

ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟ ΚΑΛΙΟ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία του νερού. Παρόλο που δεν είναι βασικό απολυμαντικό μέσο, χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό της προχλωρίωσης ή άλλων οξειδωτικών μέσων, όπου είναι απαραίτητη η χημική οξείδωση για την εξάλειψη οσμών, χρωμάτων και γεύσεων (U.S EPA., 1999a). Δευτερευόντως χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της δημιουργίας τριαλογονωμένων παραγώγων μεθανίου και για τη μείωση της απαραίτητης ποσότητας των απολυμαντικών (Bryant et al., 1992).

Το υπερμαγγανικό κάλιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως απολυμαντικό στην Ευρώπη το 1862 και μέχρι το 1873 η χρήση του είχε διαδοθεί σημαντικά. Η αποτελεσματικότητα του διαπιστώθηκε κατά τον περιορισμό της επιδημίας χολέρας το 18^ο αιώνα. Εκτός από τη χρήση του σε νοσοκομεία και δημόσιους χώρους, χρησιμοποιήθηκε ως απολυμαντικό και στα σπίτια. Σταδιακά αντικαταστάθηκε από χημικά απολυμαντικά, όπως το χλώριο, ωστόσο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για συγκεκριμένες απολυμαντικές εφαρμογές ιατρικής και κτηνιατρικής (Bryant et al., 1992).

2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) απαντάται συνήθως στη μορφή σκούρων μπλε σχεδόν μαύρων κρυστάλλων, οι οποίοι μπορεί να έχουν μπλε μεταλλική λάμψη σε αντανακλώμενο φως (Bryant et al., 1992). Οι κρύσταλλοι αυτοί προκαλούν σοβαρές ζημιές στα μάτια και προβλήματα στην αναπνοή, ερεθίζουν το δέρμα και σε περίπτωση κατάποσης είναι θανατηφόροι, γι' αυτό το λόγο πρέπει να λαμβάνονται όλα τα μέτρα ασφαλείας όπως μάσκες εισπνοής και αδιαπέραστα γάντια, στολές, μπότες και γυαλιά, ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος επαφής με το γυμνό δέρμα (U.S EPA., 1999a). Ανάλογα με τη μέθοδο κρυσταλλοποίησης κατά την παρασκευή, οι κρύσταλλοι μπορεί να έχουν τη μορφή οβελίσκου (ρομβικά πρίσματα) είτε να είναι ακανόνιστες σφαίρες. Το καθαρό υπερμαγγανικό κάλιο είναι μη υγροσκοπικό, αλλά οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι έχουν την τάση να δημιουργούν συμπαγή μάζα ιδιαίτερα σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (Bryant et al., 1992). Λόγω της ιδιότητας αυτής, στις μονάδες όπου παρασκευάζονται τα διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου από την ξηρή μορφή του πρέπει να προστίθενται ουσίες, ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία μαζών (U.S EPA., 1999a).

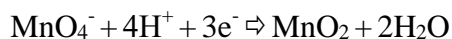
Η διαλυτότητα του υπερμαγγανικού καλίου στο νερό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία (Πίνακας 1). Το ποσοστό διάλυσης εξαρτάται επίσης και από μέγεθος των σωματιδίων, την 'ηρεμία' του νερού και τις συγκεντρώσεις άλλων αλάτων που περιέχονται ήδη στο νερό. Η άμεση διάλυση του στο νερό επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, με μικρό μέγεθος σωματιδίων και έντονη ανάδευση.

Πίνακας 1 : Διαλυτότητα KMnO_4 στο νερό, Πηγή : Bryant et al., 1992

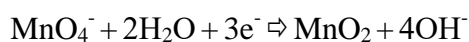
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ (%)
0	2,8
20	6,5
40	12,5
60	23,0

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι πολύ δραστικό ιδιαίτερα όταν είναι σε διάλυση και σχεδόν όλες οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες. Εκτός από πολύ όξινες ή αλκαλικές συνθήκες, οι οξειδώσεις συνεπάγονται τη μείωση του σθένους του μαγγανίου από +7 που βρίσκεται στο υπερμαγγανικό σε +4 που βρίσκεται στο ένυδρο διοξείδιο του μαγγανίου, το οποίο καθιζάνει (Bryant et al., 1992).

Σε τιμές pH 4-9 το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει μεγάλο πλήθος οργανικών και μη οργανικών ουσιών. Σε όξινες συνθήκες η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής :



Ενώ σε αλκαλικές συνθήκες η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι :



Οι περισσότερες οξειδωτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται γρηγορότερα σε αλκαλικές συνθήκες, καθώς ευνοείται ο σχηματισμός των οργανικών ανιόντων. Το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει οργανικά ανιόντα πιο εύκολα από ουδέτερα μόρια (Bryant et al., 1992).

3 ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Η συνηθέστερη μορφή που παρέχεται το υπερμαγγανικό κάλιο είναι η ξηρή. Τα διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου με συγκέντρωση 1-4% παρασκευάζονται συνήθως επιτόπου στη μονάδα επεξεργασίας και έχουν μοβ ή ροζ χρώμα. Κατά την παρασκευή του δε δημιουργούνται παραπροϊόντα.

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και η παρασκευή του πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή (U.S EPA., 1999a). Τέλος η αποθήκευση του πρέπει να γίνεται σε αντιδιαβρωτικές δεξαμενές (Bryant et al., 1992).

3.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Ανάλογα με τη ποσότητα του υπερμαγγανικού που απαιτείται, τα διαλύματα μπορούν να κατασκευαστούν σε παρτίδες μέσα σε δεξαμενές με αναμικτήρες και διοχετεύονται μέσω μικρών αντλιών. Τα μεγαλύτερα συστήματα περιλαμβάνουν χοάνη αποθήκευσης και συλλέκτη σκόνης, ώστε να σχηματίζεται αυτόματα και να μεταφέρεται στη δεξαμενή αποθήκευσης.

4 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ

Ο βασικός μηχανισμός αδρανοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών είναι η απευθείας οξείδωση του κυτταρικού υλικού ή καταστροφή συγκεκριμένων ενζύμων. Παρόμοια δρα το υπερμαγγανικό ιόν (MnO_4^-) όπου αντιδρά με αρκετούς μικροοργανισμούς όπως βακτήρια, ιοί, μύκητες και άλγη (U.S EPA., 1999a).

Η συνολική δράση του υπερμαγγανικού καλίου είναι αποτέλεσμα της καθίζησης του διοξειδίου του μαγγανίου. Η ιδιότητα αυτή αποτελεί μία συμπληρωματική μέθοδο απομάκρυνσης των μικροοργανισμών από το πόσιμο νερό (U.S EPA., 1999a). Το διοξείδιο του μαγγανίου περιέχει χημικό δεσμό με το νερό και έχει πολυμερική δομή (Bryant et al., 1992). Στην κολλοειδή μορφή, το ίζημα του διοξειδίου του μαγγανίου φέρει μία εξωτερική στρώση που αποτελείται από εκτεθειμένες ομάδες υδροξυλίου OH. Οι ομάδες αυτές προσελκύουν φορτισμένα σωματίδια και όχι ουδέτερα μόρια. Κατά αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται συσσωματώματα, όπου προσροφούν τους μικροοργανισμούς και με καθίζηση απομακρύνονται. Η διαδικασία αυτή αποτελεί εναλλακτικό τρόπο απομάκρυνσης των μικροοργανισμών από το πόσιμο νερό (U.S EPA., 1999a).

4.1 ΤΡΟΠΟΣ ΕΠΑΦΗΣ

Στις συνηθισμένες μονάδες επεξεργασίας το υπερμαγγανικό κάλιο προστίθεται είτε κατά την είσοδο του νερού στη μονάδα, είτε στη δεξαμενή ανάμιξης μαζί με τα κροκιδωτικά είτε πριν από τη διήθηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα οξειδωτικά προστίθενται κατά την είσοδο του νερού στη μονάδα ώστε να αυξηθεί ο χρόνος επαφής. Γενικότερα το υπερμαγγανικό κάλιο σε όλες τις περιπτώσεις προστίθεται πριν από τη διήθηση.

Το διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου αντλείται από τη δεξαμενή που περιέχεται στο σημείο προσθήκης. Επειδή είναι ιδιαίτερα δραστικό και γρήγορο οξειδωτικό δεν απαιτούνται συνθήκες ανάμιξης κατά την προσθήκη του (U.S EPA., 1999a).

5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Η αποτελεσματικότητα του υπερμαγγανικού καλίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το χρόνο επαφής, το pH, τη θερμοκρασία και την παρουσία άλλων οξειδωτικών στοιχείων (U.S EPA., 1999a).

5.1 pH

Οι αλκαλικές συνθήκες βελτιώνουν την ικανότητα του υπερμαγγανικού καλίου να οξειδώνει οργανικές ενώσεις, ενώ επηρεάζουν αρνητικά την απολυμαντική του δράση. Ουσιαστικά, το υπερμαγγανικό κάλιο είναι καλύτερο απολυμαντικό στοιχείο σε όξινες συνθήκες (Bryant et al., 1992; U.S EPA., 1999a). Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, η αδρανοποίηση του *E.coli* πραγματοποιείται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε χαμηλές τιμές pH. Στην πραγματικότητα το pH επηρεάζει σημαντικά την απολυμαντική αποτελεσματικότητα του υπερμαγγανικού καλίου. Κατά αυτόν τον τρόπο νερό με pH 6,0 ή και χαμηλότερο συμβάλλει στη διαδικασία της απολύμανσης και δεν απαιτείται προχλωρίωση. Γενικότερα η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης με υπερμαγγανικό κάλιο αυξάνεται με μείωση του pH (U.S EPA., 1999a).

5.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνουν ελάχιστα την απόδοση του υπερμαγγανικού καλίου. Στην πραγματικότητα η απενεργοποίηση των μικροοργανισμών μέσω οξείδωσης είναι πιο αποτελεσματική σε υψηλές θερμοκρασίες (U.S EPA., 1999a).

5.3 ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ

Η παρουσία οξειδώσιμων οργανικών ή ανόργανων στοιχείων μειώνει την αποτελεσματικότητα του υπερμαγγανικού καλίου, καθώς μέρος της προστιθέμενης ποσότητας θα καταναλωθεί για την οξείδωση των ενώσεων αυτών. Το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει μεγάλο αριθμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε pH 4-9. Σε κανονικές συνθήκες ο σίδηρος και το μαγγάνιο οξειδώνονται και καθιζάνουν καθώς και το μεγαλύτερο μέρος των μολυσματικών παραγόντων που προκαλούν γεύσεις και οσμές στο νερό, όπως φαινόλες και άλγη εξουδετερώνονται από το υπερμαγγανικό (U.S EPA., 1999a).

6 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πληροφορίες για το σχηματισμό παραπροϊόντων κατά την απολύμανση με υπερμαγγανικό κάλιο. Σε διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε μονάδες επεξεργασίας νερού η προχλωρίωση έχει αντικατασταθεί με προσθήκη υπερμαγγανικού καλίου και το σημείο προσθήκης του χλωρίου έχει αλλάξει. Η προεπεξεργασία με υπερμαγγανικό σε συνδυασμό με την προσθήκη χλωρίου μειώνει σημαντικά το σχηματισμό των παραπροϊόντων σε σχέση με εκείνα που θα σχηματίζονταν με την προχλωρίωση. Κατά αυτόν τον τρόπο το

υπερμαγγανικό κάλιο είναι υποκατάστατο του χλωρίου και μειώνει σημαντικά την οργανική ύλη που περιέχεται στο νερό (U.S EPA., 1999a).

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι εξαιρετικά δραστικό και δυνατό οξειδωτικό που έχει τη δυνατότητα να οξειδώνει ακόμη και τα πιο βασικά στοιχεία των οργανικών μορίων (Lozinski et al., 2003). Παρόλο που δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία κατά την παρασκευή του, η χρήση του δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη λόγω της μειωμένης αποτελεσματικότητας στην αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στο νερό (U.S EPA., 1999a).

7.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Παρόλο που το υπερμαγγανικό κάλιο αδρανοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς κυρίως βακτήρια και ιούς που περιέχονται στο νερό, δε χρησιμοποιείται ως πρωταρχικό ή εναλλακτικό απολυμαντικό μέσο. Το κόστος για την απαιτούμενη ποσότητα ως απολυμαντικό είναι απαγορευτικό, όπως επίσης ο χρόνος επαφής είναι ιδιαίτερα μεγάλος. Εντούτοις, χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και για την οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου, την απομάκρυνση οσμών και γεύσεων και τον έλεγχο του σχηματισμού παραπροϊόντων (U.S EPA., 1999a).

7.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Καθώς δε σχηματίζονται παραπροϊόντα με τη χρήση υπερμαγγανικού καλίου, οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία είναι ελάχιστοι. Η χρήση και η προσθήκη υπερβολικής ποσότητας υπερμαγγανικού καλίου είναι πηγές μαγγάνιου στο προς κατανάλωση νερό. Σε περίπτωση που δεν απομακρυνθεί η επιπλέον ποσότητα του υπερμαγγανικού καλίου με τη διήθηση, τότε το παραμένον μαγγάνιο προσδίδει καφέ ή μαύρο χρώμα στο νερό και δημιουργεί ιζήματα σε επιφάνειες με διαφορά θερμοκρασίας, όπως θερμοσίφωνες και πλυντήρια πιάτων (U.S EPA., 1999a).

7.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΠΑΘΟΓΟΝΟΥΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

Το υπερμαγγανικό κάλιο δε θεωρείται βασικό απολυμαντικό μέσο λόγω του υψηλού κόστους και του μεγάλου απαιτούμενου χρόνου επαφής, η οξειδωτική του όμως δράση συμβάλλει στην αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στο νερό (U.S EPA., 1999a).

7.3.1 ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΙΩΝ

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην αντιμετώπιση συγκεκριμένων ιών. Για την αδρανοποίηση poliovirus απαιτείται 5,0mg/l

υπερμαγγανικό κάλιο και χρόνος επαφής δύο ωρών (U.S EPA., 1999a). Καλύτερα ποσοστά αδρανοποίησης επιτυγχάνονται στους 23°C παρά στους 7°C, ενώ δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση για τιμές pH 6-8 (Bryant et al., 1992; U.S EPA., 1999a).

7.3.2 ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΩΤΟΖΩΩΝ

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πληροφορίες για την αδρανοποίηση των πρωτόζωων. Δεχόμενοι πως τα πρωτόζωα είναι πιο ανθεκτικά από του ιούς στην απολύμανση, οι δόσεις του υπερμαγγανικού και οι χρόνοι επαφής που απαιτούνται δεν έχουν πρακτική εφαρμογή (U.S EPA., 1999a).

7.3.3 ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ

Για την αποτελεσματική αδρανοποίηση των βακτηρίων απαιτούνται μεγάλες δόσεις υπερμαγγανικού καλίου. Πιο συγκεκριμένα για την αδρανοποίηση των κολοβακτηριδίων η απαιτούμενη ποσότητα είναι 2,5mg/l. Για την απενεργοποίηση των *Vibrio cholerae* και *Salmonella typhi* απαιτείται 20mg/l υπερμαγγανικό και χρόνος επαφής 24 ώρες. Ωστόσο οι παραπάνω παράμετροι δε συμβάλλουν στην εξασφάλιση της πλήρους απομάκρυνσης των συγκεκριμένων βακτηρίων από το πόσιμο νερό, και η υψηλή συγκέντρωση υπερμαγγανικού προσδίδει ροζ χρώμα στο νερό (U.S EPA., 1999a).



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Αχαρνών 364 & Γλαράκι 10B, Αθήνα, 11145

Τηλ: 211 1820 163-4-5 Φαξ: 211 1820 166

e-mail: enerchem@enerchem.gr

web site: www.enerchem.gr