1*) [1].



*Obrázok 1: Štruktúra molekuly ozónu [1]*

Ozón je vysoko nestabilná látka, ktorú nie je možné dlhodobo uchovávať. Polčas rozpadu ozónu v destilovanej vode je približne 20 minút, v znečistených roztokoch prebieha reakcia rýchlejšie. Rozpustnosť ozónu vo vode pri teplote  $0\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  je až 13krát vyššia než rozpustnosť kyslíku, ale približne 10krát nižšia než rozpustnosť chlóru. To je jeden z dôvodov, prečo sa chlór stále bežne používa na ničenie mikroorganizmov, hoci ozón je oveľa silnejšie dezinfekčné činidlo [1, 3].

Vďaka vysokému elektrochemickému potenciálu (viz. *Tabuľka 1*) patrí ozón k silným oxidačným činidlám schopným oxidovať takmer všetky kovy do ich najvyšších oxidačných čísel [1].

*Tabuľka 1: Oxidačné potenciály vybraných oxidačných činidiel [4]*

Oxidačné činidlo	Oxidačný potenciál [V]
Fluór	2,87
Ozón	2,07
Peroxid vodíka	1,78
Kyselina brómna	1,59
Kyselina chlórna	1,49
Chlór	1,36
Kyslík	1,23
Bróm	1,09

Ozón môže byť podľa zápachu zistený už pri koncentrácii 0,01 ppm. Maximálna povolená koncentrácia, pri ktorej ozón nepôsobí dráždivo, je pri dlhodobom pôsobení 0,1 ppm a pri krátkodobom vdychovaní (do 10 minút) koncentrácia až do 1 ppm.

Výskyt ozónu v prízemných vrstvách atmosféry je pre všetky živé organizmy škodlivý, zatiaľ čo ozónová vrstva v stratosfére (20–30 km od povrchu Zeme) chráni Zem pred dopadom škodlivého ultrafialového slnečného žiarenia. Problémom našej civilizácie je neustály pokles stratosférického ozónu, ktorý je spôsobený predovšetkým emisiami freónov (uhlíkovodíkov s obsahom chlóru a fluóru) do ovzdušia. Cirkuláciou atmosféry sa tieto látky dostávajú až do stratosféry, kde sú štiepané UV zložkou slnečného žiarenia za uvoľnenia elementárneho chlóru, ktorý reaguje v katalytickom cykle vedúcom k rozkladu ozónu [2]:



Na celkovom úbytku ozónu v stratosfére sa ďalej okrem chlór-fluórovaných uhlíkovodíkov podieľajú i oxidy dusíka alebo lety nadzvukových lietadiel či kozmických lodí.

## 2.2 Použitie ozónu

Ozón je veľmi reaktívna forma kyslíka, ktorá sa v praxi využíva hlavne kvôli svojim oxidačným vlastnostiam a schopnosti tvoriť nestabilné ozonidy s dvojitými väzbami organických zlúčenín [2]. V závislosti na konkrétnej aplikácii môže byť ozón použitý v plynnej i kvapalnej forme.

Ako účinné a rýchle antibakteriálne činidlo sa ozón využíva pri dezinfekcii pitnej, úžitkovej, odpadovej i recyklovanej vody [5]. Okrem patogénnych vírusov, baktérií či spór húb je schopný zničiť i škodlivé pesticídy a kontaminanty. Výhodou je, že sa rýchlo rozkladá na kyslík a nezanecháva žiadne vedľajšie produkty [6].

Vďaka schopnosti reagovať s rôznymi organickými látkami, železom, mangánom, kyanidmi a sulfidmi, ozón zvyšuje kvalitu vody a ovplyvňuje tak jej farbu, vôňu aj chuť. Takto upravená štandardizovaná voda sa využíva napríklad pri výrobe džúsov a piva. Ozón sa používa i na povrchové ošetrenie potravín, pri ktorom dochádza k odstráneniu škodlivých mikroorganizmov, a tým k zvýšeniu novej doby uskladnenia potravín. Ďalšími využívanými aplikáciami ozónu v potravinárskom priemysle sú sanitácia zariadení, skladovacích tankov a pracovných priestorov, či prečistenie úžitkovej vody za účelom jej opätovného použitia [5].

Medzi medicínske aplikácie ozónu patrí predovšetkým sterilizácia vzduchu a lekárskeho nástrojov [7]. V súčasnej dobe sa do popredia dostáva čoraz populárnejšia ozónová terapia, ktorej účinky sa využívajú pri liečbe rakoviny, vredov, porúch obehovej sústavy, vírusových ochorení, reumatizmu, artritídy, SARS či AIDS [8].

Schopnosť ozónu atakovať adičným mechanizmom dvojitú väzbu organických zlúčenín sa využíva v analytickej chémii nenasýtených organických zlúčenín a v organickej syntéze pri príprave karbonylových zlúčenín, prípadne karboxylových kyselín. Ide o proces, v ktorého prvej fáze vzniká nestabilný ozonid, prešmykujúci sa na ozonid sekundárny. Tie ozonidy sa kvôli obvyklej výbušnosti neizolujú, ale ihneď sú v roztoku hydrolyticky alebo redukčne prevádzané na karbonylové zlúčeniny [2].

## 2.3 Metódy generácie ozónu

V prírode sa ozón tvorí pomocou elektrického výboja (napríklad blesk), prípadne prostredníctvom vplyvu elektromagnetického alebo UV žiarenia. Technicky sa  $O_3$  pripravuje priamo na mieste v špecializovaných zariadeniach, pretože ho vďaka nestabilnej povahe nemožno dlhodobo skladovať. Ozón sa vyrába exotermickou a reverzibilnou reakciou disociácie kyslíka [7]. V prvej fáze molekula kyslíka reaguje s energeticky bohatou časticou za vzniku atómov kyslíka v základnom alebo excitovanom stave [1]:



Ozón je následne formovaný reakciou atomárneho kyslíka s molekulami kyslíka  $O_2$  za prítomnosti tretieho kolízneho partnera. Zvyčajne sa jedná o ďalšiu molekulu kyslíka alebo dusíka, ktorá sa v dôsledku absorpcie prebytku energie zahrieva [1, 7]:



### 2.3.1 Generácia ozónu elektrickým výbojom

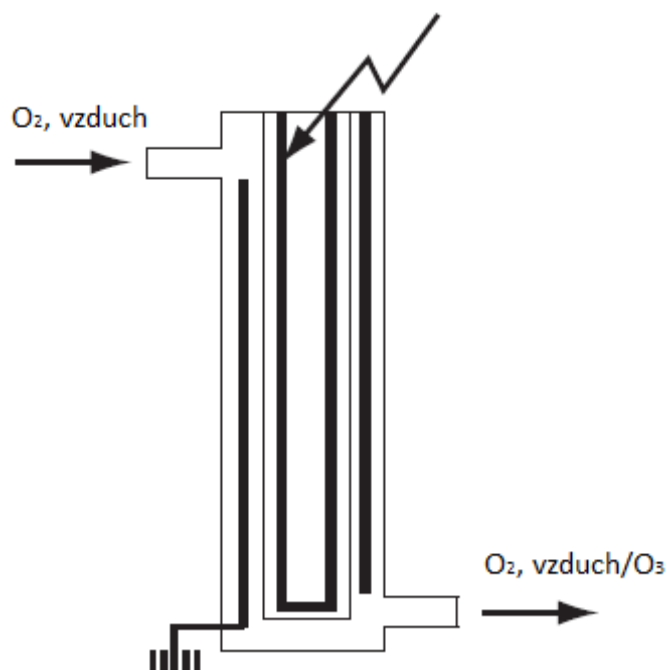
V súčasnej dobe sa ozón priemyselne, ale aj laboratórne pripravuje predovšetkým pomocou elektrického výboja. Cieľom tejto metódy je vytvorenie podmienok, za ktorých bude kyslík disociovať na atómy. To je možné doceliť všetkými formami elektrických výbojov, a to tlejúcim, tichým (bariérovým), oblúkovým, korónovým výbojom a mnohými ďalšími.

K disociácii molekuly kyslíka dochádza nárazom elektrónov urýchlených elektrickým polom a následným štiepením väzby O–O. Vzniknuté atómy kyslíka, ktoré sú veľmi reaktívne, vstupujú do reakcie s ďalšou molekulou kyslíka za vzniku ozónu, kde M je iná kolízna molekula prítomná v plyne [1]:



Syntéza ozónu prebieha vo výbojových trubiciach, ozonizátoroch, z ktorých najrozšírenejší je Siemensov typ ozonizátoru (viz. *Obrázok 2*) [1]. Ten produkuje ozón pomocou tichého (bariérového) výboja už za atmosférického tlaku. Výboj sa budí aplikáciou vysokého striedavého napätia v plynnom priestore medzi kovovými elektródami, pričom aspoň jedna z nich je pokrytá dielektrickou vrstvou. Dielektrikum obmedzuje tok elektrického prúdu do systému a distribuuje výboj takmer rovnomerne po celej ploche elektródy [9]. Medzi najbežnejšie používané dielektrické materiály patrí sklo, keramika a niektoré polyméry.

Vlastnosti výboja ovplyvňujúce výslednú koncentráciu ozónu závisia predovšetkým na použitom pracovnom plyne, prúde, veľkosti a frekvencii budiaceho napätia, konštrukčných parametroch generátora a teplote prostredia. Optimalizáciou týchto parametrov v menších laboratórnych zariadeniach nie je problém aplikovať podmienky i do väčších priemyselných rozmerov [10].



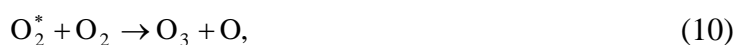
Obrázok 2: Schéma Siemensovho ozonizátora [1]

### 2.3.2 Termálny proces

Chemická rovnováha medzi ozónom a kyslíkom je do značnej miery riadená teplotou a môže byť prostredníctvom zvýšenia teploty posunutá v prospech tvorby ozónu. Zvýšením teploty dochádza k disociácii molekúl kyslíka na atomárny kyslík, pričom vzniknuté produkty sú zhášané, aby sa zamedzilo rýchlemu termickému rozkladu ozónu. Vysoký výdaj energie a nízky výnos ozónu robia túto metódu nepoužiteľnou pre technické aplikácie [7, 11].

### 2.3.3 Fotochemický proces

Fotochemicky môže byť ozón syntetizovaný pôsobením UV žiarenia o vlnovej dĺžke menšej než 210 nm na molekuly kyslíka podľa nasledujúcej reakcie [1]:



Ak by bola použitá väčšia vlnová dĺžka, došlo by k disociačným dejom, ktoré by viedli k deštrukcii ozónu. Zvyčajne sa pri fotochemickej generácii ozónu využívajú UV lampy poskytujúce vlnovú dĺžku 185 nm. Tento proces je ale vďaka vysokým energetickým nákladom vhodný len pre prípravu malých množstiev ozónu [7].

### 2.3.4 Rádiochemický a chemický proces

Vysoko energetické ožiarenie kyslíka rádioaktívnymi lúčmi vedie taktiež k vzniku ozónu. Reakcia je nezávislá na okolitom tlaku a teplote. Pre excitáciu cirkulujúceho vzduchu v uzavretom systéme chladenom vodou sa obvykle používajú izotopy ako  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  alebo  $^{90}\text{Sr}$ . Termodynamické charakteristiky tohto druhu ozónovej produkcie sú veľmi priaznivé, pretože asi 35 % dostupnej energie slúži k rozkladu molekuly kyslíka. Aplikáciou plynu

s vysokou hodnotou elektronegativity (napríklad  $\text{SF}_6$ ) dochádza k ďalšiemu zvyšovaniu výnosu ozónu. Tento pomerne komplikovaný proces je však len zriedka využívaný, pretože hrozí nebezpečenstvo rádioaktívnej kontaminácie.

Chemicky môže ozón vzniknúť napríklad oxidáciou vlhkého fosforu za atmosférických podmienok. Množstvo energie, ktorá sa pri tejto oxidácii uvoľňuje, je dodávané ako účinná energia pri vzniku ozónu z atómov kyslíka. Podobne aj pri reakcii flóru s vodou je uvoľnená energia dostatočujúca pre rozklad molekuly kyslíka na jeho atómy. Ozón môže vznikáť aj rozkladom peroxidu vodíka, prípadne rýchlym zahriatím zmesi peroxidu vodíka, vody a kyseliny sírovej. Chemická príprava ozónu vedie k vzniku malých množstiev ozónu, čo je jedným z dôvodov, prečo sa bežne v priemysle nevyužíva. Okrem toho je to finančne náročná metóda, ktorá do značnej miery ohrozuje životné prostredie [7].

### **2.3.5 Elektrolytická generácia ozónu**

V roku 1840 Schönbein ako prvý objavil, že pri elektrolýze vodných roztokov kyslín a zásad sa na anóde okrem kyslíka uvoľňuje i ostro zápachajúci plynný ozón. Okrem elektrolytickej produkcie ozónu z kyslých roztokov elektrolytov môže byť ozón tvorený aj katalytickým štiepením vody. Aplikáciou takmer neutrálneho roztoku sa totiž docieli vyššieho prepätia  $\text{O}_2$ , čo má za následok jeho minimálnu tvorbu na anóde pri súčasnej formácii  $\text{O}_3$ .

Množstvo vyprodukovaného ozónu závisí na hustote náboja elektrolytickej mernej cely, ale tiež na teplote (zvýšením teploty dochádza k rozkladu ozónu) a použitom elektrolyte. Elektródy by mali pozostávať z elektrochemicky stabilného materiálu s vysokou elektrickou vodivosťou. Preto sa využívajú prevažne drahé kovy alebo oxidy kovov v ich najvyšších oxidačných číslach [7].

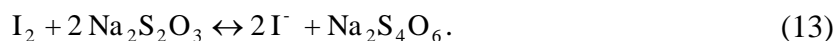
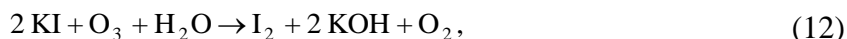
Výhodou elektrolytickej metódy je možná generácia vysoko koncentrovaného ozónu, a to bez prípravy plniaceho plynu. Nevýhodou je predovšetkým korózia a erózia elektród, vysoké tepelné zaťaženie a potreba špeciálnych elektrolytov alebo vody o nízkej vodivosti [12].

## **2.4 Metódy stanovenia koncentrácie ozónu**

Pri výrobe ozónu i jeho aplikáciách v priemysle je veľmi dôležité vedieť jeho koncentráciu. Kvantitatívne možno ozón stanoviť titračne alebo fotometricky. Titrčné stanovenie je ľahké a relatívne jednoduché, no zaberá pomerne veľa času [13]. Medzi najviac používané patrí jodometrická titrácia, ktorej veľkou výhodou je presné stanovenie množstva ozónu. Nedovoľuje však uskutočňovať priebežné merania. Pre stanovenie množstva ozónu kontinuálne sa využívajú predovšetkým fotometrické metódy absorpcie žiarenia v ultrafialovej oblasti [14].

### **2.4.1 Jodometrické metódy**

Všetky jodometrické metódy sú založené na rovnakom princípe. Vychádzajú z reakcie ozónu s roztokom alkalického jodidu, pri ktorej sa uvoľňuje stechiometrické množstvo jódu [15]. Jód sfarbí roztok na žltu až hnedo. Množstvo jodidu sa následne stanoví vlastnou titráciou thiosíranom sodným v kyslom prostredí (pH 2), pričom redukcia jódu na jodid sa prejaví odfarbením roztoku do blede žltá. Tesne pred dosiahnutím bodu ekvivalencie sa do titrovaného roztoku pridáva škrobový indikátor. Zmenou modrého roztoku na bezfarebný je reakcia ukončená [13, 14].



Prítomnosť ďalších oxidačných látok pôsobí v jodometrii ako rušivý element. Vplyv oxidov dusíka, ktoré sa môžu tvoriť ak je ozón generovaný zo vzduchu, je možné eliminovať priechodom ozónu skrz adsorbent. Špecifickým adsorbentom pre oxidy dusíka je napríklad manganistan sodný [12].

#### 2.4.2 Titrácia s oxidom dusnatým

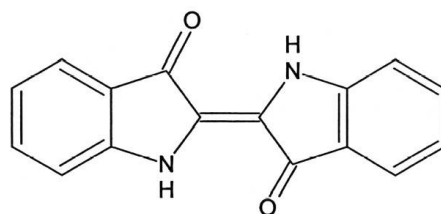
Táto technika je založená na rýchlej reakcii medzi oxidom dusnatým a ozónom za vzniku oxidu dusičitého [15]:



Za týchto podmienok je množstvo ozónu pridaného počas titrácie rovné množstvu spotrebovaného oxidu dusnatého a taktiež vznikajúceho oxidu dusičitého. Rýchlosť reakcie je extrémne vysoká, dokonca aj pri veľmi nízkych koncentráciách prebehne reakcia už po niekoľkých sekundách. Táto technika môže byť použitá pri meraní koncentrácie  $\text{O}_3$ , ale aj  $\text{NO}$  v plynnej vzorke.

#### 2.4.3 Indigová metóda

V roku 1978 bola vo Švajčiarsku objavená metóda s využitím indiga, ktorého chemickú štruktúru popisuje *Obrázok 3*. Toto farbivo bolo vybrané na základe rýchlej selektívnej reakcie ozónu s dvojitou väzbou  $\text{C}=\text{C}$  v molekule indiga za vzniku bezfarebnej zlúčeniny. Odfarbovanie spôsobuje lineárny pokles absorbancie so zvyšujúcou sa koncentráciou ozónu. Indigová metóda je pomerne jednoduchá a nedochádza pri nej k žiadnym interferenciám. Metódu je vhodné použiť ak je koncentrácia ozónu nižšia než 100 ppbw [3].



*Obrázok 3: Chemická štruktúra indiga [16]*

#### 2.4.4 Absorpcia UV žiarenia

Metóda je založená na absorpcii UV žiarenia pri prechode látkou v oblasti vlnových dĺžok 200–300 nm, s píkcom pri 253,7 nm [17]. Vzorke je privádzaná do optickej absorbčnej cely, kde je ožiarená zvyčajne nízkotlakovou ortuťovou žiarovkou opatrenou plášťom, ktorý slúži k odfiltrovaní žiarenia s kratšou vlnovou dĺžkou ako 254 nm. Fotodetektor umiestnený na opačnom konci mernej cely stanoví pokles intenzity žiarenia spôsobený prítomnosťou ozónu vo vzorke [18].

Schopnosť častice pohlcovať žiarenie o danej vlnovej dĺžke je charakterizované absorpčným účinným prierezom  $\sigma(\nu)$  alebo absorpčným koeficientom  $k(\nu)$ . Absorpčný účinný prierez je definovaný Lambert-Beerovým zákonom:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)N}. \quad (15)$$

V tomto vzťahu  $I_0$  je intenzita dopadajúceho žiarenia na absorbujúci stĺpec plynu,  $I(\nu)$  intenzita prejdeho žiarenia,  $\sigma(\nu)$  je absorpčný účinný prierez a  $N$  je počet absorbujúcich častíc (molekúl alebo atómov) nachádzajúcich sa vo valci so základňou o ploche  $1 \text{ cm}^2$  [14]. Hodnota absorpčného účinného koeficientu pre vlnovú dĺžku  $253,7 \text{ nm}$  bola stanovená na  $\sigma_{253,7} = 1,147 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molekúl}^{-1}$  [17]. Lambert-Beerov zákon možno zapísať tiež pomocou absorpčného koeficientu  $k(\nu)$ :

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)l}, \quad (16)$$

kde  $l$  je dráha, ktorou prešiel lúč v danom prostredí. Vzťah medzi účinným prierezom  $\sigma(\nu)$  a absorpčným koeficientom  $k(\nu)$  možno určiť pomocou Loschmidtovho čísla  $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ molekúl} \cdot \text{cm}^{-3}$ , ktoré udáva počet molekúl nachádzajúcich sa v jednom  $\text{cm}^3$  za tzv. normálnych podmienok ( $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ,  $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ ). Pri určení absorpcie žiarenia v prostredí, ktoré sa nenachádza za normálnych podmienok (má teplotu  $T$  a tlak  $p$ ), je nutné miesto skutočnej dráhy lúča  $l$  dosadiť do Lambert-Beerovho zákona tzv. redukovanú hrúbku  $x$  [14]:

$$x = \frac{pT_0}{p_0T} l. \quad (17)$$

Metóda založená na absorpcii UV žiarenia je presná, spoľahlivá a môže byť použitá pre kontinuálne merania. Jej nevýhodou je však ekonomická náročnosť a krátka životnosť ortuťovej žiarovky [17].

#### 2.4.5 Absorpcia viditeľného žiarenia

Vyvinutá bola aj metóda merania množstva ozónu absorpciou viditeľného svetla o vlnovej dĺžke  $605 \text{ nm}$ , kde výsledná koncentrácia sa stanoví opäť Lambert-Beerovým zákonom. Hodnota absorpčného účinného koeficientu je približne 2 000krát nižšia než pri  $254,7 \text{ nm}$ , čo je ale výhodné pre konštrukciu merných ciel, ktoré môžu byť dlhšie. Napríklad, ak by maximálna koncentrácia meraného ozónu bola  $180 \text{ g/m}^3$ , dĺžka absorpčnej cely pre vlnovú dĺžku  $253,7 \text{ nm}$  a  $603 \text{ nm}$  by bola  $0,1 \text{ cm}$  a  $70 \text{ cm}$ . Ako zdroj svetla sa využíva oranžová LED žiarovka, čo je jedným z dôvodov, prečo sa metóda v porovnaní s absorpciou žiarenia v UV oblasti vyznačuje nižšími nákladmi, jednoduchou montážou a dlhšou životnosťou [17].

#### 2.4.6 Chemiluminiscenčná metóda

Koncentrácia ozónu vo vzduchu môže byť stanovená meraním žiarenia emitovaného pri reakcii s chemiluminiscenčným činidlom Rhodamín B. Stabilita svetelnej emisie narastá, ak je farbivo chránené ďalšou zlúčeninou, ktorá reaguje s ozónom oveľa ľahšie (napr. kyselina galová). Táto metóda je vysoko selektívna. Pri koncentrácii do 2 ppm neboli pozorované žiadne interferencie s  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ani  $\text{HF}$ . Citlivosť chemiluminiscenčného povrchu klesá s adsorbovanou vlhkosťou, čomu sa dá zabrániť nanosením hydrofóbnej zlúčeniny na povrch činidla alebo kontrolou relatívnej vlhkosti vzduchu bez ozónu privádzaného do reakčnej komory. Kvôli extrémne vysokej reaktivite a nestabilnému charakteru plynu sa metóda používa len pre stanovenie malých koncentrácií

ozónu v plynnej fáze. Detekčný limit závisí na použítom detekčnom systéme, no jednoducho možno stanoviť napríklad už  $0,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g O}_3$  [19].

## 2.5 Vplyv ozónu na materiály

Ozón nie len že reaguje s kontaminantmi (vrátane mikroorganizmov) pri spracovaní a úprave rôznych médií a potravín, ale taktiež môže interagovať s reaktorom a materiálom zariadení. Na účinnosť pôsobenia ozónu v priemyselných aplikáciách má preto vplyv i typ materiálu, s ktorým ozón prichádza do kontaktu. *Tabuľka 2* udáva rezistenciu niektorých bežných materiálov voči ozónu [4].

*Tabuľka 2: Kompatibilita vybraných materiálov s ozónom [20]*

Materiál	Teoretické hodnotenie
304/316 nerezová oceľ	Excelentné
Hliník	Dobré
Meď	Dobré
ABS plasty	Dobré
EPDM	Dobré
Polykarbonáty	Excelentné
Polypropylén	Dostačujúce
PTFE (Teflón)	Excelentné
PVC	Dobré
Silikón	Excelentné
Viton	Excelentné
Prírodný kaučuk	Nedostačujúce
Neoprén	Dostačujúce
Nylon	Nedostačujúce
Sklo	Excelentné
<p>Excelentné – ozón nemá žiadny vplyv na materiál.  Dobré – malý efekt, mierna korózia alebo odfarbenie.  Dostačujúce – neodporúča sa na dlhodobé použitie, materiál mäkne a stráca silu.  Nedostačujúce – neodporúča sa pre akékoľvek použitie.</p>	

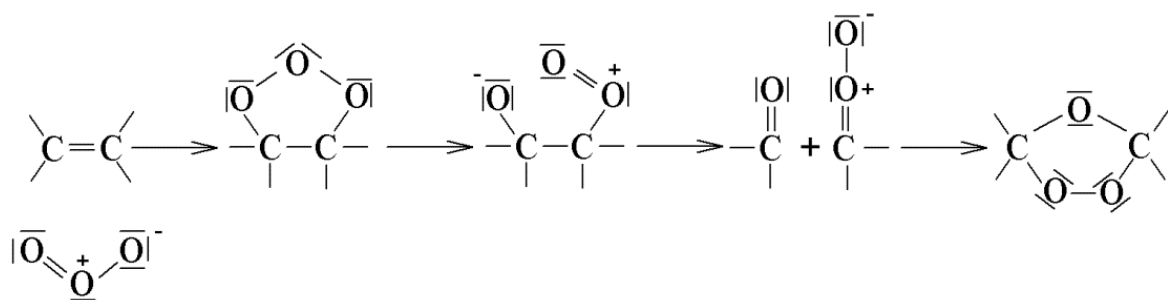
### 2.5.1 Reakcia s kaučukmi a ostatnými elastómami

Jeden z prvých dokumentov, ktorý sa zaoberá efektom ozónu na kaučuk bez prítomnosti iných faktorov ako svetlo, bol publikovaný Nortonom v roku 1940. Norton popísal dve najhlavnejšie charakteristické odzvy kaučuku na vplyv ozónu, a to vznik trhlín objavujúcich



sa na povrchu materiálu a poškodenie, ktoré narastá so zvyšovaním mechanického namáhania [21].

Trhliny sa pôsobením ozónu môžu tvoriť u prírodných, ale aj rôznych syntetických elastomérov (polybutadién, styrén-butadiénový kaučuk, nitrilový kaučuk). Voči ozónu sú odolné silikónové kaučuky, etylén-propylén-diénové i chloroprénové kaučuky obsahujúce vo svojej štruktúre elektronegatívny atóm chlóru, ktorý znižuje elektrónovú hustotu na dvojitej väzbe. Vo všeobecnosti sú nenasýtené elastoméry častejšie cieľom ataku ozónu ako tie s jednoduchými väzbami [15]. Ozón sa rýchlo aduje na násobnú väzbu už pri laboratórnej teplote a poskytuje cyklický medziprodukt malozonid, ktorý sa rýchlo prešmykuje na primárny ozonid rozpadajúci sa na karbonylovú zlúčeninu a amfión. Ten sa následne aduje na primárne vzniknutú karbonylovú zlúčeninu za vzniku ozonidu sekundárneho [22]. Celý reakčný mechanizmus znázorňuje *Obrázok 4*.

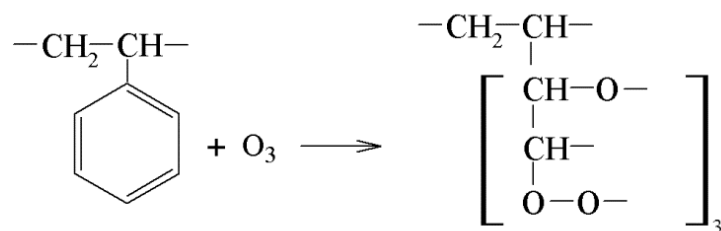


*Obrázok 4: Mechanizmus adície ozónu na dvojitú väzbu [25]*

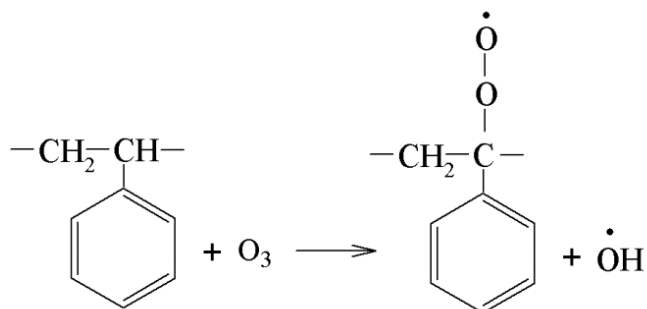
Pri vyšších koncentráciách ozónu dochádza k ďalšiemu krehnutiu, ktoré môže viesť až k úplnému rozkladu materiálu. K zníženiu rýchlosti starnutia kaučuku pôsobením ozónu sa v praxi využívajú antiozonanty. Sú to látky, ktoré majú v elastomére obmedzenú rozpustnosť a na jeho povrchu vytvárajú stabilnú ochrannú vrstvu. Často využívanými antiozonantmi sú napríklad *N,N'*-dialkyl-*p*-fenyléndiamíny [15, 23].

Degradačný účinok ozónu na kaučuk sa v súčasnej dobe využíva pri recyklácii starých pneumatík. Doposiaľ dosiahnuté výsledky tejto ekologicky a ekonomicky výhodnej likvidácie naznačujú, že sa jedná o technológiu, ktorá má nižšie prevádzkové náklady na recykláciu pneumatík než mechanické drvenie [24].

Bežné plasty ako polychlórtrifluóretylén (ECTFE), polydichlórdifluóretylén (PDFE), polytetrafluóretylén (PTFE), polyvinylidénfluorid (PVDF), polyvinylchlorid (PVC) a silikón sú voči ozónu rezistentné. Tieto materiály sa zvyčajne využívajú pri práci s koncentrovaným ozónom. Pri nižších koncentráciách  $O_3$  môže byť použitý aj polyetylén (PE) [4]. Väčšina plastov je však vďaka svojmu vyššiemu stupňu nenasýtenosti ozónom pomerne rýchlo degradovaná. Polystyrén oxidáciou krehne a odfarbuje sa, pričom rozkladom uvoľňuje niekoľko produktov (viz. *Obrázok 5* a *Obrázok 6*) [25].



Obrázok 5: Reakcia ozónu a polystyrénu vedúca k vzniku aromatických ozonidov [25]



Obrázok 6: Reakcia ozónu a polystyrénu vedúca k vzniku peroxyradikálu polyméru [25]

### 2.5.2 Reakcia so sklom a keramikou

Sklo je ideálnym materiálom pre výrobu rôznych nádob a zariadení, ktoré prichádzajú s ozónom do kontaktu. Ozón ho neoxiduje ani nepodlieha rozkladu na jeho povrchu [11].

Rovnako i keramika je inertná voči oxidačným schopnostiam ozónu. Na rozdiel od skla je však materiálom tvrdším, mechanicky odolnejším, s vyššou teplotou topenia. Tieto vlastnosti sú jedným z hlavných dôvodov, prečo čoraz viac podnikov za účelom zvýšenia kvality procesu výroby ozónu vymieňa sklenené merné cely za keramické [26].

### 2.5.3 Reakcia s kovmi

Ozón oxiduje väčšinu kovov okrem zlata, platiny a irídia na oxidy v ich najvyššom oxidačnom čísle. Oxidačnou reakciou je  $\text{O}_3$  zvyčajne redukovaný na molekulárny kyslík. Korózia materiálu nastáva od 2–3 ppm, no takéto vysoké koncentrácie sa bežne vyskytujú hlavne vo vnútri ozónových generátorov. Koróznemu efektu sa ale dá v určitej miere zabrániť lakovaním alebo inou povrchovou úpravou [4, 11]. Vhodné kovové materiály odolné voči pôsobeniu ozónu sú nerezová oceľ, oceľ lemovaná sklom a titán, ktoré pri nízkych teplotách odolávajú aj vysokým koncentráciám ozónu. Kovy často podporujú rozklad ozónu, niektoré z týchto reakcií sú katalytické. Efektívne katalyzátory sú napríklad železo, zinok, meď, ortuť, platina alebo striebro. Pri nízkych teplotách sa ako najlepšie katalyzátory uplatňujú vzácne kovy [4].

Niektoré polovodiče oxidov kovov (napr.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) je vďaka ich menším rozmerom, prenosnosti a jednoduchosti možné využiť ako senzory redukujúcich i oxidujúcich plynov. Medzi oxidujúce plyny patrí aj  $\text{NO}_2$  a  $\text{O}_3$ , ktoré po adsorpcii na povrch tenkého filmu oxidu kovu ovplyvnia jeho elektrickú vodivosť. V závislosti na koncentrácii plynu dochádza vzhľadom k počiatkovej hodnote elektrickej vodivosti k jej zmene až o niekoľko rádov [27].

## 2.6 Vplyv materiálu elektród na generáciu ozónu

Štúdií zaoberajúcich sa vplyvom materiálu elektród na generáciu ozónu je hneď niekoľko. Venujú sa predovšetkým sledovaniu adsorbovaných plynov na stenu elektród, deštrukcii ozónu a vplyvu dlhodobej prevádzky ozónových generátorov na účinnosť jeho tvorby.

### 2.6.1 Adsorpcia na povrchu elektródy

Interakcie medzi plynnými časticami a povrchom ozónových generátorov sú všeobecným problémom skúmaným pre celú radu aplikácií. Atómy plynov sa adsorbujú na povrch za vzniku väzby, podľa ktorej povahy môžeme rozlíšiť adsorpciu fyzikálnu a chemickú. Fyzikálna adsorpcia je výsledkom vytvorenia slabých Wan der Waalsových síl medzi plynnými časticami a povrchom, pri chemisorpcii vznikajú pevnejšie iónové alebo kovalentné väzby. Na základe týchto interakcií môžu na povrchu prebiehať dva rozdielne procesy adsorpcie.

Eley-Ridealov mechanizmus popisuje interakciu adsorbovanej častice s reaktantom v plynnej fáze, ktorej výsledkom je desorpcia produktu. Landmuir-Hinshelwoodov mechanizmus naopak predpokladá, že na povrch sa adsorbujú oba reagenty, ktoré povrchovou difúziou docielia vzájomnej interakcie za vzniku produktu. Tento model dominuje predovšetkým u reakcií, kde teplota povrchu dosahuje nižších hodnôt (menej ako 160 K).

Pri generácii ozónu čistým kyslíkom vznikajú atómy kyslíka, ktoré môžu rekombinovať na povrchu elektród podľa nasledujúcich rovníc [28]:



Hoci druhej reakcii vedúcej k vzniku ozónu ešte donedávna nebol prikladaný žiadny význam, posledné štúdie ukazujú, že môže byť dôležitým zdrojom  $O_3$ . Na účinnosť takejto generácie má ale vplyv i prítomnosť iných plynov (napr. dusíka), ktoré môžu na povrchu obsadzovať aktívne miesta a rekombinovať s atómami O za vzniku rôznych produktov.

### 2.6.2 Deštrukcia ozónu na stenách ozonizátora

V posledných rokoch stúpol počet experimentov zaoberajúcich sa vplyvom fyzikálnych vlastností kovov a oxidácie ich povrchov na deštrukciu ozónu. Pozorovaním vplyvu vonkajšej elektródy v negatívnom korónovom výboji bolo dokázané, že po vypnutí výboja dochádza k značnej deštrukcii ozónu na stenách anódy. Tieto straty boli oveľa podstatnejšie ako zánik ozónu vyvolaný kolíziou s molekulami kyslíka. Pre tri pozorované materiály (uhlíková oceľ, nerezová oceľ, hliník) bol najrýchlejší čas rozpadu zaznamenaný u anódy z uhlíkovej ocele a najpomalší za použitia anódy z hliníka [29, 30].

Exponenciálny pokles koncentrácie ozónu bol sledovaný v uzavretom cylindrickom reaktore v dôsledku heterogénnej deštrukcie ozónu na stenách reaktora. Z pomedzi sledovaných materiálov (nerezová oceľ, mosadz, dural) bola dekompozícia ozónu na valcovom povrchu najvýraznejšia u elektródy vyrobenej z mosadze.

Je teda zrejmé, že jedným z parametrov ovplyvňujúcich generáciu ozónu je teda i materiál elektród. Interakcie molekúl ozónu s vonkajšou a vnútornou elektródou vo výboji reaktora spôsobujú deštrukciu ozónu a povrchovú oxidáciu. Experimenty dokazujú, že v niektorých prípadoch materiál elektródy ovplyvňuje aj napätie a prúd výboja [29]. Tieto výsledky môžu

byť veľmi dôležité pri konštrukcii elektrostatických filtrov, čističov a aparátúr pre čistenie vody [31].

### **2.6.3 Ozónový nulový efekt**

Pre praktické aplikácie je potrebné pripraviť ozón o vysokej koncentrácii. Po zapnutí výboja dochádza v reaktore najskôr k značnému nárastu koncentrácie generovaného ozónu [32]. No pri nepretržitom niekoľkohodinovom prevoze ozónových generátorov s prívodom vysoko koncentrovaného kyslíka dochádza s časom k značnému poklesu jeho koncentrácie. V extrémnych prípadoch nastáva pokles až na nulu. Tento jav sa preto nazýva ozónový nulový efekt. Jeho mechanizmus stále nie je úplne objasnený, ale pravdepodobne sa na ňom podieľajú interakcie medzi vysoko energickými časticami ( $O_2^*$ ,  $O^*$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ , atď.) a fotónmi vo výboji spolu s materiálom elektród, ktorých povrch sa mení v dôsledku dlhodobej prevádzky ozónového generátora [33].

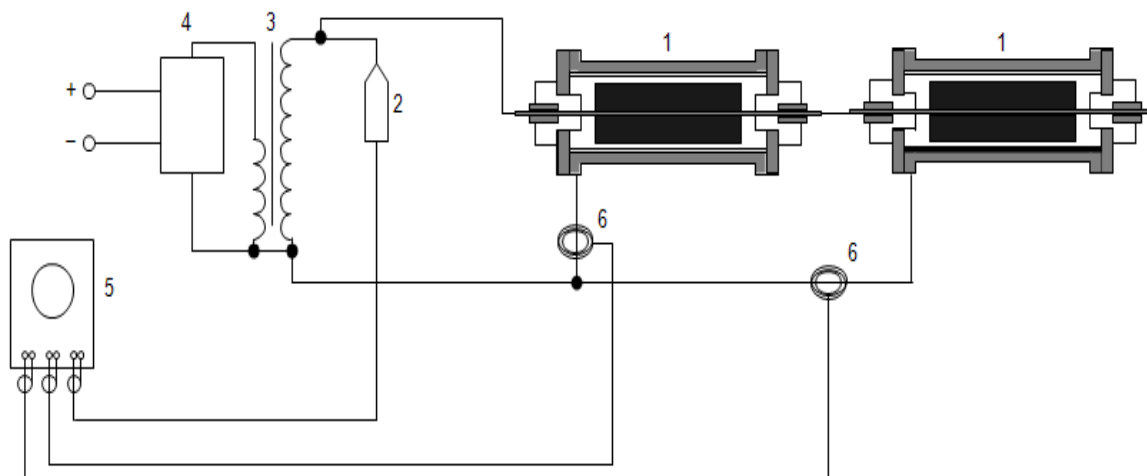
## 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 3.1 Inštrumentácia

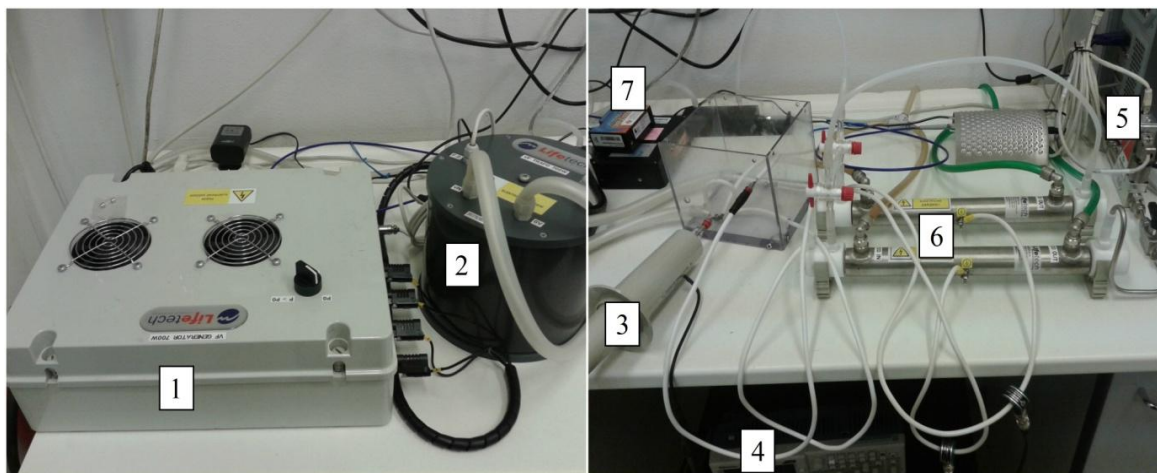
#### 3.1.1 Aparatúra

Ozón bol produkovaný ozonizátorom tvoreným dvomi identickými valcovými ozonizačnými trubicami (výrobca Lifetech), ktoré fungujú na princípe bariérového výboja. Každé zariadenie pozostávalo z vonkajšej elektródy o vnútornom priemere 18,3 mm vyrobenej z nerezovej ocele (SS 316L). Z vnútornej strany bola elektróda pokrytá vrstvou korundovej keramiky (Luxal 203, zloženie min. 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o hrúbke 2,85 mm. Vnútorňý valec je vysokonapäťová elektróda z nerezovej ocele o priemere 17 mm. Medzi vonkajšou a vnútornou elektródou sa nachádzala výbojová medzera o veľkosti 0,65 mm. Chladenie bolo zabezpečené prúdom studenej vody privádzanej do systému vonkajšej elektródy z vodovodného potrubia plastovými hadičkami.

Ozonizátor bol pripojený na zdroj vysokofrekvenčného napätia Lifetech s maximálnym výkonom do 700 W. Elektrické parametre boli zaznamenávané osciloskopom Tektronix TDS2014C (200 MHz, 2 GS/s) pomocou vysokonapäťovej sondy. Ako médium na generáciu ozónu bol použitý kyslík o čistote 99,999 90 %. Z tlakovej bomby prechádzal cez molekulové sito a jeho prietok bol regulovaný pomocou prietokomeru El-Flow (výrobca Bronkhorst) v rozsahu 0 až 2 l/min. Pri niektorých experimentoch boli použité i pracovné plyny argón (čistota 99,996 %) a dusík (čistota 99,99 %), ktorých prietok bol nastavený prietokomerom Omega operujúcim taktiež v rozsahu 0 až 2 l/min. Schému experimentálneho zariadenia a jeho usporiadanie znázorňuje *Obrázok 7* a *Obrázok 8*.



*Obrázok 7: Experimentálna zostava: 1 – ozonizátor, 2 – VN sonda, 3 – vysokonapäťový transformátor, 4 – vysokofrekvenčný zdroj, 5 – osciloskop, 6 – Rogowskeho cievka*



Obrázok 8: Experimentálne usporiadanie aparatury: 1 – zdroj vysokofrekvenčného napätia, 2 – vysokofrekvenčný transformátor, 3 – vysokonapäťová sonda, 4 – osciloskop, 5 – prietokomer, 6 – ozonizátor, 7 – spektrometer

### 3.1.2 Spôsob spracovania a vyhodnotenia výsledkov

Výsledná koncentrácia ozónu bola stanovená pomocou absorpcie UV žiarenia v kyvete o dĺžke 10 cm zaradenej za ozonizátorom. Ako zdroj UV a zároveň aj VIS-NIR svetla bol použitý DT-MINI-2-GS s deutériovou a wolfrám-halogénovou lampou. Svetlo zo zdroja bolo optickým káblom vedené do kyvety. Prechádzajúce žiarenie bolo druhým optickým káblom privádzané do spektrometra Ocean Optics operujúcim v rozsahu vlnových dĺžok 200 až 880 nm. Ten vyhodnocoval intenzitu žiarenia, ktorá bola zaznamenávaná počítačovým softvérom Spectra Suite. Z nameraných hodnôt absorbancií bola výsledná koncentrácia ozónu stanovená pomocou programu Pascal [34].

### 3.1.3 Metodika experimentov

Pri konštantnom napätí zdroja (výkon 6) a prietoku vstupného plynu 2 l/min bola zmeraná tvorba ozónu na stenách ozonizátora. Výboj horel v ozonizátore po dobu 5 minút, následne bol vypnutý a po odstránení všetkého ozónu prúdiacim kyslíkom (sledované poklesom absorpcie) bol ozonizátor odstavený ventilmi od okolia. Po určitom čase  $t$  (30 s; 60 s; 90 s; 120 s; 180 s; 240 s a 5 s; 15 s; 20 s; 25 s) sa obnovil prietok kyslíka skrz ozonizátor a pomocou absorpčného merania sa zaznamenal priebeh vzniknutého ozónu kyvetou. V ďalšom experimente bol pozorovaný i vplyv rôznych prietokov kyslíka (2 l/min; 1,5 l/min; 1 l/min; 0,5 l/min) na meranie vzniku ozónu pri konštantnom reakčnom čase 1 min.

Podobným spôsobom sa postupovalo i pri meraní vzniku ozónu generovaného z kyslíka za využitia argónu ako inertného plynu potrebného na vyfúknutie ozónu z reakčného systému. Výboj horel v ozonizátore 5 minút pri konštantnom napätí zdroja (výkon 6) a prietoku kyslíka 2 l/min. Po vypnutí výboja bol prívod kyslíka uzavretý a vzniknutý ozón spolu s nezreagovaným kyslíkom boli 3 minúty vyfukované argónom, ktorého prietok 2 l/min bol nastavený prietokomerom Omega. Následne bol prívod argónu zastavený a po dobu 1 minúty bol do ozonizátora opäť privádzaný kyslík. Potom bol ozonizátor ventilmi odstavený pred i za určitú reakčnú dobu  $t$  (1 min; 2 min; 3 min; 4 min; 5 min). Po znovuo tvorení ventilov a obnovení prietoku argónu skrz ozonizátor bola zmeraná absorpcia vzniknutého ozónu

a vyhodnotená jeho koncentrácia. Pre porovnanie vplyvu napätia zdroja na vznik ozónu bolo rovnaké meranie prevedené aj pri nižšom konštantnom napätí (výkon 3).

Ďalší experiment s vyfukovaním generovaného ozónu argónom bol prevedený za účelom objasnenia prebiehajúceho adsorpčného mechanizmu na stenách elektród. Výboj horel v ozonizátore 5 minút pri konštantnom napätí zdroja (výkon 6) a prietoku kyslíka 2 l/min. Po vypnutí napätia zdroja bol prívod kyslíka uzavretý a vzniknutý ozón spolu s nezreagovaným kyslíkom boli 3 minúty vyfukované argónom rýchlosťou 2 l/min. Následne bol ozonizátor odstavený ventilmi pred i za a po určitom čase  $t$  (1 min; 2 min; 3 min) bol prietoku argónu skrz ozonizátor opäť obnovený. Z nameranej absorbancie vzniknutého ozónu bola programom vyhodnotená jeho koncentrácia.

Posledné meranie zamerané na pozorovanie vzniku ozónu bolo realizované pri použití 95 % kyslíka a 5 % dusíka ako pracovných plynov. Prietok kyslíka 2 l/min a dusíka 0,105 l/min bol počas experimentu konštantný, rovnako sa nemenilo i použité napätie zdroja (výkon 6). Výboj horel v ozonizátore 5 minút, následne bol vypnutý za súčasného odstavenia prívodu dusíka. Reakčným systémom teda prúdil čistý kyslík, a to po dobu 1 minúty. Potom bol ozonizátor ventilmi odstavený na určitý čas  $t$  (2 min; 3 min; 4 min; 5 min). Po uplynutí času boli ventily opäť otvorené a vzniknutý ozón vyfúknutý prúdiacimi pracovnými plynmi. Priebeh ozónu kvetou bol zaznamenaný absorpčným meraním.

V druhej sérii experimentov bol pri konštantnom napätí zdroja (výkon 6) a prietoku vstupného plynu 2 l/min študovaný zánik ozónu na stenách ozonizátora. Výboj horel v ozonizátore po dobu 5 minút a tesne pred vypnutím zdroja bolo zmerané množstvo vznikajúceho ozónu. Takmer okamžite po odstavení ozonizátora ventilmi bol výboj vypnutý. Po určitom čase (30 s; 60 s; 90 s; 180 s; 300 s) sa obnovil prietok kyslíka skrz ozonizátor a pomocou absorpčného merania sa zaznamenal priebeh ozónu kvetou.

Experimentálne bol pozorovaný i jav zvaný ozónový nulový efekt. Za konštantného napätia výboja (výkon 5) a prietoku kyslíka 2 l/min bol ozónový generátor ponechaný v prevádzke po dobu 7,5 a 18 hodín. Každú minútu bola spektrometrom zmeraná absorbancia, na základe ktorej bola určená koncentrácia ozónu v kvete v danom čase.

Zodpovedajúce hodnoty napätia zdroja pre použité výkony udáva *Tabuľka 3*.

*Tabuľka 3: Hodnoty napätia pre daný výkon zdroja napätia*

Výkon zdroja	Aplikované napätie
3	3,4 – 3,8 kV
5	3,8 – 4,2 kV
6	4,2 – 4,8 kV

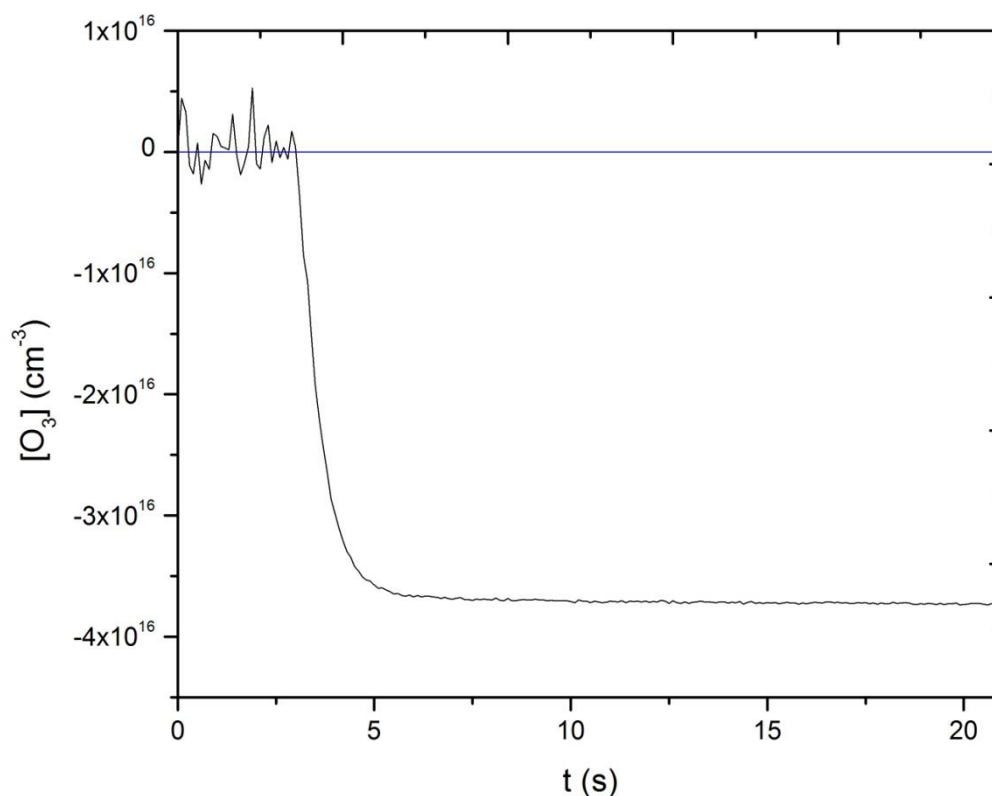
## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom experimentálnej časti bolo sledovať vznik a zánik ozónu v ozonizátore z nerezovej ocele a dielektrického materiálu korundovej keramiky v závislosti na experimentálnych podmienkach. Experimentálna časť bola rozdelená na tri experimenty. Prvý popisuje vznik ozónu rekombináciou molekúl a atómov kyslíka na stenách ozonizátora za použitia čistého kyslíka, kyslíka a argónu, i kyslíka a dusíka ako pracovných plynov. Druhý sleduje zánik ozónu jeho reakciou s časticami prítomnými v uzavretom ozonizátore bez výboja pri použití čistého kyslíka ako pracovného plynu. Tretí sa venuje štúdiu vplyvu dlhodobej prevádzky ozonizátora na účinnosť generácie ozónu.

### 4.1 Meranie tvorby ozónu na stenách ozonizátora

#### 4.1.1 Séria meraní s využitím čistého kyslíka ako pracovného plynu

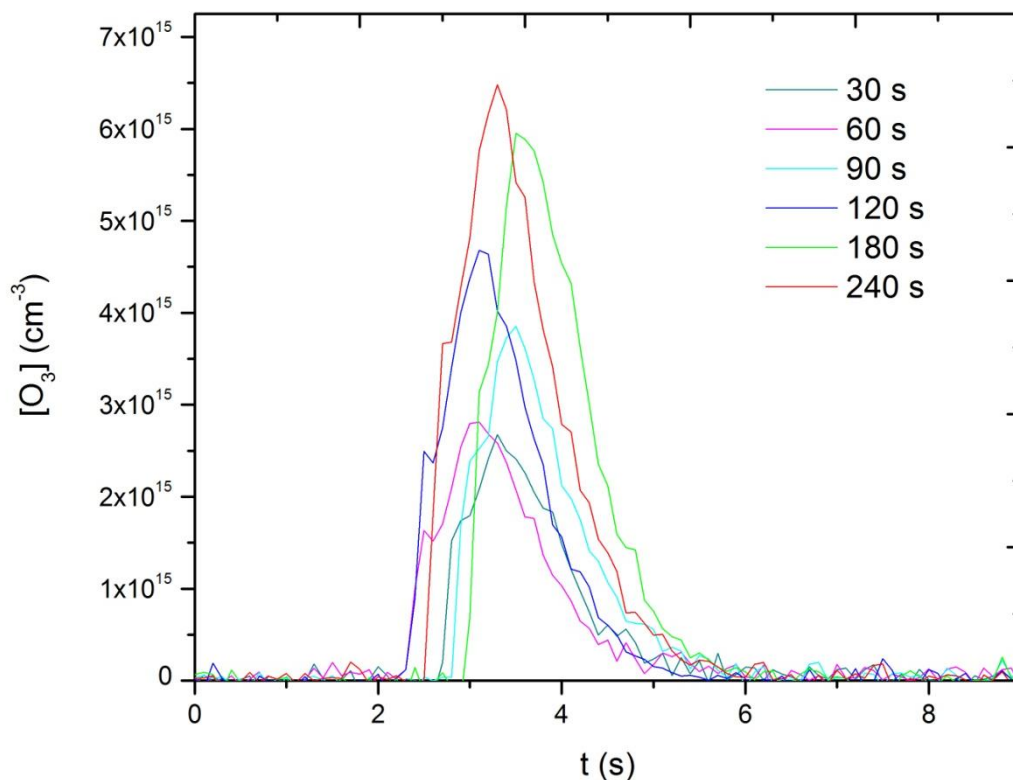
Študovaný bol vznik ozónu rekombináciou molekúl a atómov kyslíka na stenách ozonizátora. Vypnutím výboja došlo k zastaveniu generácie ozónu z plynného kyslíka a v priebehu približne 3 sekúnd bolo všetko vzniknuté množstvo ozónu (spolu s nezreagovanými aktívnymi plynnými časticami) z ozonizátora vyfúknuté prúdiacim čistým kyslíkom (viz. *Obrázok 9*).



*Obrázok 9: Vyfúknutie ozónu z ozonizátora prúdiacim kyslíkom po vypnutí výboja*

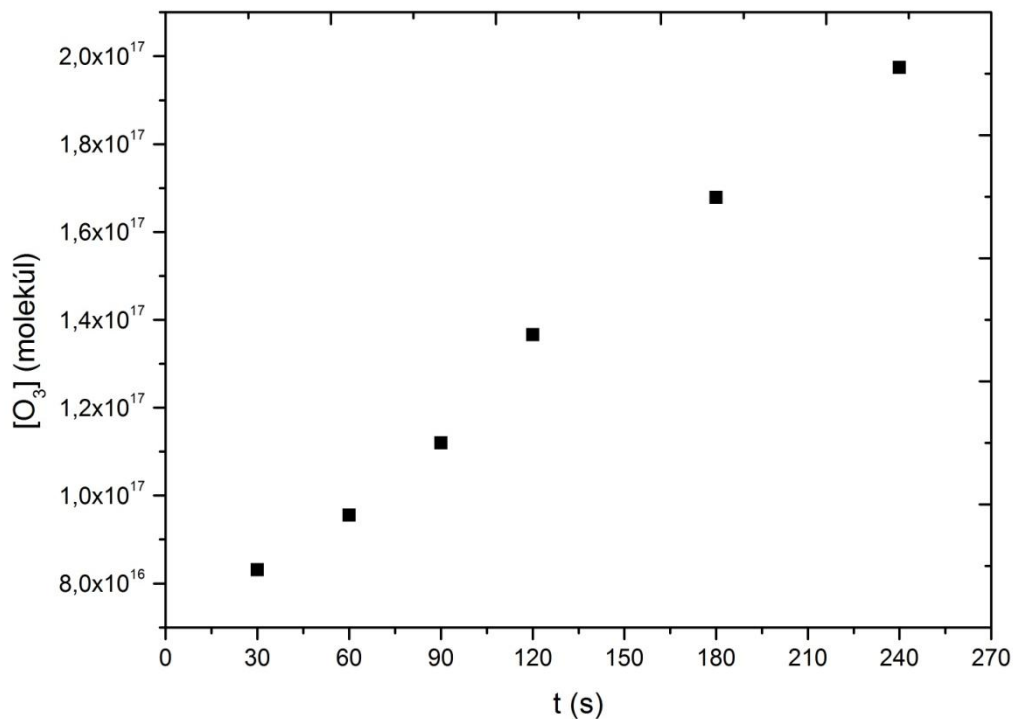
Následne bol ozonizátor odstavený ventilmi pred i za na určitý reakčný čas  $t$ . Výsledky merania znázorňuje *Obrázok 10*.





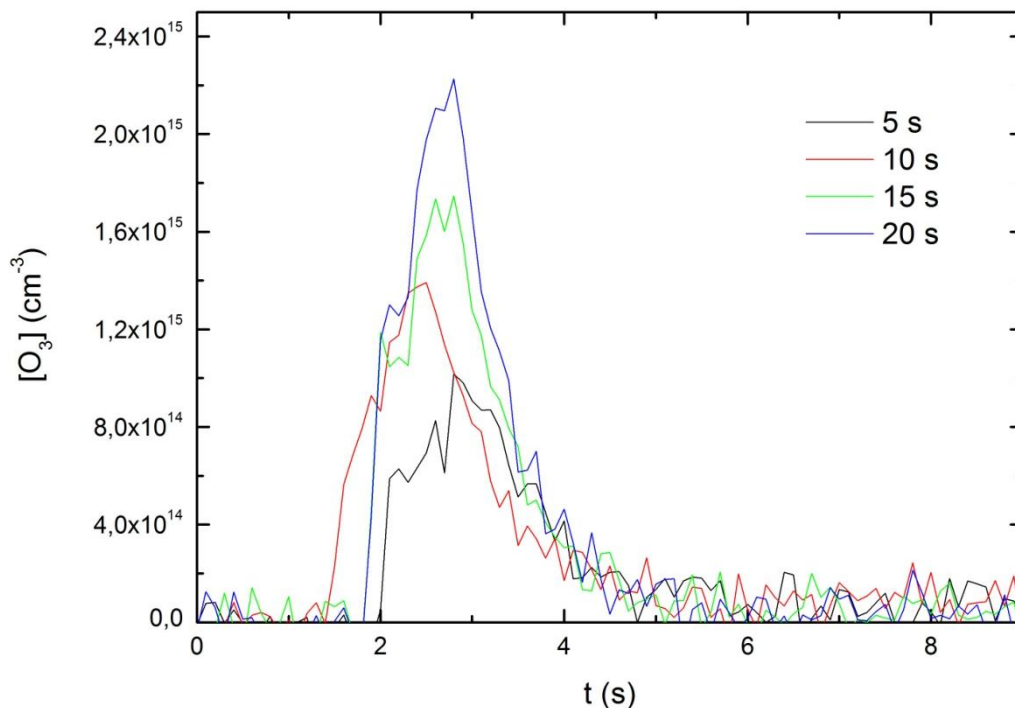
Obrázok 10: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného kyslíkom pre rôzny čas reakcie

Plocha pod krivkou je rovná množstvu vzniknutého ozónu, ktoré s pribúdajúcim časom reakcie lineárne stúpalo (viz. Obrázok 11). Experimentom bolo dokázané, že ozón vzniká reakciami v uzavretom ozonizátore i bez prítomnosti výboja, pričom pre dlhšiu dobu  $t$  rastie tiež množstvo vzniknutého ozónu.

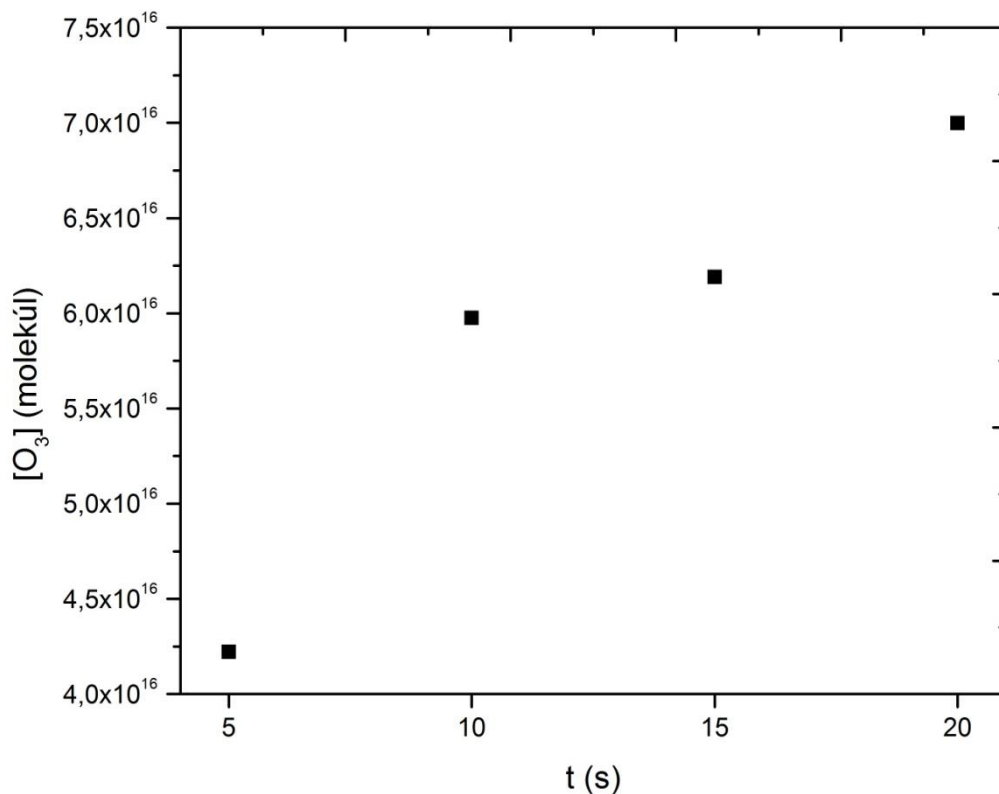


Obrázok 11: Závislosť množstva vzniknutého ozónu na stenách ozonizátora na čase

Ten istý experiment bol realizovaný i pre nižšie reakčné časy (viz. Obrázok 12). K evidentnej tvorbe ozónu na stenách ozonizátora došlo dokonca už po 5 s, čo indikuje značnú rýchlosť prebiehajúcej reakcie. Výsledné množstvá molekúl  $O_3$  lineárne rastú s reakčným časom (viz. Obrázok 13), no v porovnaní s predchádzajúcim meraním sú podstatne nižšie.

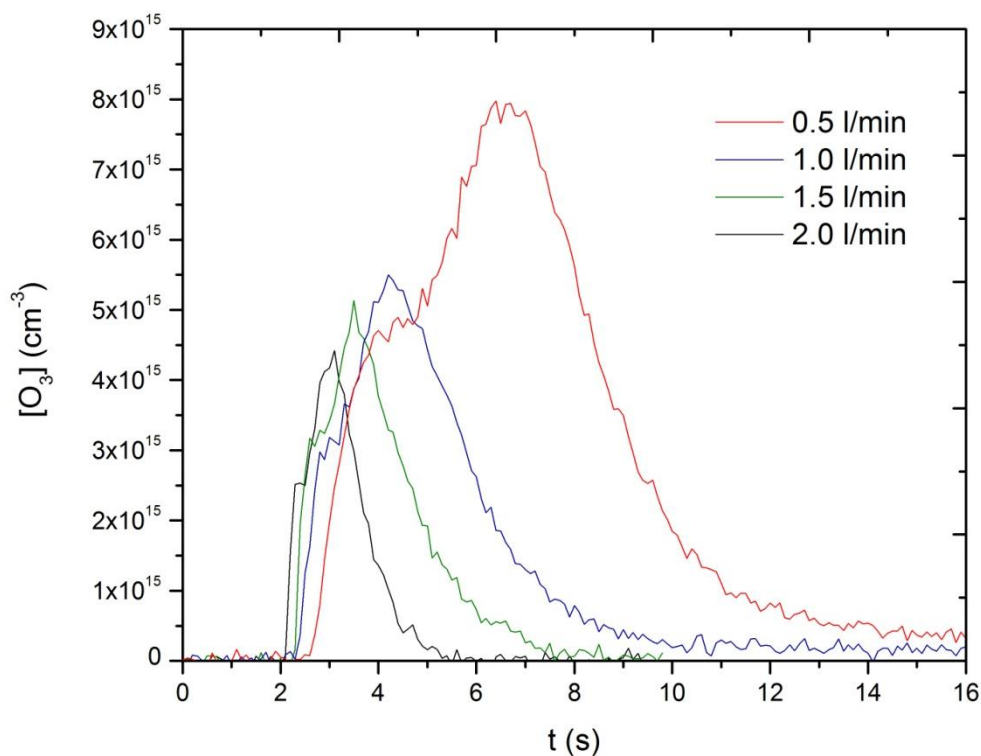


Obrázok 12: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného kyslíkom pre rôzny čas reakcie

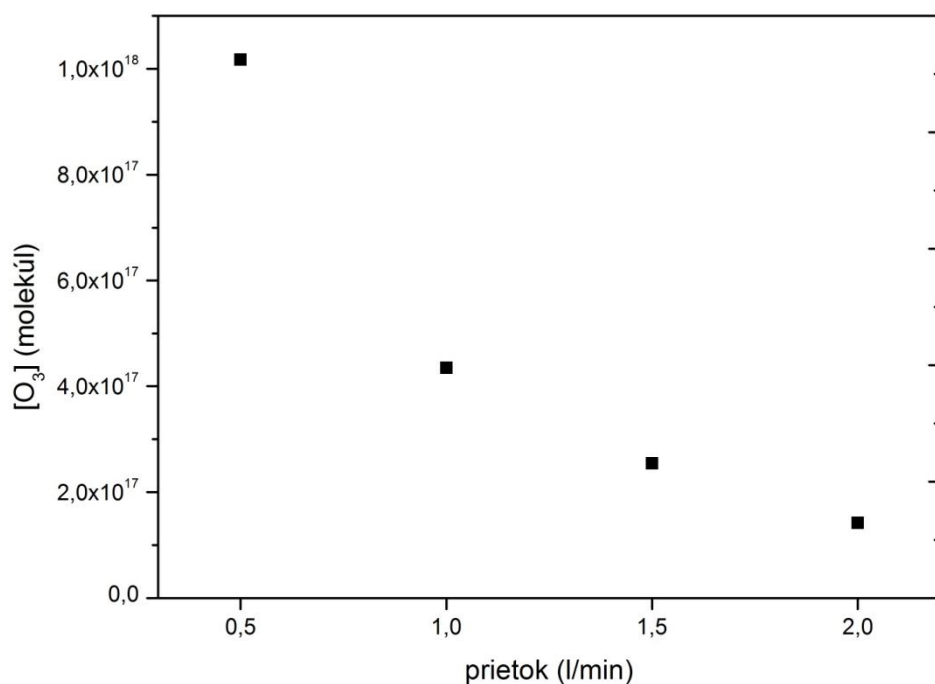


Obrázok 13: Závislosť množstva vzniknutého ozónu na stenách ozonizátora na čase

Za rovnakých podmienok bol prevedený aj experiment sledovania vplyvu rôznych prietokov na vznik ozónu na stenách ozonizátora pre reakčný čas 1 min. Prekvapivo množstvo ozónu rastie s klesajúcou rýchlosťou prúdenia kyslíka (viz. *Obrázok 14*). Pre najnižší prietok 0,5 l/min došlo k výraznému zvýšeniu množstva ozónu, pre vyššie prietoky kyslíka dochádza k exponenciálnemu poklesu (viz. *Obrázok 15*). To je ďalším dôkazom toho, že rýchlosť tvorby ozónu reakciami na povrchu steny je veľmi vysoká a pozorované množstvá ozónu sú výsledkom dynamickej rovnováhy procesov prebiehajúcich v uzavretom ozonizátore.



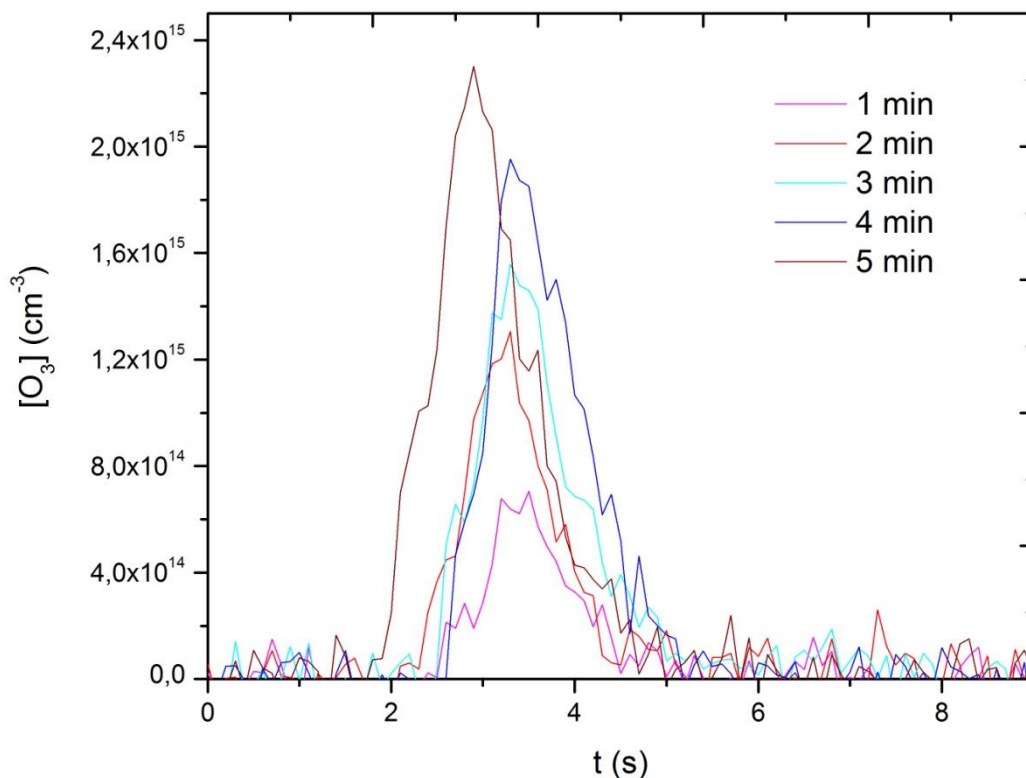
*Obrázok 14: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného kyslíkom pre rôzny prietok O<sub>2</sub>*



*Obrázok 15: Exponenciálny pokles množstva vzniknutého ozónu s rastúcim prietokom O<sub>2</sub>*

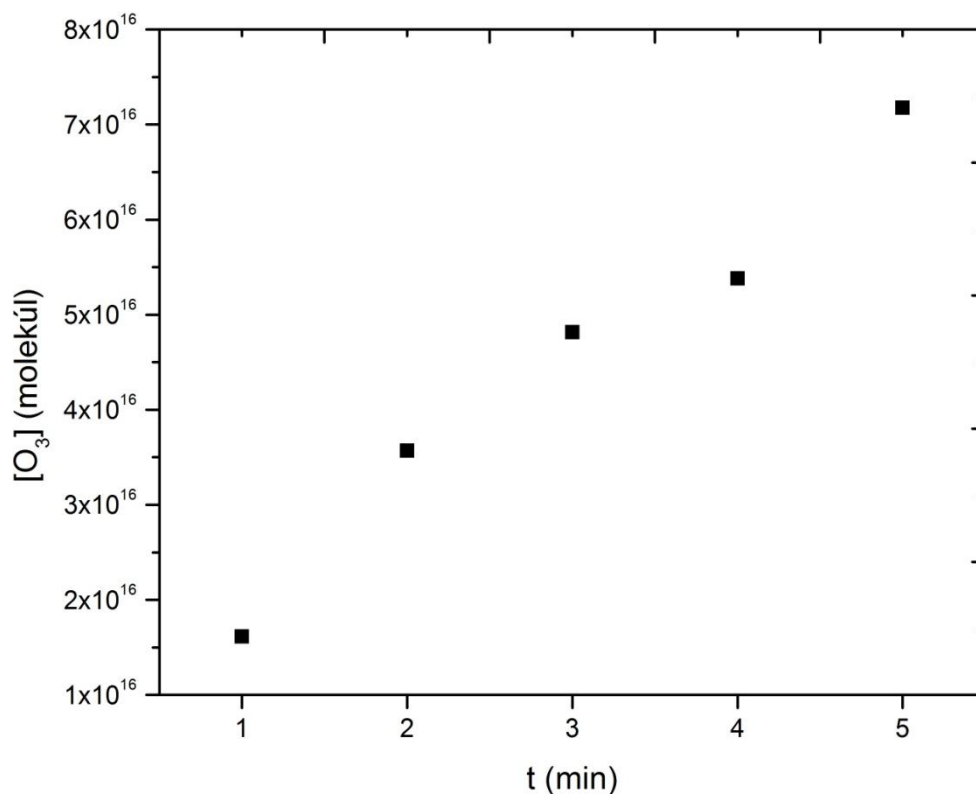
#### 4.1.2 Sériá meraní s využitím kyslíka a argónu ako pracovných plynov

Za účelom objasnenia adsorpčných procesov vedúcich k vzniku ozónu na stenách ozonizátora bol ako plyn potrebný pre vyfúknutie ozónu po vypnutí výboja použitý argón. Po vypnutí zdroja a odstránení všetkých plynných častíc (vrátane ozónu) z reakčného systému prúdiacim argónom za súčasného odstavenia prívodu kyslíka, bol prietok kyslíka znova otvorený po dobu 1 minúty. Tým sa zabezpečila prítomnosť molekúl kyslíka, ktoré následne po uzavretí ventilov mohli reagovať s adsorbovanými atómami kyslíka na stenách ozonizátora určitý čas  $t$ . Výsledky merania znázorňuje *Obrázok 16*.



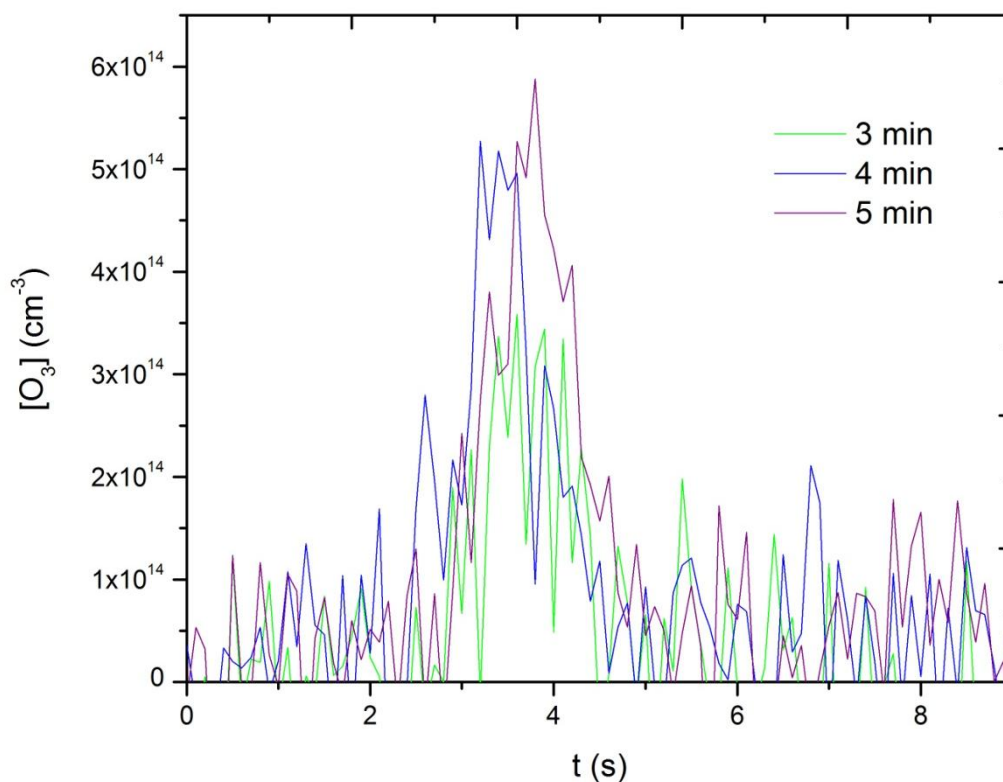
*Obrázok 16: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného argónom pre rôzny čas reakcie*

Množstvo ozónu malo opäť tendenciu stúpať lineárne s narastajúcim časom  $t$  (viz. *Obrázok 17*), ale výsledné hodnoty sú o niečo nižšie než pri meraní s vyfukovaním ozónu čistým kyslíkom, ktorý bol prevedený za rovnakých podmienok. To môže byť zapríčinené tým, že už počas 3 minútového prefukovania argónom na stene ozonizátora zreagovali niektoré adsorbované častice kyslíka za vzniku ozónu. Takisto i pri následnej 1 minútovej ventilácii systému kyslíkom mohla časť adsorbovaných atómov na stenách zreagovať s privádzanými plynnými molekulami  $O_2$ . Tým pádom počet adsorbovaných častíc kyslíka na stenách elektród v čase merania mohol byť nižší, čo sa prejavilo i na výslednej koncentrácii.



Obrázok 17: Lineárny rast množstva molekúl vzniknutého ozónu s reakčným časom

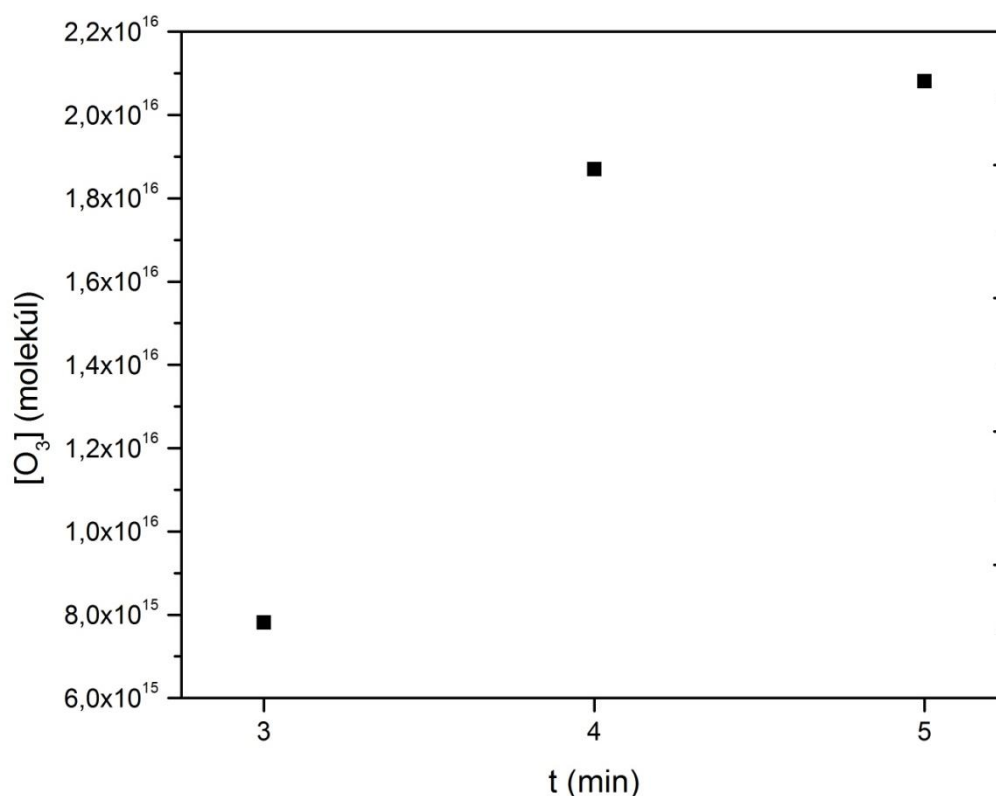
Rovnaký experiment bol prevedený aj za použitia nižšieho napätia zdroja. Pretože výsledné koncentrácie ozónu pre reakčný čas 1 a 2 minúty boli veľmi nízke, kvôli lepšej prehľadnosti boli do grafu vynesené hodnoty len pre čas 3, 4 a 5 minút (viz. Obrázok 18).



Obrázok 18: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného argónom pre rôzny čas reakcie

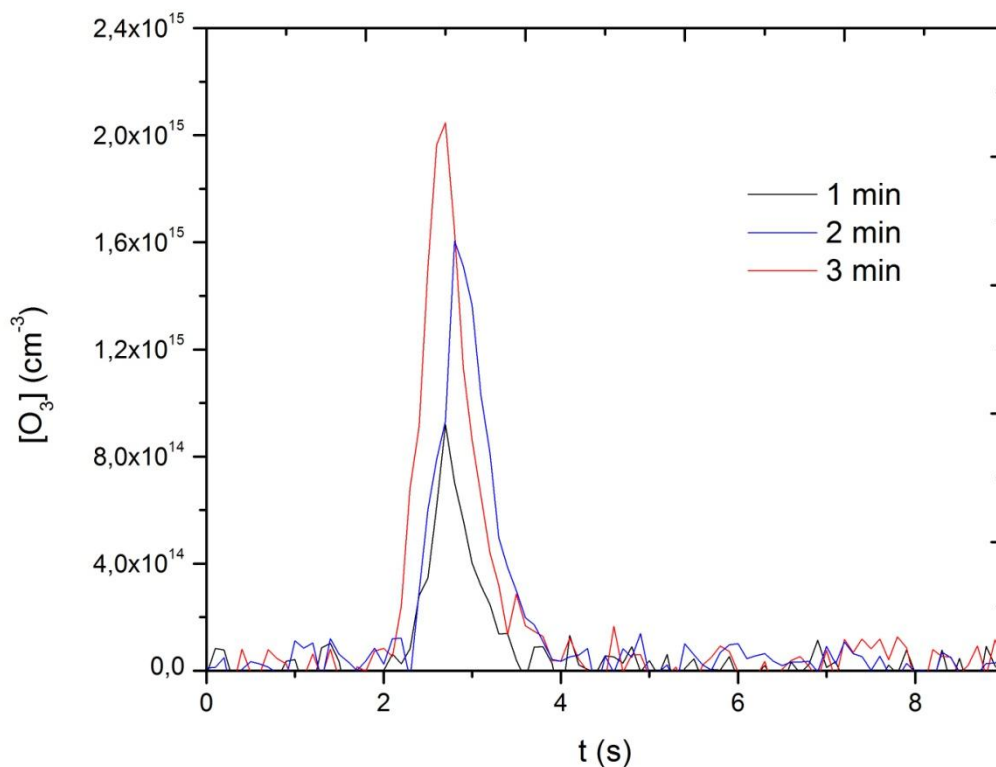
Z výsledkov je očividné, že pri použití nižšieho napätia zdroja vznikne v uzavretom ozonizátore bez výboja menej ozónu (viz. *Obrázok 19*). Prevádzkové napätie výboja totiž ovplyvňuje veľkosť elektrického poľa, a teda i energiu nabitých častíc vrátane elektrónov. Znížením energie elektrónov sa zníži aj rýchlosť excitácie a disociácie molekúl  $O_2$  vo výboji, čo vedie k nižšej tvorbe atómov O. Tým pádom sa na stenu ozonizátora naadsorbujú menej kyslíka a pravdepodobnosť vzájomnej rekombinácie atómov a molekúl kyslíka výrazne poklesne.

Naopak, ak zvýšime napätie zdroja príliš, môže dôjsť k rýchlej deštrukcii ozónu zvýšením teploty privádzaného plynu. Tá môže ovplyvniť i teplotu steny a mechanizmy adsorpčných procesov, ktoré na jej povrchu prebiehajú. Preto je pre úspešnú produkciu ozónu treba zvoliť optimálne množstvo privádzanej energie.

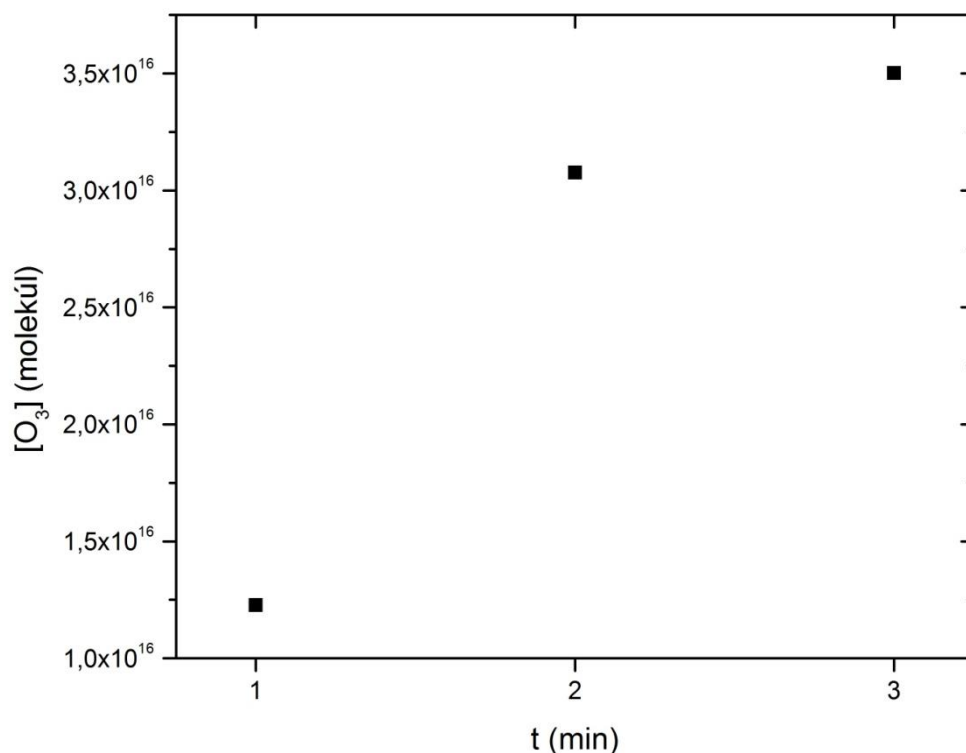


*Obrázok 19: Závislosť množstva vzniknutého ozónu na stenách ozonizátora na čase*

V ďalšom experimente boli ihneď po 3 minútovom prefúknutí reakčného systému inertným plynným argónom odstavené ventily pred i za ozonizátorom. I bez následnej ventilácie kyslíkom došlo k tvorbe ozónu na stenách elektród (viz. *Obrázok 20*).



Obrázok 20: Výsledky merania vzniku ozónu vyfukovaného argónom bez ventilácie kyslíkom pre rôzny čas reakcie



Obrázok 21: Závislosť množstva vzniknutého ozónu na stenách ozonizátora na čase

Množstvo vzniknutého ozónu síce stúpalo s narastajúcim časom reakcie (viz. Obrázok 21), ale v porovnaní s prvým meraním líšiacim sa len 1 minútovou ventiláciou kyslíkom pred odstavením ozonizátora, je počet vzniknutých molekúl O<sub>3</sub> pre dané časy nižší. Na základe

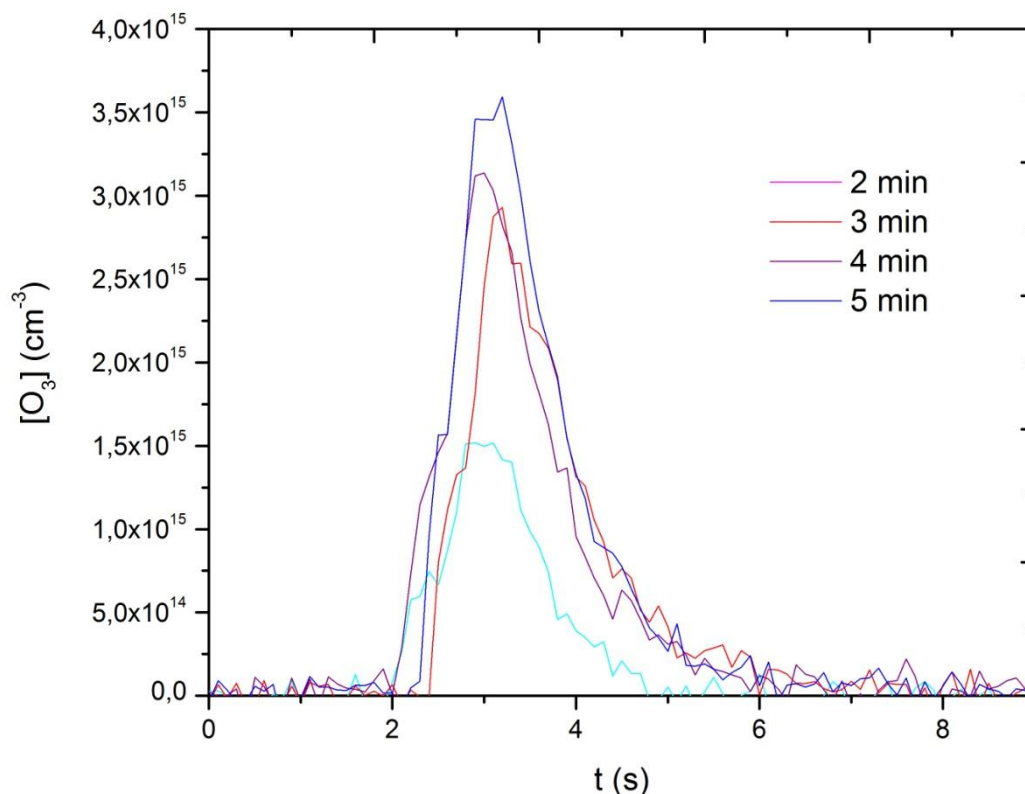
týchto výsledkov možno tvrdiť, že k tvorbe ozónu vo vnútri odstaveného ozonizátora dochádza súčasne dvomi rôznymi mechanizmami založenými na adsorpcii.

Ak reakčný systém obsahuje plynné molekuly  $O_2$ , môže ozón vznikáť ich rekombináciou s adsorbovanými atómami kyslíka O. V opačnom prípade sa ozón tvorí len ako produkt reakcie medzi adsorbovanými atómami a molekulami kyslíka. Povrchová difúzia týchto častíc vedie k ich interakcii a desorpcii produktu, ktorým je molekula  $O_3$ . V prevedených experimentoch sa teda uplatňuje Eley-Ridealov i Landmuir-Hinshelwoodov mechanizmus adsorpcie.

#### 4.1.3 Séria meraní s využitím kyslíka a dusíka ako pracovných plynov

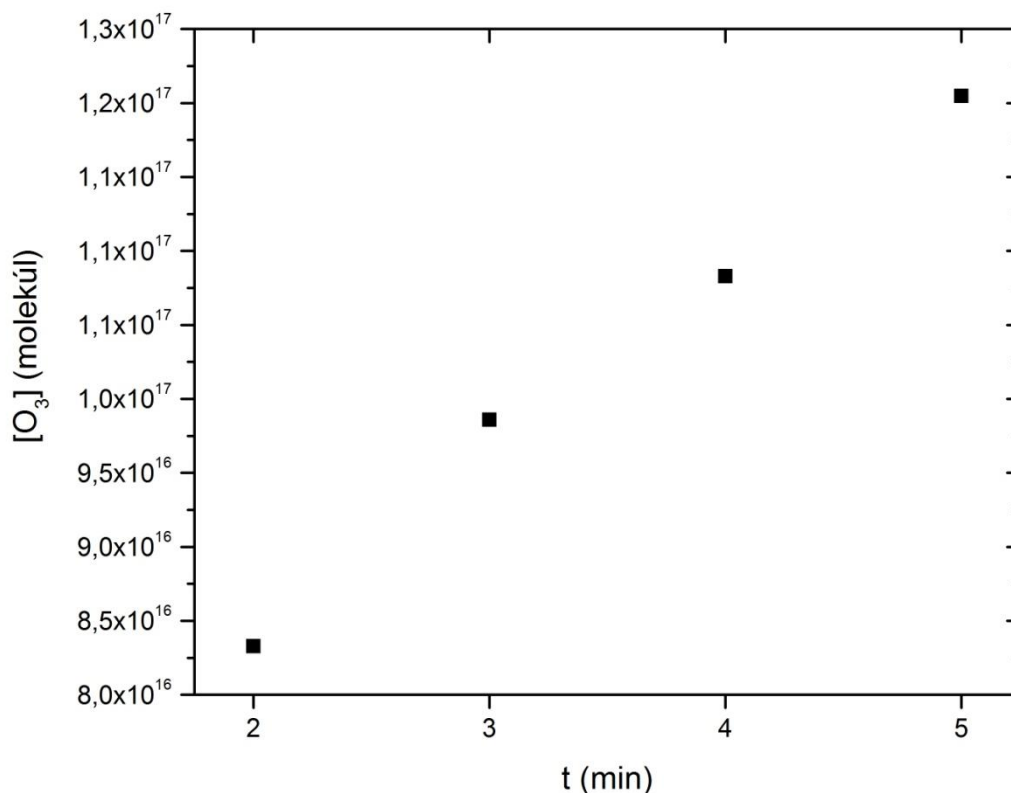
Výsledky merania vzniku ozónu pri generácii z 95 % kyslíka a 5 % dusíka znázorňuje Obrázok 22. Počet molekúl  $O_3$  sa s pribúdajúcim časom reakcie lineárne zvyšoval (viz. Obrázok 23).

Ozón teda vzniká na stenách ozonizátora bez pôsobenia výboja i za prítomnosti pracovného plynu dusíka, hoci prítomnosť dusíka všeobecne znižuje účinnosť jeho tvorby. Rovnako ako molekuly kyslíka sú i molekuly dusíka vo výboji pôsobením elektrónov štiepané na atómy, ktoré môžu reagovať s plynným kyslíkom za vzniku oxidov dusíka alebo sa adsorbujú na stenu elektródy. V prípade adsorpcie môže dochádzať ku kompetícii medzi atómami O a N o aktívne miesta na povrchu elektród, čo sa môže odzrkadliť na výslednej koncentrácii vzniknutých molekúl  $O_3$ .



Obrázok 22: Výsledky merania vzniku ozónu pri použití kyslíka a dusíka ako reakčných plynov pre rôzny čas reakcie





Obrázok 23: Závislosť množstva vzniknutého ozónu na stenách ozonizátora na čase

## 4.2 Meranie zániku ozónu reakciami v uzavretom ozonizátore

### 4.2.1 Séria meraní pri použití čistého kyslíka ako pracovného plynu

V ďalšej sérii experimentov bol študovaný zánik ozónu spôsobený reakciami v uzavretom ozonizátore bez výboja. Po zistení počiatočného množstva molekúl ozónu bol ozonizátor ventilmi odstavený pred i za, čím sa zamedzilo prívodu i odvodu všetkých plynných častíc z reakčného systému. Vzápätí bol vypnutý aj výboj. Prietok kyslíka, ktorý vyfúkol ozón z ozonizátora, bol obnovený po určitom čase  $t$ . Množstvo  $O_3$  tesne pred odstavením ozonizátora a jeho množstvo vyfúknuté prúdom kyslíka po znovuo tvorení ventilov zobrazuje *Tabuľka 4*.

Tabuľka 4: Výsledné množstvá  $O_3$  na začiatku merania a po jeho ukončení pre rôzny čas  $t$

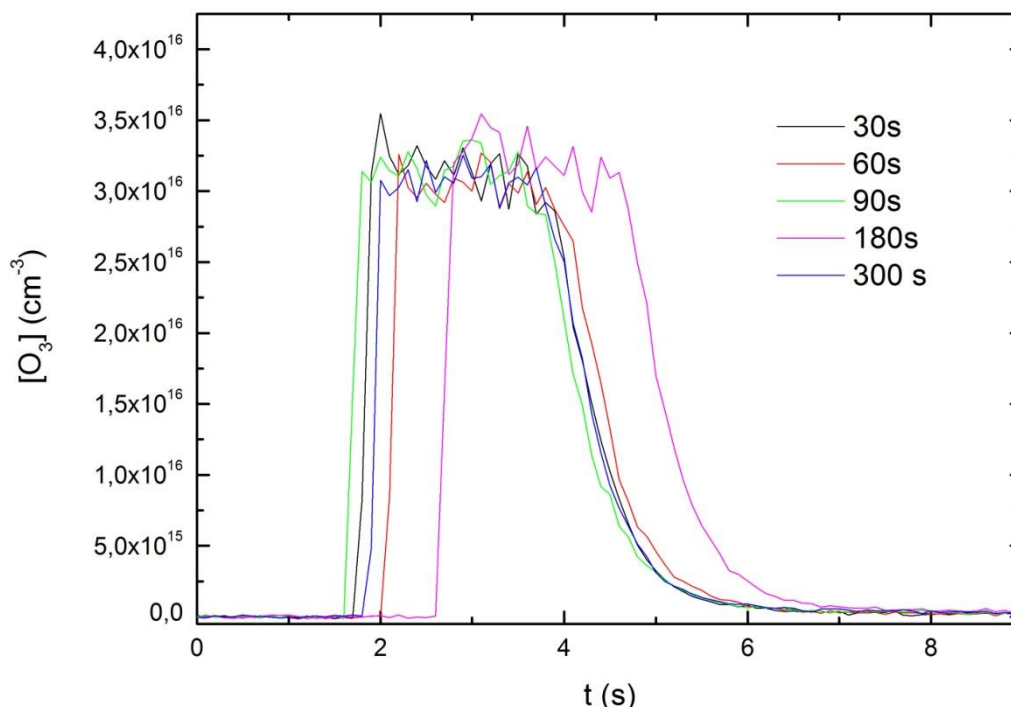
čas (s)	$O_3$ na začiatku		$O_3$ na konci		$\Delta O_3$	
	(molekúl)	(kmol)	(molekúl)	(kmol)	(molekúl)	(kmol)
30	$5,6191 \cdot 10^{19}$	$9,3308 \cdot 10^{-8}$	$1,8951 \cdot 10^{18}$	$3,1469 \cdot 10^{-9}$	$5,4296 \cdot 10^{19}$	$9,0161 \cdot 10^{-8}$
60	$2,8166 \cdot 10^{19}$	$4,6770 \cdot 10^{-8}$	$1,7221 \cdot 10^{18}$	$2,8596 \cdot 10^{-9}$	$2,6443 \cdot 10^{19}$	$4,3910 \cdot 10^{-8}$
90	$3,4727 \cdot 10^{19}$	$5,7665 \cdot 10^{-8}$	$1,9180 \cdot 10^{18}$	$3,1849 \cdot 10^{-9}$	$3,2809 \cdot 10^{19}$	$5,4481 \cdot 10^{-8}$
180	$4,3603 \cdot 10^{19}$	$7,2405 \cdot 10^{-8}$	$1,8856 \cdot 10^{18}$	$3,1311 \cdot 10^{-9}$	$4,1718 \cdot 10^{19}$	$6,9274 \cdot 10^{-8}$
300	$2,5191 \cdot 10^{19}$	$4,1831 \cdot 10^{-8}$	$1,7821 \cdot 10^{18}$	$2,9592 \cdot 10^{-9}$	$2,3409 \cdot 10^{19}$	$3,8872 \cdot 10^{-8}$

Z výsledkov merania vyplýva, že v uzavretom ozonizátore po vypnutí výboja dochádza k poklesu množstva molekúl  $O_3$  v dôsledku jeho interakcie s prítomnými časticami. Niektoré z možných reakcií znázorňujú nasledujúce rovnice [35]:



Okrem toho môžu molekuly ozónu interagovať i navzájom alebo s kyslíkom adsorbovaným na povrchu elektród.

Výsledky experimentu naznačujú, že v uzavretom ozonizátore nezávisle na počiatocnom množstve molekúl  $O_3$  dochádza procesmi vedúcimi k vzniku a deštrukcii ozónu k vytvoreniu rovnováhy. Koncentrácia ozónu po ukončení meraní ostáva takmer konštantná a v závislosti na dobe  $t$  sa prakticky nemení (viz. *Obrázok 24*).

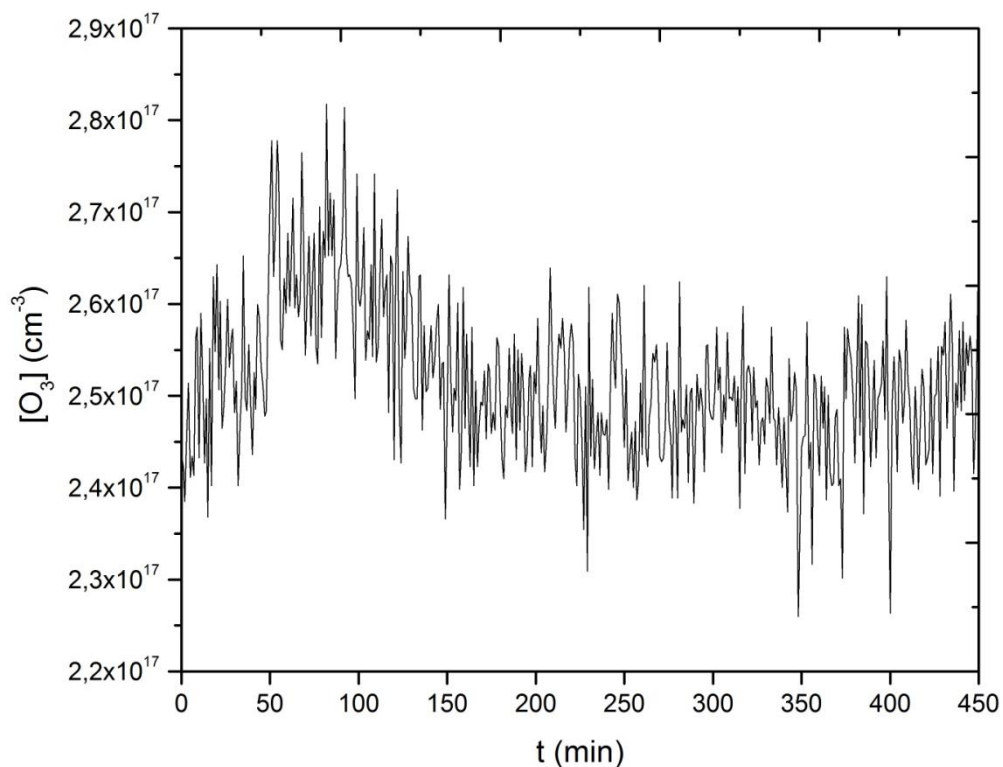


*Obrázok 24: Výsledky merania zániku ozónu pre rôzny čas zotrvania ozónu vo vypnutom ozonizátore*

### 4.3 Vplyv dlhodobej prevádzky ozonizátora na koncentráciu ozónu

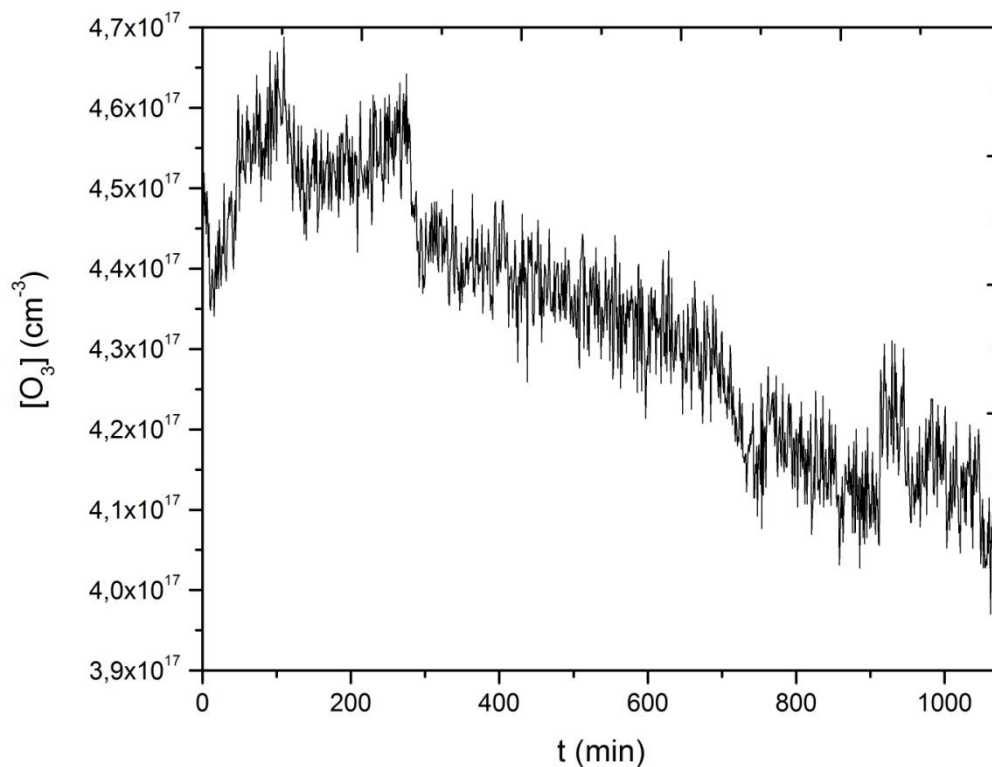
Pozorované bolo množstvo ozónu generovaného v DBD za použitia čistého kyslíka ako prívodového plynu pri dlhodobom kontinuálnom chode ozónového generátora. Výsledky merania pri 7,5 a 18 hodinovom pracovnom zaťažení ozonizátora znázorňuje *Obrázok 25* a *Obrázok 26*.

Pri 7,5 hodinovom meraní po zapnutí výboja koncentrácia ozónu postupne stúpala až do dosiahnutia svojho maxima v 82 minúte. Následne došlo k miernemu poklesu koncentrácie na hodnoty približne odpovedajúce množstvu ozónu na začiatku experimentu. Až do ukončenia merania v 450 minúte ostala koncentrácia vzniknutého ozónu približne konštantná.



Obrázok 25: Závislosť koncentrácie generovaného ozónu na čase ( $t = 450$  min)

Pri 18 hodinovom meraní po zapnutí výboja koncentrácia ozónu opäť stúpala až do 110 minúty, kedy dosiahla svoju maximálnu hodnotu. S pribúdajúcim časom bol zaznamenaný výrazný pokles množstva generovaného ozónu, ktorý pretrval až do konca merania.



Obrázok 26: Závislosť koncentrácie generovaného ozónu na čase ( $t = 1\ 080$  min)

Množstvá molekúl generovaného O<sub>3</sub> pre začiatok, maximum a koniec oboch meraní zaznamenáva *Tabuľka 5*. Pri experimente trvajúcom 7,5 hodiny činí rozdiel medzi maximálnym a konečným počtom molekúl 4,58 %. Pri 18 hodinovom meraní došlo k poklesu až o 10,73 %. S narastajúcim časovým zaťaženým ozonizátoru teda dochádza k výraznejšiemu úbytku množstva O<sub>3</sub> pri generácii v čistom kyslíku.

*Tabuľka 5: Výsledné hodnoty množstva O<sub>3</sub> pre reakčný čas 450 a 1080 min*

reakčný čas	množstvo O <sub>3</sub> (molekúl)				%
	začiatok	maximum	koniec	$\Delta_{\text{max} - \text{koniec}}$	
450 min	$5,69889 \cdot 10^{18}$	$6,16233 \cdot 10^{18}$	$5,88026 \cdot 10^{18}$	$2,82070 \cdot 10^{17}$	4,58
1080 min	$1,04032 \cdot 10^{18}$	$1,07945 \cdot 10^{18}$	$9,63592 \cdot 10^{17}$	$1,15858 \cdot 10^{17}$	10,73

Hoci mechanizmus tohto javu nie je dokonale preštudovaný, je pravdepodobné, že hlavnou príčinou tohto fenoménu sú určité reakcie v plynnej fáze alebo reakcie na povrchu elektródy daného ozonizátora, spôsobené zmenami na jeho povrchu.

#### 4.4 Povrchové procesy prebiehajúce na elektróde z SiO<sub>2</sub>

Z časových dôvodov boli povrchové deje pre iné materiály, konkrétne SiO<sub>2</sub>, spracované len teoreticky. Experimentálne štúdie a ich najvýznamnejšie závery sú zhrnuté v nasledujúcich odsekoch.

Väčšina experimentov skúma rekombinačné deje na elektródach pomocou sledovania straty atómov O na povrchu stien už počas pôsobenia výboja. Bolo dokázané, že s narastajúcim tlakom dochádza k rekombinácii predovšetkým fyzisorpčne viazaných atómov i molekúl kyslíka za vzniku molekúl O<sub>2</sub> a O<sub>3</sub>. Povrch elektród v reakcii zohráva úlohu tretej častice. Ďalším významným zistením je, že účinnosť produkcie je silno závislá i na prítomnosti hydroxylových skupín a adsorbovanej vody na stene ozonizátora [36].

Pôsobením plazmy dochádza k nahrádzaniu atómov materiálu za atómy alebo ióny plynnej fáze. Povrch je teda neustále reštrukturalizovaný a modifikovaný. Aplikácia N<sub>2</sub> plazmy vedie k nitridácii SiO<sub>2</sub> povrchu poháňanej iónovým atakom. Atómy dusíka nahrádzujú atómy kyslíka na povrchu, čo vedie k vzniku vrstvy SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Túto vrstvu je však možno odstrániť pôsobením O<sub>2</sub> alebo Ar plazmy. Už pridaním 0,1 % O<sub>2</sub> do N<sub>2</sub> plazmy sa zníži množstvo pripútaných atómov N desaťnásobne. Rovnako i pôsobením O<sub>2</sub> plazmy dochádza k nahrádzaniu atómov O vrchnej vrstvy materiálu za atómy a ióny v plynnej fáze. Ale pretože SiO<sub>2</sub> už atómy kyslíka obsahuje, tak pri ich nahrádzaní za plynné atómy kyslíka nedochádza k zmene jeho chemickej podstaty [28].

## 5 ZÁVER

Cieľom práce bolo pozorovanie vplyvu adsorbovaných plynov na povrchu elektród na generáciu ozónu za použitia rôznych pracovných plynov. Experimentálne bol sledovaný vznik i zánik ozónu v uzavretom ozonizátore bez výboja, a taktiež vplyv dlhodobej prevádzky ozonizátora na účinnosť ozónovej generácie. Ozón bol produkovaný v ozónovom generátore vyrobenom z nerezovej ocele a dielektrika korundovej keramiky.

Prvou sériou experimentov bolo potvrdené, že ozón vzniká reakciami v uzavretom ozonizátore i bez prítomnosti výboja. Rýchlosť tvorby ozónu reakciami na stenách je veľmi vysoká a pozorované množstvá  $O_3$  sú výsledkom dynamickej rovnováhy procesov prebiehajúcich v uzavretom ozonizátore.

Použitím argónu ako plynu potrebného na vyfúknutie ozónu z reakčného systému pri generácii v čistom kyslíku boli detailnejšie pozorované adsorpčné deje vedúce k vzniku ozónu na stenách elektród. Meraním bez 1 minútovej ventilácie kyslíkom bolo dokázané, ozón vzniká v uzavretom ozonizátore bez výboja rekombináciou plynných molekúl kyslíka s adsorbovanými atómami kyslíka, ale i reakciou medzi adsorbovanými atómami a molekulami kyslíka na povrchu elektród. To znamená, že sa v prevedených experimentoch uplatňuje Eley-Ridealov i Landmuir-Hinshelwoodov mechanizmus adsorpcie. Študovaný bol aj pokles počtu vzniknutých molekúl  $O_3$  v dôsledku aplikácie nižšieho napätia zdroja. Znížením napätia zdroja sa znížila i rýchlosťou disociácie molekúl  $O_2$  a kleslo tak množstvo atómov O adsorbovaných na stene elektród schopných podliehať povrchovým procesom.

Ďalší experiment pozoroval vznik ozónu pri použití pracovných plynov 95 % kyslíka a 5 % dusíka. V uzavretom systéme vzniklo menej ozónu ako pri meraniach s čistým kyslíkom. Atómy dusíka sa adsorbovali na povrch elektród a obsadili tak niektoré aktívne miesta, čo viedlo k zníženiu pravdepodobnosti povrchovej rekombinácie kyslíka. Za účelom maximálnej produkcie ozónu teda nie je vhodné použiť na generáciu pracovný plyn obsahujúci dusík.

Druhá séria experimentov sledovala zánik ozónu v uzavretom ozonizátore bez výboja. Koncentrácia ozónu po ukončení meraní ostávala takmer konštantná a v závislosti na reakčnom čase sa prakticky nemenila. Výsledky experimentu naznačujú, že v uzavretom ozonizátore nezávisle na počiatočnom množstve molekúl  $O_3$  dochádza procesmi vedúcimi k vzniku a deštrukcii ozónu k vytvoreniu rovnováhy.

Posledné meranie študovalo vplyv dlhodobej prevádzky ozonizátora na účinnosť ozónovej generácie. Po zapnutí výboja koncentrácia ozónu stúpala až do dosiahnutia svojho maxima, po ktorom nasledoval postupný pokles. Dlhšie pracovné zaťaženie ozonizátora viedlo k väčšiemu poklesu množstva vyprodukovaných molekúl  $O_3$ .

Všetky nadobudnuté poznatky sú dôležitým krokom k objasneniu povrchových procesov prebiehajúcich v ozonizátore. Taktiež majú významný vplyv na účinnosť ozónovej generácie, a je preto perspektívne sa ich skúmaniu venovať aj naďalej.

Získané výsledky experimentov boli použité v príspevku na medzinárodnú konferenciu HAKONE XV, ktorá sa uskutoční 11.–16. 9. 2016 v Brne. Konferenčný príspevok je uvedený v prílohe.

## 6 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] BATAKLIEV, T., V. GEORGIEV, M. ANACHKOV a S. RAKOVSKY. Ozone decomposition. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014, 7(2). DOI: 10.2478/intox-2014-0008. ISSN 1337-9569.
- [2] KRAITR, Milan a Václav RICHTER. Příprava a využití ozonu ve školních podmínkách. In: *Chemie XXI: Sborník pedagogické fakulty v Plzni*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2006, s. 47-61.
- [3] MAJEWSKI, J. Methods for measuring ozone concentration in ozone-treated water. *Electrical Review*. 2012, (88): 253-255. ISSN 2449-9544. Dostupné z: <http://pe.org.pl/articles/2012/9b/61.pdf>
- [4] KIM, Jin-Gab, Ahmed E. YOUSEF a Mohammed A. KHADRE. *Advances in food and nutrition research: Ozone and its current and future application in the food industry*. San Diego, Calif: Academic Press, 2003. ISBN 01-201-6445-0.
- [5] 2004/EPRI/*Global Ozone Handbook: Agriculture and Food Industries*; Global Energy Partners, LLC, Lafayette, CA, 2004, 1282-2-04
- [6] SMILANICK, Joseph L. *Use of ozone in storage and packing facilities* [online]. 2003 [cit. 2016-01-18]. Dostupné z: <http://postharvest.tfrec.wsu.edu/pc2003h.pdf>
- [7] HEIM, C. a K. GLAS. Ozone I: Characteristics/ Generation/ Possible Applications. *BrewingScience*[online]. 2011, (64) [cit. 2015-11-02]. Dostupné z: [https://secure.hanscarl.com/media/pdf/2011/02/BrewingScience\\_heim\\_0211.pdf](https://secure.hanscarl.com/media/pdf/2011/02/BrewingScience_heim_0211.pdf)
- [8] EKTA, J. S a E. M. ELVIS. Ozone therapy: A clinical review. *Journal of Natural Science, Biology and Medicine* [online]. 2011, (2), 66-70 [cit. 2016-01-22]. ISSN 0976-9668. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3312702/>
- [9] XU, Xueji. Dielectric barrier discharge — properties and applications. *Thin Solid Films* [online]. 2001, 390(1-2), 237-242 [cit. 2016-01-27]. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001009567>
- [10] WAGNER, H.-E., R. BRANDENBURG, K.V. KOZLOV, A. SONNENFELD, P. MICHEL a J.F. BEHNKE. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum* [online]. 2003, 71(3), 417-436 [cit. 2016-01-27]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X02007650>
- [11] M. HORVÁTH, M, J L. BILITZKY AND J. HÜTTNER a L BILITZKY. *Ozone*. Budapest: Akad. Kiadó, 1985, 350 s. ISBN 96-305-3358-8.
- [12] LANGLAIS, Bruno, David A RECKHOW a Deborah R BRINK. *Ozone in water treatment: application and engineering : cooperative research report*. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, c1991, xvii, 569 p. ISBN 08-737-1474-1.
- [13] TJAHJANTO, R.T, D. GALUH R. a S. WARDHANI. Ozone Determination: A Comparison of Quantitative Analysis Methods. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2012, (1), 18-25. ISSN 2302-4690.
- [14] Výukový materiál PŘF, MU, Praktikum z fyziky plazmatu. *Studium generace ozónu*. Dostupné 6. 2. 2016 z <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8720/um/>.
- [15] *Ozone and other photochemical oxidants*. Washington: National Academy of Sciences, 1977, vii, 719 p. ISBN 03-090-2531-1.

- [16] Indigo dye. *Wikipédia* [online]. 4.1.2016 [cit. 2016-02-03]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo\\_dye](https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo_dye)
- [17] JODPIMAI, S., S. BOONDUANG a P. LIMSUWAN. Inline ozone concentration measurement by a visible absorption method at wavelength 605nm. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, 222: 8-14. DOI: 10.1016/j.snb.2015.08.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515302069>
- [18] MIKEL, D., F. MCELROY a M. NEES. *Determination of ozone by ultraviolet analysis* [online]. 1997, 1-47 [cit. 2016-02-04]. Dostupné z: <http://mattson.creighton.edu/Ozone/OzoneEPAMethod.pdf>
- [19] GUICHERIT, R. Ozone analysis by chemiluminescence measurement. *Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie* [online]. 1971, 256(3): 177-182 [cit. 2015-11-01]. ISSN 0016-1152. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00534087>
- [20] Ozone compatible materials. *Ozone solutions* [online]. 2015 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-compatible-materials>
- [21] NORTON, J. F. Action of ozone on rubber. *The Rubber age*. New York, 1940, (47), 87-90.
- [22] LAURENCE W. MCKEEN. *The effect of UV light and weather on plastics and elastomers*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2013. ISBN 978-145-5730-056.
- [23] LAKE, G.J. a P.G. MENTE. Mechanisms of antiozonant protection of elastomers. *Polymer Degradation and Stability*. 1995, 49(1): 193-203. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391095000703>
- [24] BRANDEJS, J. *Výzkum a vývoj strojního zařízení pro ozónovou degradaci pneumatik*. Brno: VUTIUM, 2011. ISBN 978-80-214-4328-0.
- [25] EDITED BY C.H. BAMFORD AND C.F.H. TIPPER. *Degradation of polymers: Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co, 1975. ISBN 978-008-0868-080.
- [26] Glass vs. Ceramic: What's Better for Ozone Generators? Promolife [online]. 2015 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: <http://www.promolife.com/learning-center/glass-vs-ceramic-whats-better-for-ozone-generators/>
- [27] SUCHEA, M., N. KATSARAKIS, S. CHRISTOULAKIS, M. KATHARAKIS, T. KITSOPOULOS a G. KIRIAKIDIS. Metal oxide thin films as sensing layers for ozone detection. *Analytica Chimica Acta*[online]. 2006, 573-574, 9-13 [cit. 2016-02-13]. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.057. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267006008828>
- [28] MARINOV, D. Reactive adsorption of molecules and radicals on surfaces under plasma exposure. France, 2012. PhD Thesis. Ecole Polytechnique X.
- [29] HORVATH, G., J. D. SKALNY, J. ORSZAGH, R. VLADOIU a N. J. MASON. Influence of the Outer Electrode Material on Ozone Generation in Corona Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2010, 30(1): 43-53. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11090-009-9208-9>
- [30] YANALLAH, K., S. HADJ ZIANE a A. BELASRI. Ozone decomposition on walls. *Plasma Devices and Operations*. 2006, 14(3): 215-222. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10519990600798404>

- [31] HORVATH, G., J.D. SKALNÝ, J. ORSZAGH, S. MATEJČÍK a N.J. MASON. UV-study of Ozone Decomposition on Metal Surfaces. *In: WDS: Annual conference of doctoral students*. Praha: Matfyzpress, 2007, s. 129-133. ISBN 978-80-7378-024-1. Dostupné z: [http://www.researchgate.net/publication/268378612\\_UV-study\\_of\\_Ozone\\_Decomposition\\_on\\_Metal\\_Surfaces](http://www.researchgate.net/publication/268378612_UV-study_of_Ozone_Decomposition_on_Metal_Surfaces)
- [32] SUNG, Ta-Lun, Shinriki TEII, Chung-Ming LIU, Ruey-Chang HSIAO, Pao-Chi CHEN, et al. Surface Catalytic Effect of Electrode Materials on Ozone Dissociation in a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Ozonizer. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012, 40(10): 2751-2755. ISSN 0093-3813. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6293908>
- [33] MURAYAMA, K., N. MATSUMURA, M. TAGUCHI, Y. KATOH, K. TERANISHI, S. SUZUKI a H. ITOH. Experimental investigations of the ozone zero phenomenon. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2009, 47(2). DOI: 10.1051/epjap/2009075. Dostupné z: <http://www.epjap.org/10.1051/epjap/2009075>
- [34] Podľa ústneho zdelenia prof. RNDr. Davida Trunca, CSc. (Prírodovedecká fakulta, Kotlářská 267/2, Veverí, Brno) dňa 15. 1. 2016
- [35] MARINOV, D., V. GUERRA a O. GUAITELLA. Ozone kinetics in low-pressure discharges: vibrationally excited ozone and molecules formation on surfaces. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2013, 22(5), 1-15 [cit. 2016-05-04]. DOI: 10.1088/0963-0252/22/5/055018. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0963-0252/22/i=5/a=055018?key=crossref.27e36dba126ee5b38d4e62d35ae95ceb>
- [36] LOPAEV, D. V., E. M. MALYKHIN a S. M. ZYRYANOV. Surface recombination of oxygen atoms in O<sub>2</sub> plasma at increased pressure: I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2011, 44(1), 1-13 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1088/0022-3727/44/1/015201. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=1/a=015201?key=crossref.65081fc93e92411ec50182a8ff28cb87>



## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

UV	ultrafialová oblasť spektra
VIS-NIR	oblasť viditeľného a blízkeho infračerveného spektra
SARS	Severe Acute Respiratory Syndrome – syndróm akútneho respiračného zlyhania
AIDS	Acquired Immune Deficiency Syndrome – syndróm získaného zlyhania imunity
pH	potential of hydrogen – potenciál vodíku
$\sigma$	absorpčný účinný prierez
$k$	absorpčný koeficient
$I$	intenzita preniknutého žiarenia
$I_0$	intenzita dopadajúceho žiarenia
$N$	počet absorbujúcich častíc
$N_0$	Loschmidtovo číslo
ABS	Akrylonitrilbutadiénstyren
ECTFE	Polychlórtrifluóretylén
PDPE	Polydichlórdifluóretylén
PTFE	Polytetrafluóretylén
PVDF	Polyvinylidénfluorid
PVC	Polyvinylchlorid
PE	Polyetylén

## 8 ZOZNAM PRÍLOH

- [1] TRUNEC, D., V. MAZÁNKOVÁ, J. MIERNA, I. MANDUCHOVÁ, F. KRČMA. Study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> reactions with electrode surface in ozonizer. *15th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium*. Brno, 2016, s. 1-4.

# STUDY OF O<sub>2</sub> AND O<sub>3</sub> REACTIONS WITH ELECTRODE SURFACE IN OZONIZER

David Trunec<sup>1</sup>, Věra Mazánková<sup>2</sup>, Jana Mierna<sup>2</sup>, Ivana Manduchová<sup>2</sup>, František Krčma<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Department of Physical Electronics, Masaryk University, Kotlářská 2, Brno, Czech Republic*  
<sup>2</sup>*Institute of Physical and Applied Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118,  
Brno, Czech Republic*

E-mail: trunec@physics.muni.cz

In this contribution the study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> reactions with electrode surface in an ozonizer is presented. The electrode surfaces in ozonizer were treated in the discharge with pure (99.9999%) oxygen for long time. Then the discharge was switched off and pure oxygen or oxygen with ozone reacted with treated electrodes for different time periods. Then the ozone concentration at the ozonizer output was measured by the absorption spectroscopy. It was found that the molecular oxygen reacts oxygen atoms adsorbed on electrode surfaces producing ozone. On the other hand the ozone concentration in switched off ozonizer stays constant for long time.

## 1 Introduction

The plasma surface interactions are of considerable importance for a wealth of discharge phenomena. The surface oxidation on Pyrex of NO into NO<sub>2</sub> by adsorbed O atoms was studied by Guaitella et al. [1]. The surface recombination of oxygen atoms in O<sub>2</sub> plasma was studied by Lopaev et al. [2]. It has been also observed that the ozone concentration in high purity (99.99995%) oxygen-fed ozonizers decreases from the initial level to almost zero during several hours. This phenomenon is known as Ozone Zero Phenomenon [3]. This phenomenon is probably caused by surface processes at ozonizer electrodes. Explanation of this phenomenon can bring deeper insight into surface processes in ozonizer and it is also important for the models of ozone production in dielectric barrier discharges. Marinov et al. [4] also directly observed ozone formation on SiO<sub>2</sub> surfaces in oxygen discharges.

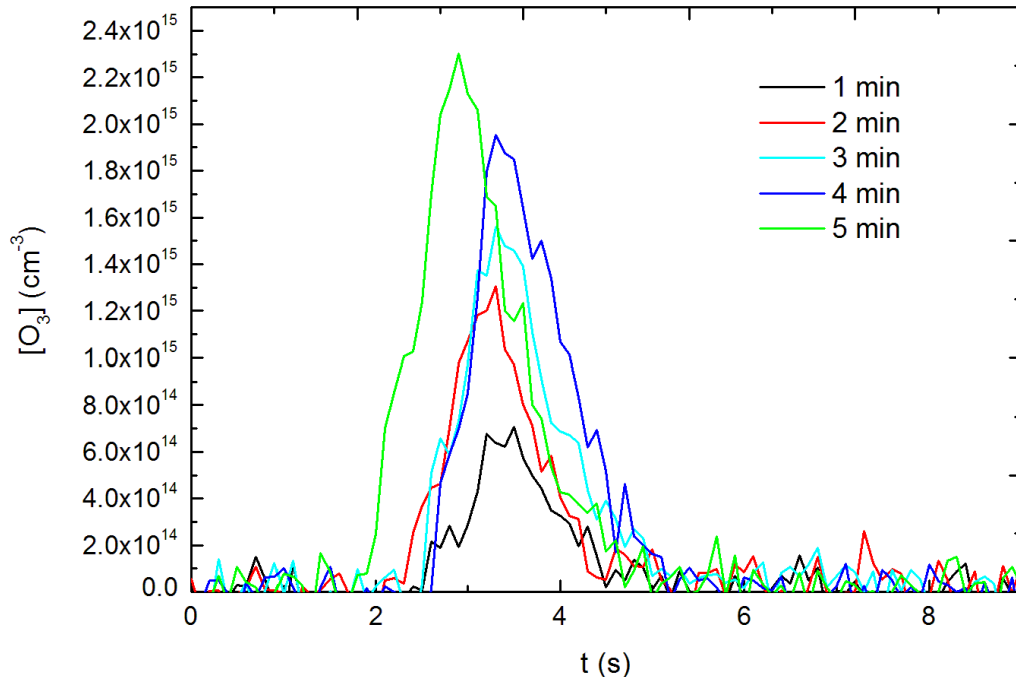
## 2 Experimental

A cylindrical ozonizer was used in this study. Outer electrode was made of stainless steel and it was maintained at earth potential. The internal diameter of the outer electrode was 24 mm. The outer electrode was covered by alumina dielectric, which was 2.85 mm thick. The inner cylinder is a high-voltage electrode and it was made of stainless steel. The external diameter of the inner electrode was 17 mm. The discharge gap was 0.65 mm. The length of the ozonizer was 240 mm. The water flowed through outer electrode, the water temperature was controlled to be constant during the experiments. Extremely high-grade oxygen of 99.9999% was led into the ozonizer through the mass flow controller, the oxygen flow was set to 2 l/min. The ozone produced in the ozonizer was led to absorption cell, where the ozone concentration was measured using absorption spectroscopy.

## 3 Results and Discussion

In the first set of experiments the discharge in pure oxygen in ozonizer was burning for 5 min, then the discharge was switched off and the ozonizer was flowed by argon for 3 min. After this the ozonizer was flowed by oxygen for 1 min and then the ozonizer filled by oxygen was

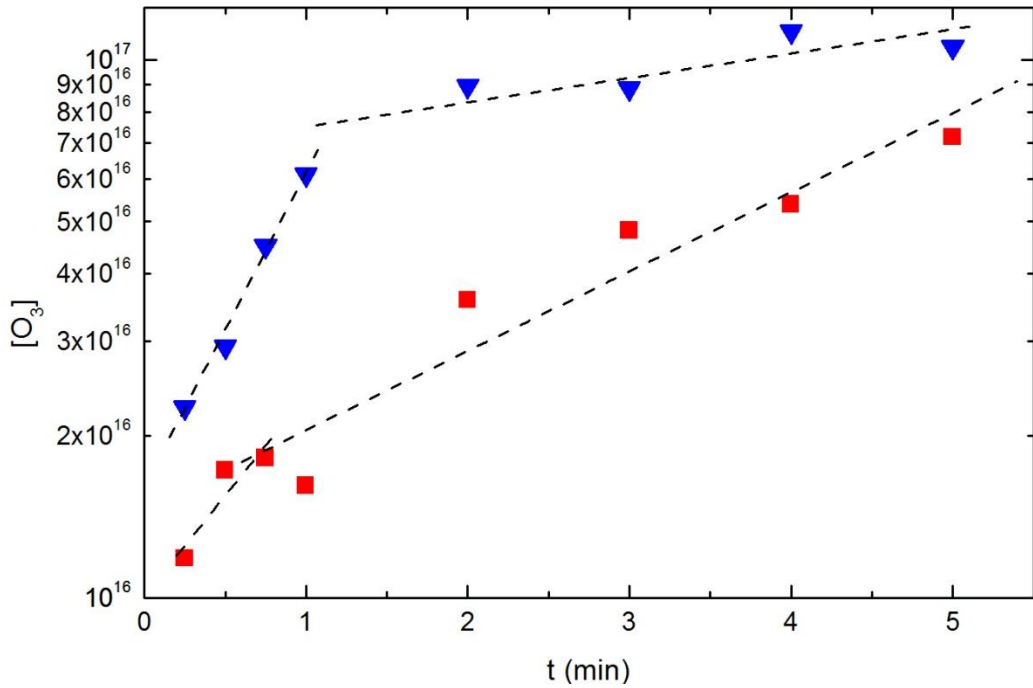
closed at the input and at the output by the valves for the time  $t$ . After the elapse of time  $t$  the oxygen flow through ozonizer was restored and the concentration of produced ozone flowing through absorption cell was measured. The measured ozone concentrations are shown for different time  $t$  in Fig. 1. The ozone amounts calculated from these time dependences are shown in Fig. 2. The amount of produced ozone increases with time  $t$ , at short times the amount of ozone increases quickly, at times longer than 2 min the amount of ozone increases slowly.



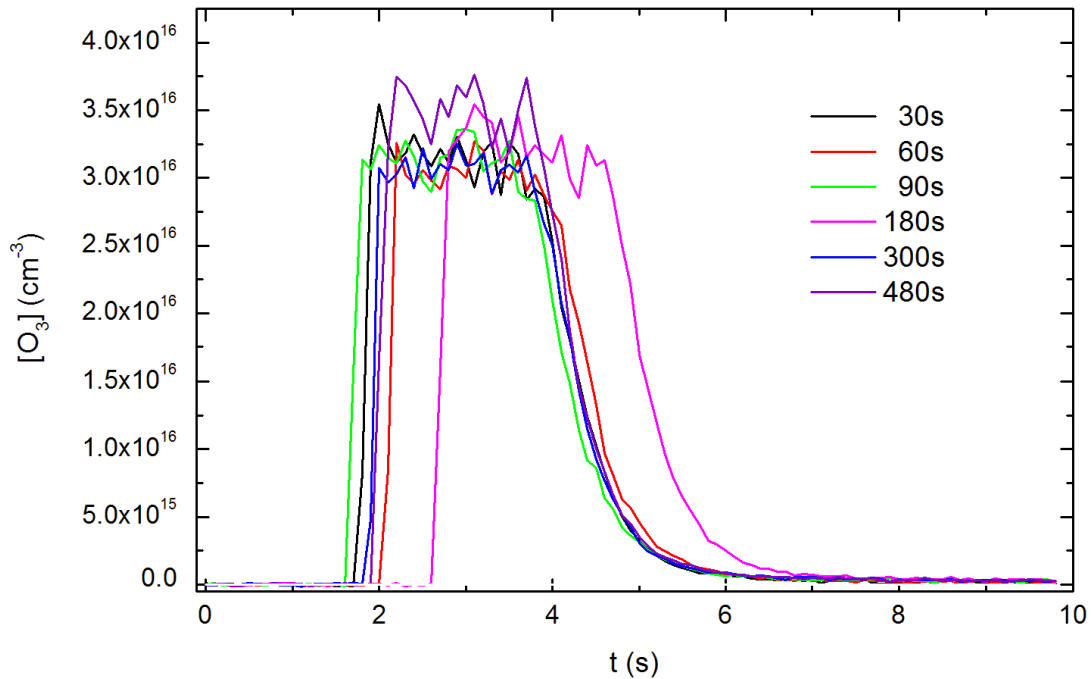
**Fig. 1:** The time dependences of ozone concentration in absorption cell for different reaction time  $t$ .

In the second set of experiments the discharge in pure oxygen in ozonizer was burning again for 5 min, then the ozonizer filled by oxygen with ozone was closed at the input and at the output by the valves simultaneously with switching of the discharge. After the elapse of time  $t$  the oxygen flow through ozonizer was restored and the concentration of ozone flowing through absorption cell was measured. The measured concentrations of ozone are shown in Fig. 3. It can be seen from this figure that ozone concentration in the ozonizer does not decrease with time.

In the third set of experiments the experiments of the first set were repeated with the mixture of 95% oxygen and 5% of nitrogen. The discharge in this mixture in ozonizer was burning for 5 min. Then the discharge was switched off, the ozonizer was flowed by oxygen for 1 min and then the ozonizer filled by oxygen was closed at the input and at the output by the valves for the time  $t$ . The results of these experiments are shown again in Fig. 2. The dependence of created ozone amount versus reaction time shows again two slopes – steeper one at short times  $t$  and gradual one at longer times. Surprisingly amounts of created ozone are higher than the ozone amounts in the case of pure oxygen discharge.



**Fig. 2:** The dependence of ozone amount on reaction time  $t$ . Squares – pure oxygen, triangles – mixture of 95% oxygen and 5% nitrogen.



**Fig. 3:** The time dependence of ozone concentration in absorption cell at second set of experiments.

#### 4 Conclusion

The experiments proved the creation of ozone on electrode surfaces which were treated in oxygen or oxygen/nitrogen DBD discharge. The measured time dependence of produced amount of ozone has two slopes, steeper one at shorter times and gradual one at longer times. This suggests that there is also a process in which the ozone is destroyed or the number of active sites with absorbed oxygen atoms on electrode surface decreases significantly.

## 5 Acknowledgement

This research has been supported by the Czech Science Foundation under contract GA13-24635S, by the project CZ.1.05/2.1.00/03.0086 funded by European Regional Development Fund, by project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of Czech Republic and by the Technology Agency of the Czech Republic under contract TA03010098.

## References

1. O. Guaitella, M. Hübner, S. Welzel, D. Marinov, J. Röpcke and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19, 045026 (2010)
2. D. V. Lopaev, E. M. Malykhin and S. M. Zyryanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 015202 (2011)
3. M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh, in *HAKONE XII Proceedings*, 2009, p. 291
4. D. Marinov, O. Guaitella, J. P. Booth and A. Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 032001 (2013)