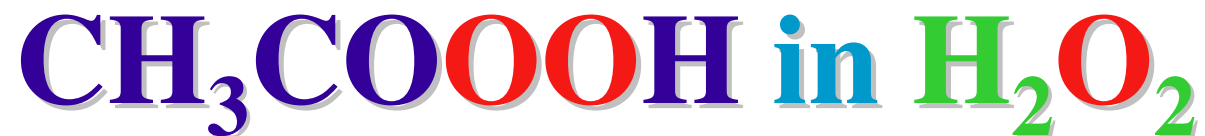


ČIŠČENJE IN DEZINFEKCIJA ODPADNIH VOD Z VODIKOVIM PEROKSIDOM IN PEROKSIOCETNO KISLINO

*mag. Ivan Grčar, univ.dipl.inž.kem.
GZS - Belinka, jun. 2013*

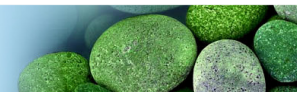


PERSAN - S IN VODIKOV PEROKSID



OKSIDATIVNI KEMIKALIJI,

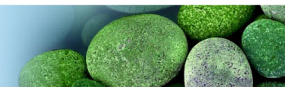
katerih razgradni produkti ne obremenjujejo okolja



persan[®]S

CH_3COOOH - peroksiocetna kislina in H_2O_2 - vodikov peroksid

CH_3COOH - ocetna kislina in H_2O - voda



KVALITETE H₂O₂ IN PERSANA

- Tehnični
- Tehnični destilirani
- Prehrambeni in medicinski – biocid (Belox)
- Pro analysi

- Persan-S15
- Persan-S5

H₂O₂ in Persan-S

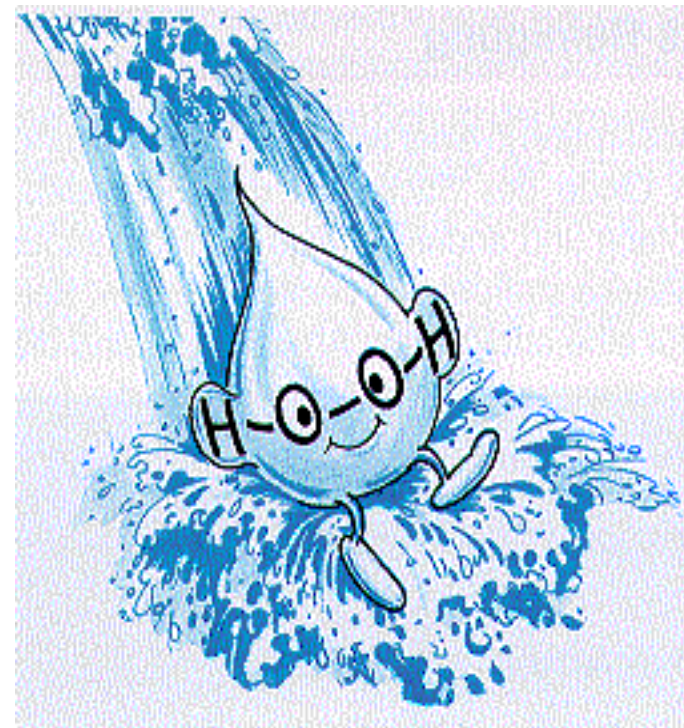
- nevarni spojini – **hiter razpad**
- imata ogromno moč – **sproščata kisik**
- sicer varni spojini in okolju bolj prijazni spojini, kot so spojine na osnovi klora, **ZAKAJ?**

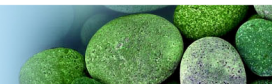
Zaradi načina razpada:

- ▼ vodikov peroksid



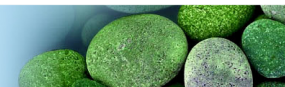
- ▼ PAA – Persan-S





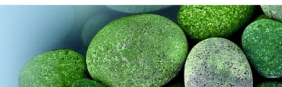
OKSIDACIJSKI POTENCIAL

<i>Oksidant</i>	<i>Oksid. potencial, V</i>
fluor	3,0
hidroksilni radikal	2,8
ozon	2,07
peroksiocetna kislina	1,81
vodikov peroksid	1,78
kalijev permanganat	1,7
Na-hipoklorit	1,36
klor dioksid	0,95



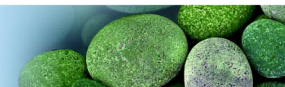
NAMEN UPORABE H₂O₂ IN PERSANA

- beljenje vlaknin: (bombaž in celuloza) za tekstil in papir
- kemijske sinteze: Na-perborat, peroksiocetna kislina, organski peroksidi
- ekologija: odpadne vode (**cianidi, sulfidi, NO_x, organskih klorovih spojin, formaldehidi, 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
- elektro in kovinska industrija: jedkanje tiskanih vezij, obdelava površin
- kozmetika: beljenje las
- čistila z dezinfekcijskim učinkom
- za analitske in laboratorijske potrebe: p.a.



POGOJI OKSIDACIJE S H_2O_2 ZA DOLOČENE KONTAMINANTE

Reakcija	Pogoji (pH)	Dodatek H_2O_2 (g/kg)	50ut%
$CN^- \rightarrow CNO^-$	pH ≥ 9	2600	
$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	pH ≤ 5	1500	
$H_2S \rightarrow S$	pH ≤ 8	2000	
$S_2^- \rightarrow SO_4^{2-}$	pH < 8	8500	
$SO_2 \rightarrow HSO_4^-$	pH ≤ 6	1050	
$HSO_3^- \rightarrow HSO_4^-$	pH ≤ 6	850	
$HCHO \rightarrow HCOO^-$	pH ≥ 12	1150	
$N_2H_4 \rightarrow N_2$	Cu^{2+}	4250	
$R-SH \rightarrow R-SO_3H$ (R=CH ₃)	Fe^{2+}	4250	
C_6H_5OH \rightarrow Oksid. produkti	Fe^{2+}	4000 - 6000	



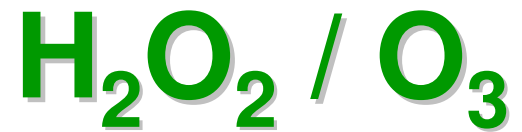
RAZBARVANE ODPADNIH VOD



Katalizatorji:

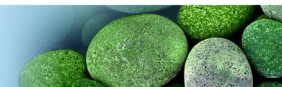
- 1 Fe (II) soli (Fentonov reagent)
- 2 O_3
- 3 UV žarki



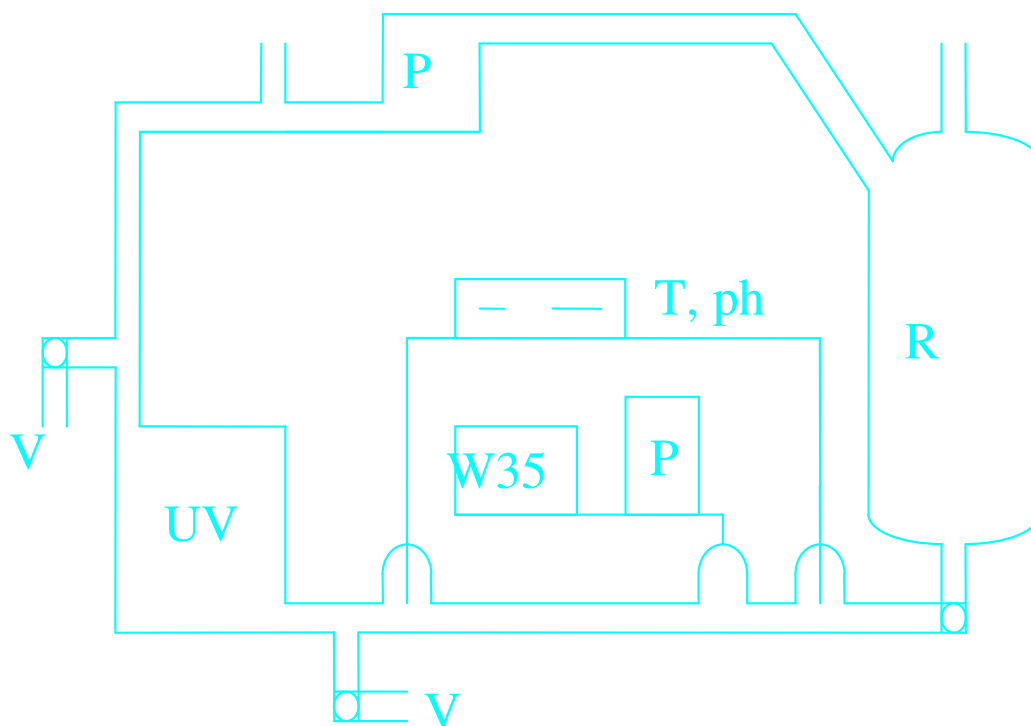


$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

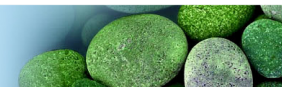




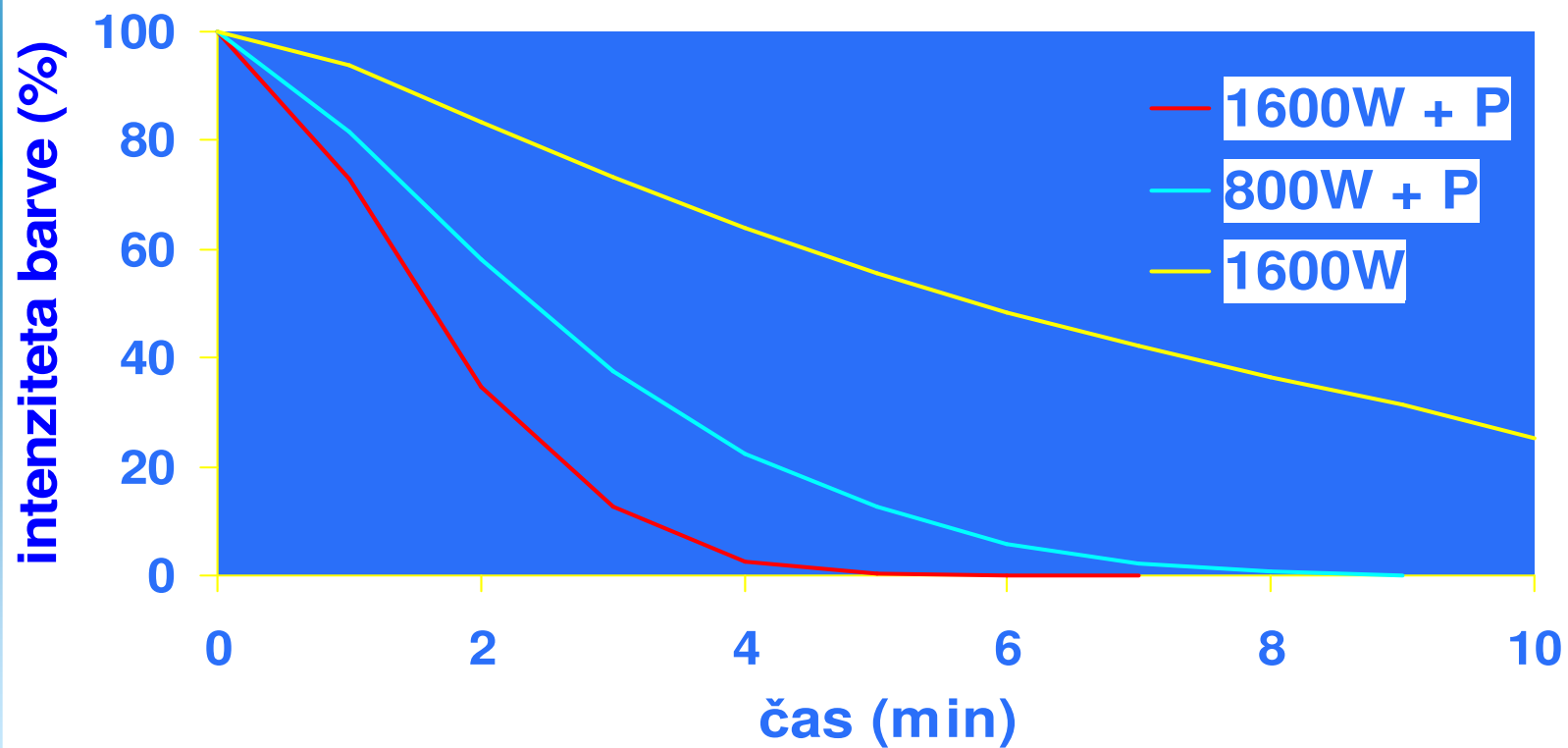
● PILOTNA NAPRAVA

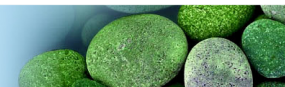


- P - črpalka
- UV - VT reaktor
- R - rezervoar
- W35 - peroksid
- V - odvzem vzorca



RAZBARVANJE V ODVISNOSTI OD REAKCIJSKIH POGOJEV





DEZINFEKCIJA S

H₂O₂ (Belox) in/ali PAA - Persan-S

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



Prebitno blato:

- Dodatek H_2O_2 se je izkazal kot ugoden tudi pri obdelavi prebitnega blata (mulja). Med sušenjem mulja se voda iz flokul lažje in hitreje izloča, tako da se osušeni mulj v krajšem času lahko predeluje naprej. Zato je možno izboljšati zgoščevanje mulja z mehanskim odločanjem vode. Sistem H_2O_2 /železov (II) sulfat kot alternativa za običajne flokulante, je pokazal izredne učinke.

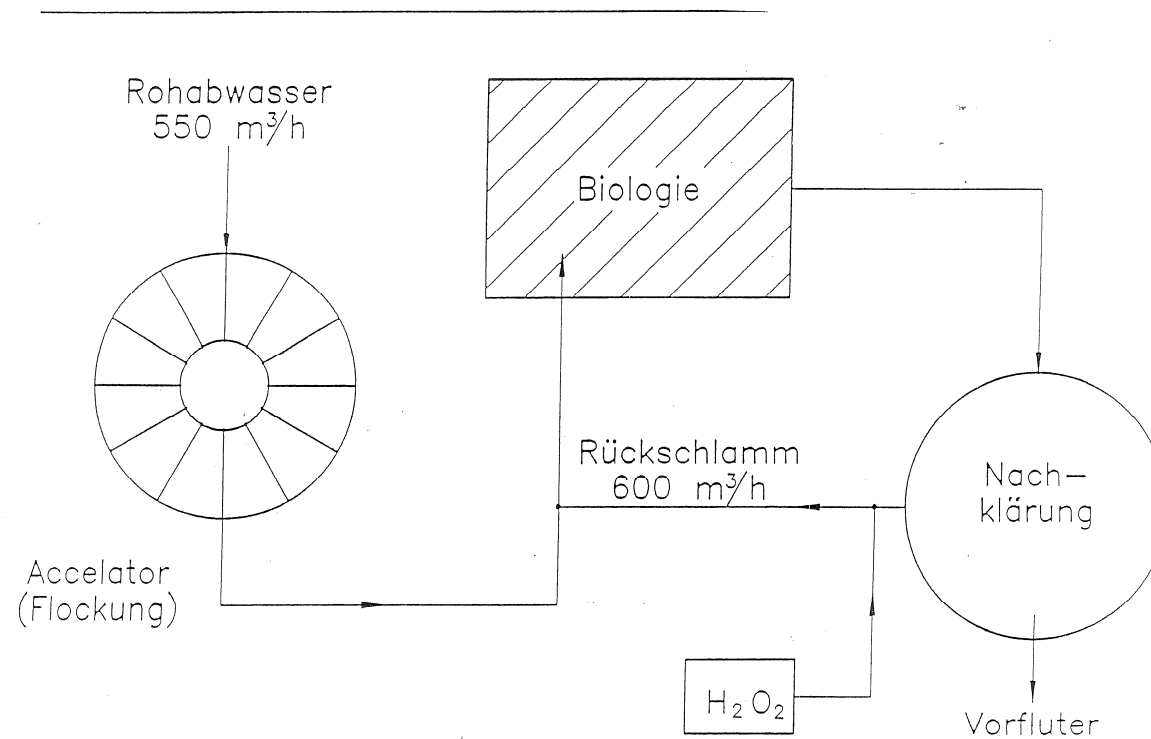


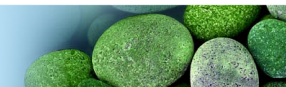
Povratno blato:

- S H_2O_2 se lahko zmanjša težave zaradi napihnenosti mulja. Pri določenih pogojih lahko v stopnji oživljanja pride do slabo sedimentiranega napihnjene mulja zaradi prekomerne rasti nitastih bakterij. Večina teh organizmov je zelo občutljiva na H_2O_2 in jih le ta uniči. Ker pa so zelene bakterije precej bolj odporne proti H_2O_2 , je selektivno uničevanje nitastih bakterij mogoče, ne da bi to vplivalo na kapaciteto čiščenja.
 - ▼ **Kontinuirno doziranje** 100 – 200 ppm 35% H_2O_2 , (0,1 - 0,2 l/m³); 6 – 8 dni. Prvi rezultati so običajno, po redukciji nitastih bakterij, vidni že drugi ali tretji dan. Kasneje pa je opaziti tudi zmanjšan volumen blata. V naslednjih 6 – 8 dneh se obdelava lahko ponovi z manjšim dodatkom 50 ppm 35 % H_2O_2 . V primeru kontinuirnega doziranja lahko lažje pride do adaptacije mikroorganizmov zaradi delovanja katalaz.
 - ▼ **Šok 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. Doziranje torej poteka 12 ur dnevno. V naslednjih 6 – 8 dneh se obdelava lahko ponovi z manjšim dodatkom 50 ppm 35 % H_2O_2 .
 - ▼ **Za bolj obremenjene sisteme** je potrebno močnejše šok doziranje in sicer: 200 ppm 100 % H_2O_2 , oz. 550 ppm 35% H_2O_2 ; 3 – 5 dni. Doziranje se izvaja v 12 urnih razmikih.
- Prvi rezultati so običajno, po redukciji nitastih bakterij, vidni že drugi ali tretji dan. Kasneje pa je opaziti tudi zmanjšan volumen blata.



MESTO DODATKA





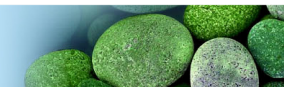
Plavajoče blato:

- Plavajoče blato se lahko pojavi v bistrilnih bazenih, ko se zaradi pomanjkanja kisika kot vir kisika pritegne razpoložljivi nitrat. Tvori se ekvivalentna količina plinastega dušika, ki se v mešanici vode in mulja dviga in nosi flokule mulja na površino vodo. Tudi v tem primeru se lahko uporabi H_2O_2 za pokrivanje deficita kisika, pri tem se v bistrilni bazen dozira točno toliko H_2O_2 , da je zagotovljen majhen, a stalen prebitek kisika. V primeru dodajanja H_2O_2 že v povratno blato pa je običajno vidno izboljšanje v bistrilnih bazenih.



Dodatni vnos kisika:

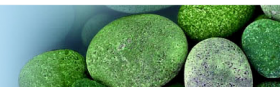
- Zaradi pomanjkanja kisika se lahko motnje v obratovanju zelo povečajo. Vodikov peroksid je v takšnem primeru, do katerega često pride le za kratek čas, v času povečane obremenitve – “špicah”, običajno sredstvo za dovod dodatnega kisika. V kontaktu z bakterijskimi encimi H_2O_2 stalno razpada in sprošča kisik, ki ga mikroorganizmi takoj porabijo. Doziranje H_2O_2 lahko poteka enostavno z merjenjem vsebnosti raztopljenega kisika v odpadni vodi oziroma v oživiljenem mulju, torej ne zahteva glede stroškov dodatne opreme. Do poškodb mikrofore, ki bi jih lahko pričakovali zaradi previsokih koncentracij H_2O_2 , ne pride toliko časa, dokler ostaja koncentracija kisika pod mejo nasičenja. Dejstvo je, da dodatek H_2O_2 strukturo flokul mulja tako spremeni, da se sedimentacija v bistrilnih sistemih močno poveča.



DEZINFEKCIJA S PAA – Persan-S15

- Povratno blato (dodatki PAA so manjši in časovno krajši glede na dodatke H₂O₂)
 - ▼ Možno je najprej šok doziranje 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.

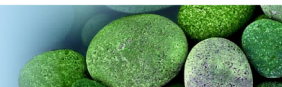
Uporabljeni dodatki PAA so običajno med 20 in 200 mg/l. V zelo obremenjenih sistemih ni zaznati preostanka PAA v 2 – 30 min.



UČINKOVITOST PAA – PERSAN-S15

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

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



DEZINFEKCIJA S PAA

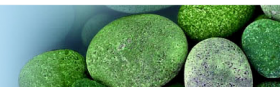
primarna, sekundarna in terciarna stopnja

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

**Persan-S15 se v povprečju v praksi dozira med 4 in 5 ppm. Izkušnje iz ČN v Italiji.



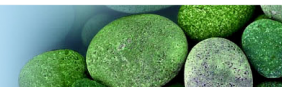
MEJNE VREDNOSTI ZA MIKROBIOLOŠKE PARAMETRE Ur.list, št. 105/2010

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

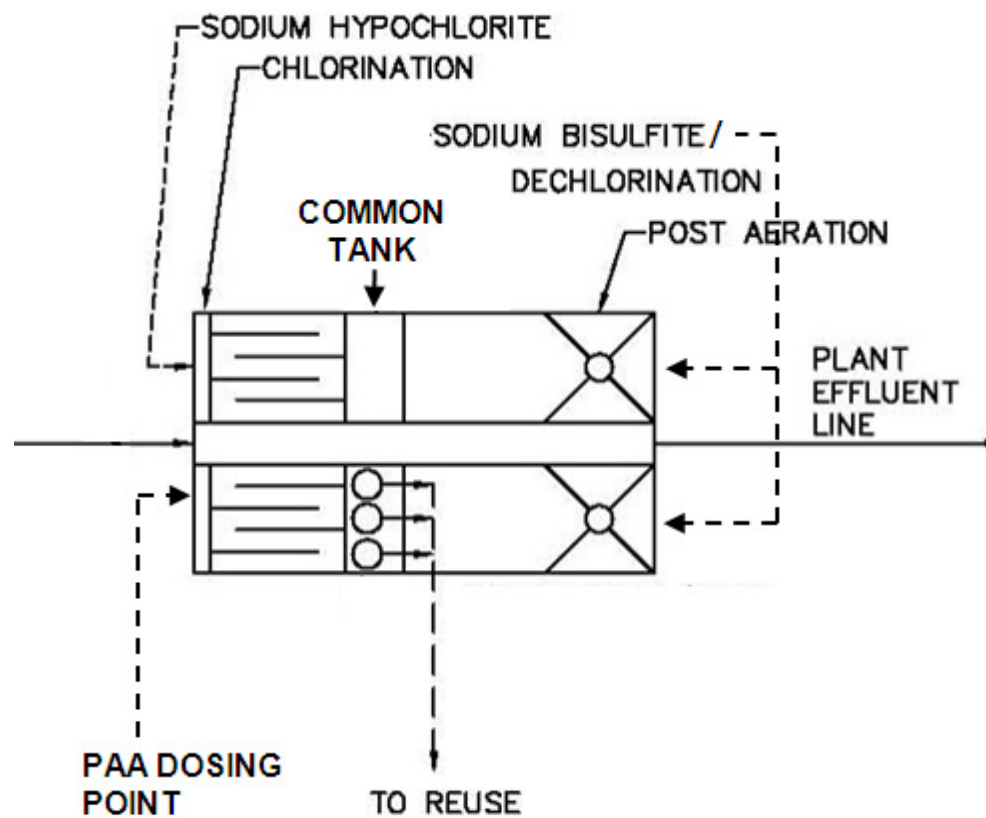
Parameter	Enota	Mejna vrednost emisije	
		vodotoki	morje
<i>Intestinalni enterokoki</i>	Število v 100 ml	400	200
<i>Escherichia coli</i>	Število v 100 ml	1000	500

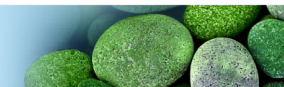
Preglednica 3: Mejne vrednosti za mikrobiološke parametre Ur. List. Št 45/2007

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



DEZINFEKCIJA S PAA IN S HIPOKLORITOM V PRAKSI (ČN v Španiji)

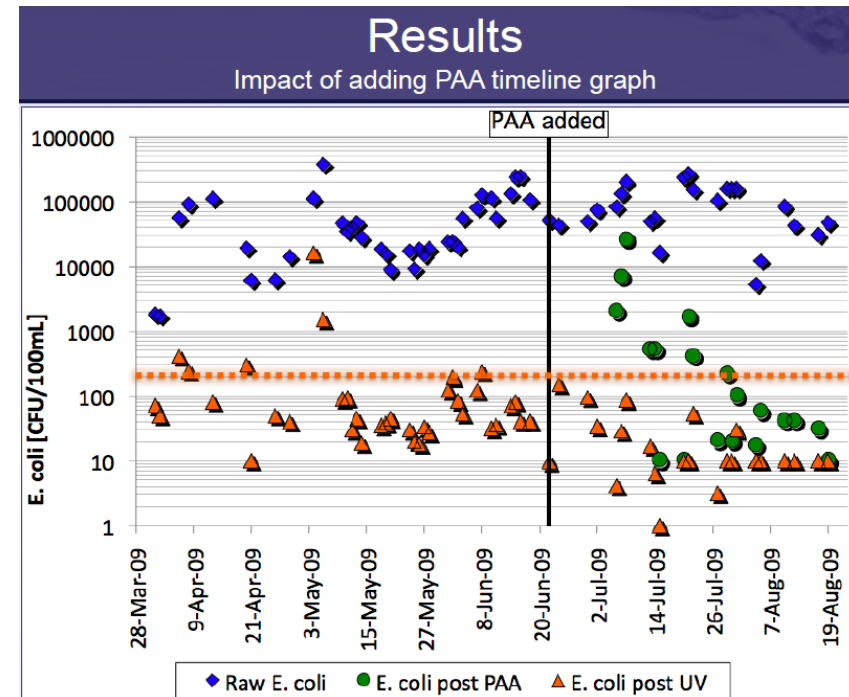
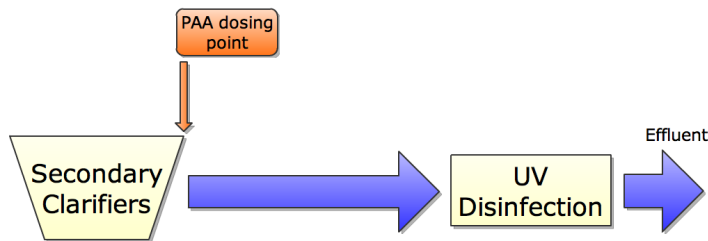


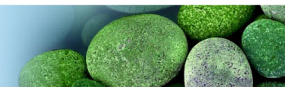


DEZINFEKCIJA S PAA IN PRIMERJAVA Z UPORABO BIOCIDOV NA OSNOVI HALOGENOV – TVORBA TRIHALOMETANOV

Spojina [ppb]	Pred dezinfekcijo	Po klorinaciji/deklorinaciji	Po 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
Total Trihalomethanes	0.60	170.70	0.60

UČINKOVITOST PAA IN V KOMBINACIJI Z UV

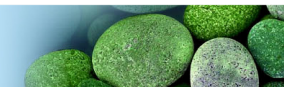




PRIMER ZADRŽEVALNIKA V TERCIARNI STOPNJI

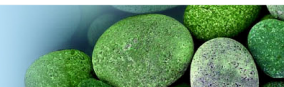


Zagotoviti je potrebno kontaktni čas s PAA do 30 min



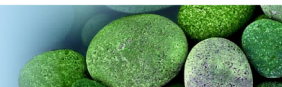
ZAKLJUČEK

- V EU že obstajajo ČN, ki učinkovito uporabljajo PAA, tudi Persan-S.
- V Sloveniji še ni bilo izvedenega pravega testa.
- ČN v Sloveniji v večini primerov žal še niso projektirane za učinkovito izvajanje čiščenja 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 postaja najcenejša izbira.
- Doziranje H_2O_2 ali PAA – Persan-S je enostavno.
- V kombinaciji z UV se učinkovitost PAA lahko še poveča.
- Dezinfekcija s H_2O_2 in PAA ne povzroča stranskih vplivov na okolje, če se uporablja v skladu s priporočili.
- Po uporabi PAA ali ni zaznati povečanja AOX oz. trihalometanov.



UPORABLJENA LITERATURA

- J. A. L. Fraser: Peroxygens in environmental protection; Effluent and Water Treatment J., 1986.
- M. G. C. Baldry: The bactericidal, fungicidal and sporicidal properties ...; J. of Applied Bact., 1983, 54, 417-23.
- Univerzitetni zavod za zdravstveno in socialno Varstvo; TOZD Inštitut za higieno, epidemiologijo in laboratorijsko diagnostiko – Oddelek za sanitarno diagnostiko, Ljubljana; 1985, 1986
- A. Z. Dragaš, M. Galeša: Uporabnost perocetne kisline za razkuževanje različnih materialov, ki se uporabljajo kot obloge površin ali sestavni deli površin in predmetov v zdravstvenih ustanovah, 1986.
- M. Galeša: Diplomaska naloga, 1986.
- M. Kmet: Peroksiocetna kislina – Hitro delujoče dezinfekcijsko sredstvo; Farmacevtski vestnik, št. 40, Ljubljana, Apr. 1989
- Alenka Ivanuš, Ivan Grčar: Microbiology in Papermaking - Green Biocide Application; Madrid, 25-26 Oct. 2000; (COST E-17)
- Solvay Interox: Peroxygen in the control of sludge bulking;
- Solvay Interox: Hydrogen peroxide treatment for the elimination of bulking sludge during biological effluent treatment;
- H. Schwarzer: Einsatz von wasserstoffperoxid zur blahschlamm bekämpfung;
- Solvay Interox: Sewage effluents disinfected with PAA in Italy;
- J. Joivunen, H. Heinonen – Tanski: Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewater
- FMC Španija (primer testiranja v ČN St. Augustine WWTP): A Wastewater disinfection Alternative to Chlorine and Ultra Violet Radiation,



**Čistost narave
je ogledalo
čistosti ljudi !**