

IÜ ENJE IN DEZINFEKCIJA ODPADNIH VOD Z VODIKOVIM PEROKSIDOM IN PEROKSIOCETNO KISLINO

*mag. Ivan Grar
DITP, nov. 2013*

VODIKOV PEROKSID (H₂O₂)

PEROKSIOCETNA KISLINA
PAA - (CH₃COOOH)

OKSIDATIVNI KEMIKALIJI,

*katerih razgradni produkti ne
obremenjujejo okolja*



KVALITETE H_2O_2 IN PAA v Belinki Perkemiji

H_2O_2	PAA
Tehnični	Persan-S15
Tehnični destilirani	Persan-S5
Destilirani	
Pro analysi	
Belox (biocid)	



MOBNE UPORABE H₂O₂ IN PAA

- ekologija: odpadne vode (cianidi, sulfidi, NOx, organskih klorovih spojin, formaldehydi, fenoli, razbarvanje barvil, znižanje KPK,...), trdni odpadki (dezinfekcija), odpadni plini (odprava vonja), pitne vode (dezinfekcija), vnos kisika v biološke ČN, redukcija nitastih bakterij v BČN in dezinfekcija – terciarno čiščenje odpadnih vod
- dezinfekcija: živilska industrija, medicina, papirna industrija, pralnice perila
- beljenje vlaknin: (bombaž in celuloza) za tekstil in papir
- kemičke sinteze: Na-perborat, peroksiacetna kislina, organski peroksidi
- elektro in kovinska industrija: jedkanje tiskanih vezij, obdelava površin
- kozmetika: beljenje las
- čistila z dezinfekcijskim učinkom
- za analitske in laboratorijske potrebe



MEJNE VREDNOSTI ZA MIKROBIOLOŠKE PARAMETRE Ur.list, ýt. 105/2010

Preglednica 3: Mejne vrednosti za mikrobiološke parametre Ur. List. út 105/2010

Parameter	Enota	Mejna vrednost emisije	
		vodotoki	morje
<i>Intestinalni enterokoki</i>	ütevilo v 100 ml	400	200
<i>Escherichia coli</i>	ütevilo v 100 ml	1000	500

Preglednica 3: Mejne vrednosti za mikrobiološke parametre Ur. List. út 45/2007

Parameter	Enota	Mejna vrednost emisije	
		vodotoki	morje
<i>Skupne koliformne bakterije</i>	ütevilo v 100 ml	10.000	2.000
<i>Koliformne bakterije fekalnega izvora</i>	ütevilo v 100 ml	2.000	500
<i>Streptokoki fekalnega izvora</i>	ütevilo v 100 ml	400	200



DEZINFEKCIJA S H_2O_2 (Belox) in/ali PAA (Persan-S)

- Prebitno blato
- Povratno blato
- Plavajoče blato
- Dodatni vnos kisika
- Odpadne vode pred izpustom (občutljiva območja – kopalne vode, kraški svet)



Prebitno blato:

- „ Dodatek H_2O_2 omogoči med suzenjem prebitnega blata (mulja), da se voda iz flokul izloži in hitreje izloži.
- „ Zaradi tega je mogočno izboljzati zgozdenjanje mulja z mehanskim izloženjem vode.
- „ Je bolj učinkovita kombinacija H_2O_2 /blezov (II) sulfat kot alternativa za običajne flokulante.



Povratno blato:

- “ Slabo sedimentiranje in napihnjenost blata je posledica prekomerne rasti nitastih bakterij, ki jih H_2O_2 selektivno uni i pri tem pa ne pride do blokade oelenih bakterij.
 - Kontinuirno doziranje 100 . 200 ppm 35% H_2O_2 , (0,1 - 0,2 l/m³); 6 . 8 dni. Rezultati niso vidni takoj. *Slaba stran kontinuirnega doziranja je lajša adaptacija mikroorganizmov zaradi delovanja katalaz.*
 - ~~Y~~ok doziranje 100 . 200 ppm 35% H_2O_2 , (0,1 - 0,2 l/m³); 3 . 5 dni. Doziranje se izvaja v 3. urnih ali 6. urnih razmikih.
 - Za bolj obremenjene sisteme je potrebno mo nejze zok doziranje in sicer: 200 ppm H_2O_2 , (kot 100 %)
- “ Prvi rezultati redukcije nitastih bakterij so običajno vidni 0e drugi ali tretji dan. Kasneje je opaziti tudi zmanjzan volumen blata.



Plavajo e blato:

- “ Plavajo e blato se lahko pojavi v bistrilnih bazenih, ko se zaradi pomanjkanja kisika kot vir kisika pritegne razpoložljivi nitrat. Tvori se ekvivalentna količina plinastega duzika, ki se v mezanici vode in mulja dviga in nosi flokule mulja na gladino.
- “ Z dodatkom H_2O_2 se pokriva deficit kisika. V bistrilni bazen se dozira točno toliko H_2O_2 , da je zagotovljen majhen, a stalen prebitek kisika.
- “ V primeru dodajanja H_2O_2 pa je običajno vidno izboljzjanje tudi v bistrilnih bazenih.



Dodatni vnos kisika:

- “ Zaradi pomanjkanja kisika se lahko motnje v obratovanju zelo pove ajo. H_2O_2 je v takznam primeru, do katerega esto pride le za kratek as, v asu pove ane obremenitve . %picah+, moono sredstvo za dovod dodatnega kisika.
- “ V kontaktu z bakterijskimi encimi H_2O_2 stalno razpada in sproz a kisik, ki ga mikroorganizmi takoj porabijo. Doziranje H_2O_2 lahko poteka enostavno z merjenjem vsebnosti raztopljenega kisika v odpadni vodi oziroma v o0ivljenem mulju.
- “ Do pozkodb mikrofore, ki bi jih lahko pri akovali zaradi previsokih koncentracij H_2O_2 , ne pride toliko asa, dokler ostaja koncentracija kisika pod mejo nasi enja.
Dodatek H_2O_2 strukturo flokul mulja tako spremeni, da se sedimentacija v bistrilnih sistemih mo no pove a.

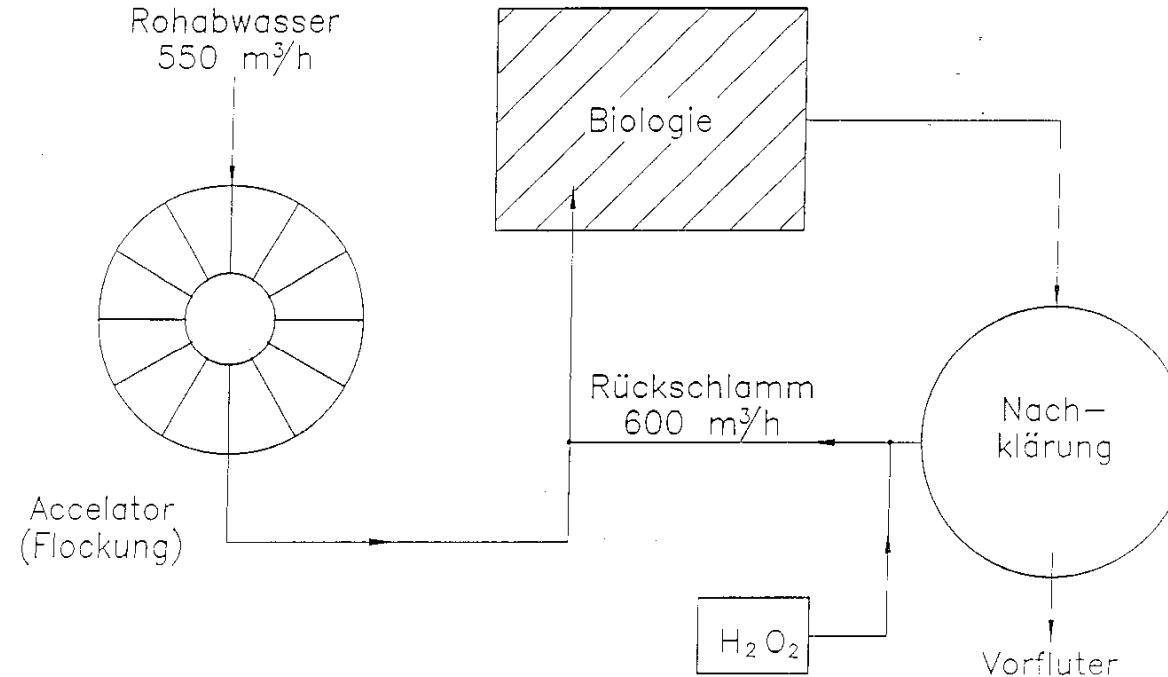


DEZINFEKCIJA S PAA Ś Persan-S15

- „ Povratno blato (dodatki PAA so manjzi in asovno krajzi glede na dodatke H₂O₂)
 - Ÿok doziranje je najprej mo0no 0e v prvi aeracijski bazen; H₂O₂ 50 mg/l, 2 uri
 - Nato doziranje v povratno blato;
 - 50 . 250 mg/l (50% H₂O₂), 4 ure
 - Nadaljno doziranje se lahko izvede s 75 mg/l PAA (**Persan-S15**), 4 - 6 ur/dan, teden dni.
 - Samostojni dodatki PAA; običajno med 20 in 200 mg/l. V zelo obremenjenih sistemih ni zaznati preostanka PAA v 2 . 30 min.



MESTO DODATKA





U INKOVITOST PAA Ë PERSAN-S15

Tabela: Mikrobiocidno delovanje 0,005% peroksiacetne kisline (3):

Temperatura as v minutah	10 °C					22°C					Kontrola
	1	5	10	15	20	1	5	10	15	20	
Mikroorganizem											
<i>Staphylococcus aureus</i> , ATCC 6538	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
<i>Streptococcus faecalis</i> , ATTC 6057	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
<i>Escherichia coli</i> , ATCC 11229	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
<i>Proteus mirabilis</i> , ATCC 15153	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , ATCC 15442	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+



DEZINFEKCIJA S PAA

primarna, sekundarna in terciarna stopnja

Mesto dodatka	PAA (mg/l)	Kontaktni čas (min)	Mikroorganizmi TC* CFU* /100 ml	Mikroorganizmi EC* CFU/100ml	Redukcija (log)
Primarna	5 - 15	4 - 27	< 10.000	< 5.000	3 - 4
Sekundarna	2 - 7	4 - 27	< 500	< 100	3
Terciarna**	2 - 7	4 - 27	< 500	< 100	3

* TC - Total coliforms

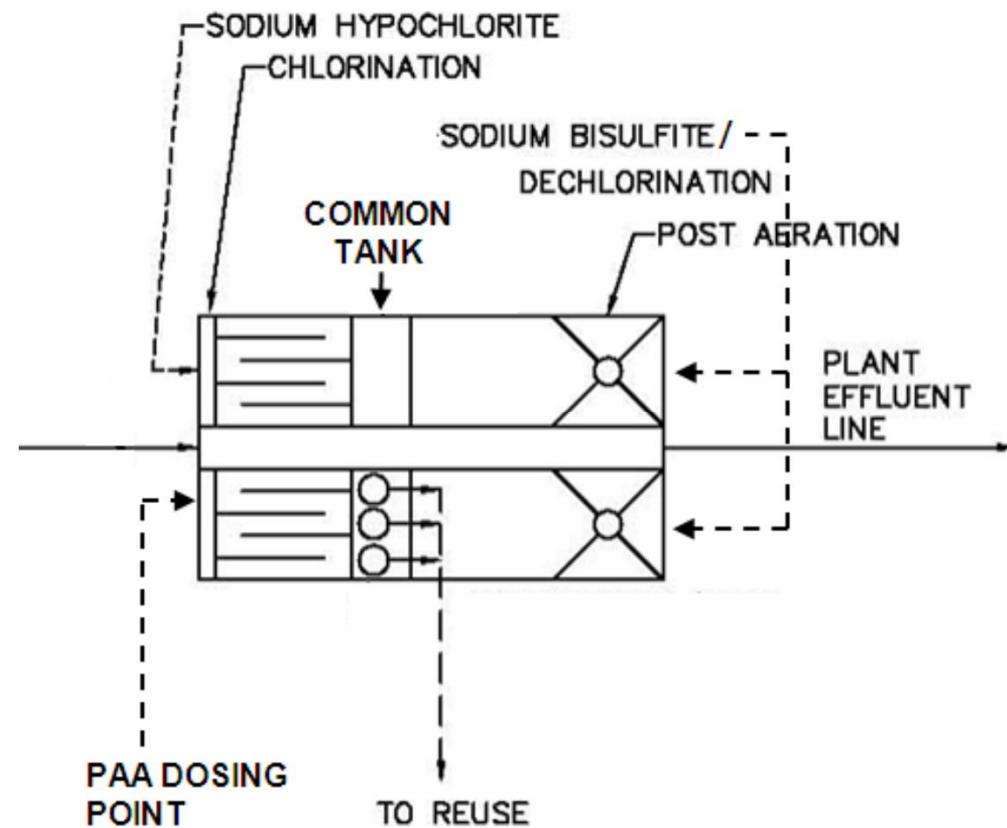
* EC . Enterococci

*CFU-Colony Forming Unit

**Persan-S15 se v povprečju v praksi dozira med 4 in 6 ppm. Izkušnje Belinke pri doziranju v terciarni stopnji (pred izpustom).



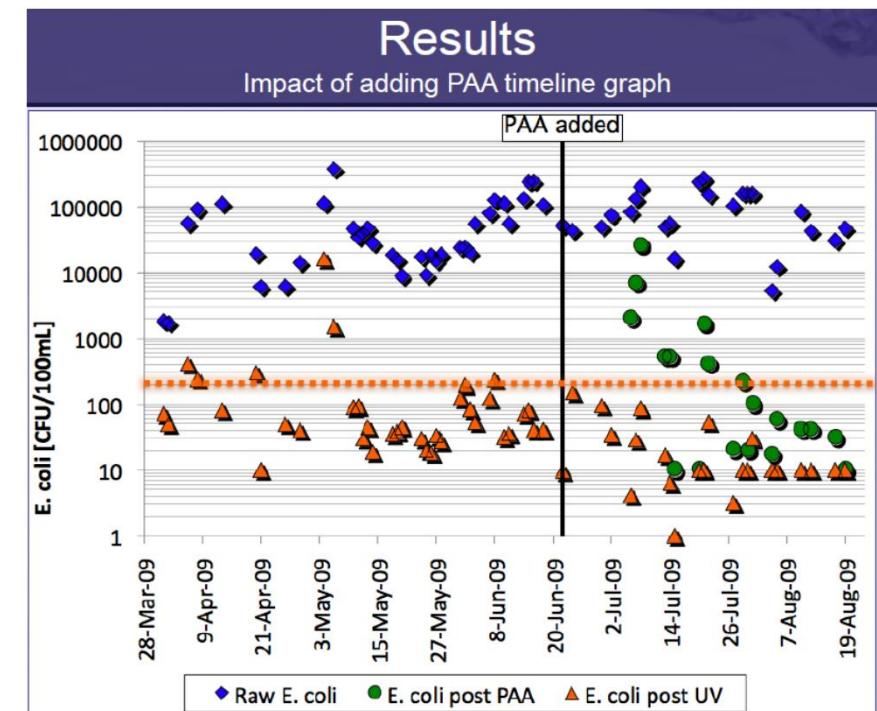
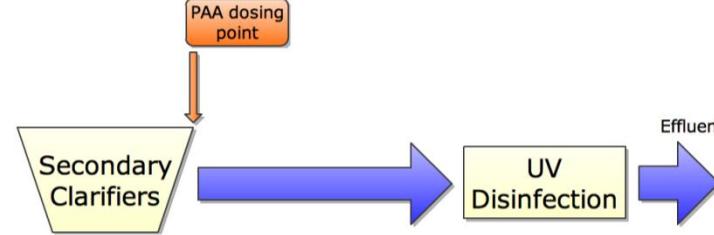
DEZINFEKCIJA S PAA IN S HIPOKLORITOM V PRAKSI



DEZINFEKCIJA S PAA IN PRIMERJAVA Z UPORABO BIOCIDOV NA OSNOVI HALOGENOV in TVORBA TRIHALOMETANOV

Spojina [ppb]	Pred dezinfekcijo	Po	Po
		klorinaciji/deklorinaciji	dezinfekciji s PAA
Bromodichloromethane	0.60	56.82	0.60
Bromoform	0.60	19.62	0.60
Chloroform	0.64	21.55	0.64
Dibromochloromethane	0.75	72.71	0.75
Vsota trihalometanov	0.60	170.70	0.60

UČINKOVITOST PAA IN V KOMBINACIJI Z UV





belinka perkemija

• • • HELIOS GROUP



PRIMER ZADR VALNIKA V TERCIARNI STOPNJI



Zagotoviti je potrebno kontaktni as s PAA do 30 min



POGOJI OKSIDACIJE S H₂O₂ ZA DOLOČENE KONTAMINANTE

Reakcija	Pogoji (pH)	Dodatek H ₂ O ₂ (g/kg)	50ut%
CN ⁻ ---> CNO ⁻	pH >= 9	2600	
NO ₂ ⁻ ---> NO ₃ ⁻	pH <= 5	1500	
H ₂ S ---> S	pH <= 8	2000	
S ₂ ⁻ ---> SO ₄ ²⁻	pH < 8	8500	
SO ₂ ---> HSO ₄ ⁻	pH <= 6	1050	
HSO ₃ ---> HSO ₄ ⁻	pH <= 6	850	
HCHO ---> HCOO ⁻	pH >= 12	1150	
N ₂ H ₄ ---> N ₂	Cu ²⁺	4250	
R-SH ---> R-SO ₃ H (R=CH ₃)	Fe ²⁺	4250	
C ₆ H ₅ OH ---> Oksid. produkti	Fe ²⁺	4000 - 6000	



RAZBARVANJE ODPADNIH VOD



Katalizatorji:

- ① Fe (II) soli (Fentonov reagent)
- ② O₃
- ③ UV včarki



H₂O₂ / Fe²⁺

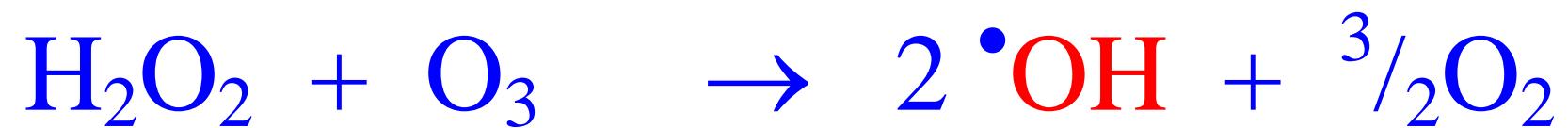




belinka perkemija

• • • HELIOS GROUP

H₂O₂ / O₃





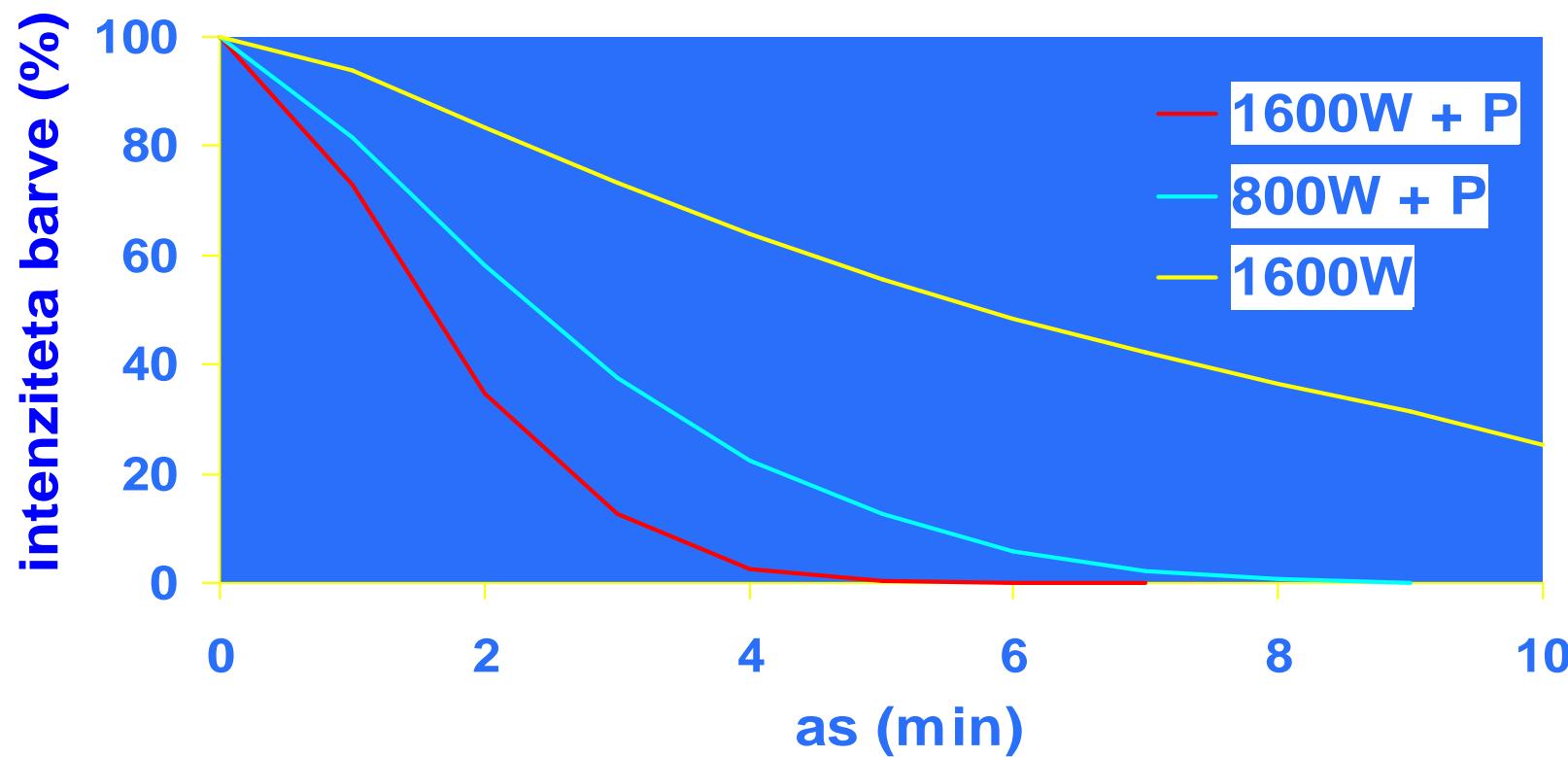
belinka perkemija



H_2O_2 / UV



RAZBARVANJE V ODVISNOSTI OD REAKCIJSKIH POGOJEV

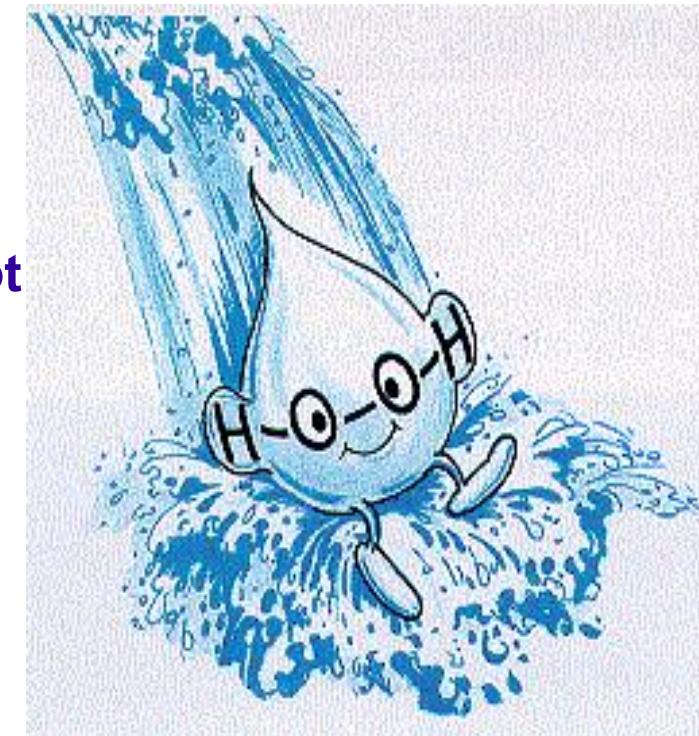


ZAKAJ H_2O_2 in PAA?

- " Oba produkta **če hitro razpadeta**
- " Imata ogromno moč **sproščanja** in **aktivni kisik**
- " Za okolje sta manj obremenjujo a, kot so spojine na osnovi klora; **Zakaj?**
- " Način razpada:
 - o vodikov peroksid



- o PAA če Persan-S



OKSIDACIJSKI POTENCIAL

Oksidant	Formula	Oksid. potencial, (eV)
fluor	F_2	3,0
hidroksilni radikal	$HO\cdot$	2,8
ozon	O_3	2,07
PAA	CH_3COOOH	1,81
vodikov peroksid	H_2O_2	1,77
peroksidni radikal	$HOO\cdot$	1,7
klor dioksid	ClO_2	1,57
hipoklorit	$NaOCl$	1,36



Postopki:

- „ Na hipoklorit (NaOCl) z deklorinacijo
- „ Klordioksid (ClO_2)
- „ Klor z deklorinacijo
- „ Peroksiocetna kislina (PAA)
- „ Ozon
- „ Vodikov peroksid (H_2O_2)
- „ UV
- „ PAA in NaOCl
- „ PAA in UV
- „ **AOPs**
- „ H_2O_2 /UV
- „ H_2O_2 /Ozon
- „ Ozon/UV
- „ Mikrofiltracija (MF) (v primarni stopnji) in UV (v sekundarni stopnji)
- „ MF (v primarni stopnji) in NaOCl (v sekundarni stopnji)

Pregled tehnologij in redukcija patogenih mikroorganizmov

Technology	Total Weighted	Rank
	Score	
UV	31	1
NaOCl / Dechlorination	28	2
PAA	28	2
MF & UV for secondary	27	3
Chlorine dioxide	21	4
PAA & UV	21	4
PAA & NaOCl	20	5
MF & NaOCl for secondary	19	6
Ozone	17	7
H ₂ O ₂ /UV	16	8
Ozone/UV	14	9
H ₂ O ₂ /Ozone	12	10
H ₂ O ₂	9	11
Chlorine / Dechlorination	8	12



Dozirna mesta PERSAN - S v papirnicah:

- „ pripravo tehnозвke vode,
- „ dezinfekcijo povratne vode,
- „ dezinfekcijo sistemov za premazovanje papirja in kartona,
- „ Persian-S se dodaja tudi v snovne kadi za pripravo pulpe pri izdelavi kartona iz recikliranih vlaknin,
- „ Persian-S uspezno prepre uje razrast nitastih bakterij v tehnoložkih in odpadnih vodah



Rezultati praktične dela v papirnicah:

- „ minim. zaviralna konc. **Persan-S15** je med **9 in 19 mg/kg**
- „ **Persan-S15** ni primeren za konzerviranje
- „ zok doziranje v izvor mikrobiolozke kontaminacije 20 . 100 mg/kg
- „ preprečuje rast nitastih bakterij, ki povzročajo tečave v krogotokih papirnih strojev
- „ hitro razpade in se ne kopira v izdelkih
- „ zaradi hitrega razpada nima vpliva na kakovost odpadne vode in ne obremenjuje biolozke istilne naprave

ZAKLJUČEK

- „ V EU že obstajajo N, ki uspešno uporabljajo PAA, tudi Persan-S.
- „ V Sloveniji smo že izvedli testiranje na večji in mali K N, mikrobiolozki testi pa so bili izvajani v vseh papirnicah v Sloveniji.
- „ N v Sloveniji v večini primerov še niso projektirane za učinkovito izvajanje dezinfekcije v terciarni stopnji, ker ni predvidenih ustreznih bazenov (zadrževalnikov - kaskad), da PAA lahko zreagira.
- „ Stroškovno je uporaba PAA že zelo primerljiva z ostalimi ekološko manj primernimi kemikalijami in praktično že postaja ena od najcenejzih izbir.
- „ Doziranje H_2O_2 ali PAA. Persan-S je enostavno.
- „ V kombinaciji z UV se učinkovitost PAA lahko zmanjša.
- „ Dezinfekcija s H_2O_2 in PAA ne povzroča stranskih vplivov na okolje, saj se uporablja v skladu s priporočili.
- „ Po uporabi PAA ni zaznati povečanja AOX oz. trihalometanov.



UPORABLJENA LITERATURA

1. Fraser J. A. L.: Peroxygens in environmental protection; Efluent and Water Treatment J., 1986.
2. Baldry M. G. C.: The bactericidal, fungicidal and sporicidal properties í ; J. of Applied Bact., 1983, 54, 417-23.
3. Univerzitetni zavod za zdravstveno in socialno Varstvo; TOZD In-titut za higieno, epidemiologijo in laboratorijsko diagnostiko ó Oddelek za sanitarno diagnostiko, Ljubljana; 1985, 1986 ó Arhiv Belinka
4. Draga-A. Z., Gale-a M.: Uporabnost perocetne kisline za razkušlevanje razli nih materialov, ki se uporablajo kot obloge povr-in ali sestavni deli povr-in in predmetov v zdravstvenih ustanovah, 1986 ó Arhiv Belinka
M. Gale-a: Diplomska naloga, 1986.
5. M. Kmet: Peroxiacetna kislina ó Hitrodelujo e dezinfekcijsko sredstvo; Farmacevtski vestnik, -t. 40, Ljubljana, Apr. 1989
6. Medicinska fakultata, In-titut za mikrobiologijo, Ljubljana; Presku-anje virucidnega delovanja perocetne kisline; 1986 ó Arhiv Belinka
7. Ivanu-A., Gr ar I.: Microbiology in Papermaking - Green Biocide Application; Madrid, 25-26 Oct. 2000; (COST E-17)
8. Asaj A., Veterinarski fakultet Zagreb, Zavod za zoohigijenu: Analiti ki izve-taj o izvr-enim istraflivanjima; 1991 - Arhiv Belinka
9. Biotehni-ka fakulteta Ljubljana, VTO fivilska Tehnologija: Testiranja Belox v flivilski industriji, 1981 ó Arhiv Belinka
10. CEFIC group, Dirrective EU 98/8/EC: Dossier óHydrogen Peroxydeö, Doc. II A
11. Schwarzer H.: Einsatz von wasserstoffperoxid zur blahschlammbekampfung Abwassertechnik, Umwelt 6/81
12. Maunuksela J.: Peroxygen in the control of sludge bulking; 1997 ó Arhiv Belinka
13. Tran M.: Old City, New Ideas: Peracetic Acid in Wastewater Disinfection at St. Augustine
14. J. Joivunen J., Heinonen H. ó Tanski: Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewater
15. Bitenc K.: Trihalometani v kopalnih vodah, In-titut za varovanje zdravja; 2009
16. CH2M HILL.; J-40-6 Effluent Pathogen, ReductionAlternative Plan Study;Project Element 2: Refinement of Cost for Disinfection Methodology Alternatives; 2003
17. Gr ar I. Belinka Perkemija, Ivanu-A. ICP Ljubljana, MZT RS: Zeleni biocid za celulozno ó papirno industrijo; -t. projekta 55-3463; 2001 - Arhiv Belinka



belinka perkemija



Čistost narave
je ogledalo
čistosti ljudi !