

Dr. Fritz Kücke
 Dr. Kücke GmbH
 c/o Institut für Technische Chemie
 der Universität
 Callinstr. 3, 30167 Hannover
 E-Mail: kueke@kueke.de



Die Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch

Zusammenfassung

Die Vereinheitlichung der nationalen Trinkwasserverordnungen erfordert als gemeinsame Basis die Verwendung des europäischen Normenwerkes von DIN EN 878 bis DIN EN 14369. Zur Herstellung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch beschreibt die DIN EN 12671 drei Verfahren, nach denen ClO_2 als wässrige Lösung in der für das Trinkwasser notwendigen Reinheit hergestellt werden kann. Für die Erzeugung von Chlordioxidlösungen, die möglichst arm an Nebenprodukten sind, nach dem Salzsäure-Chlorit- oder dem Chlor-Chlorit-Verfahren müssen hohe Konzentrationen am Intermediat Cl_2O_2 erzeugt werden, um dessen Zerfall in Richtung ClO_2 und Chlorid zu fördern. Die Herstellung von ClO_2 durch die Reaktion von Natriumperoxodisulfat mit Chloritlösungen führt zu stabileren wässrigen Chlordioxidlösungen in einem pH-neutralen, wässrigen Milieu.

Schlagwörter: Wasseraufbereitung, Trinkwasser, Desinfektion, Chlordioxid

The Generation of Chlorine Dioxide for Human Application

Summary

The standardization of the European national drinking water rules requires the common use of the European standards from DIN EN 878 to DIN EN 14369. In DIN EN 12671 the generation of chlorine dioxide for human application is described. There are three procedures for generating pure chlorine dioxide solutions. For the generation of chlorine dioxide solutions poor in byproducts from the hydrochloric acid – chlorite procedure or from the chlorine – chlorite procedure there must be a high concentration of the intermediate Cl_2O_2 to accelerate the reaction to ClO_2 and Cl^- . The generation of chlorine dioxide by the reaction of sodium peroxodisulfate with sodium chlorite solutions results in more stable chlorine dioxide solutions in a pH-neutral milieu.

Keywords: water treatment, drinking water, disinfection, chlorine dioxide

1 Einleitung

Mit der Änderung der Trinkwasserverordnung vom 5. Dezember 1990 durch die neue Trinkwasserverordnung (TVO 2001) vom 28. Mai 2001, die am 1. Januar 2003 in Kraft getreten ist, ist die Normungsreihe „Produkte für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch“ im Bereich von DIN EN 878 bis DIN EN 14369 zur Grundlage für die Überprüfung der Anforderungen an die Aufbereitungsstoffe gemäß § 11 TVO 2001 geworden [1].

Die Verfahren und Edukte für die Herstellung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch sind im Regelwerk DIN EN 12671 beschrieben. Als Edukte für die Herstellung von ClO_2 werden hier die Stoffe Chlor (EN 937), Salzsäure (EN 939), Natriumchlorit (EN 938), Natriumperoxodisulfat (EN 12926), Natriumhypochlorit (EN 901) und Schwefelsäure (EN 899) genannt.

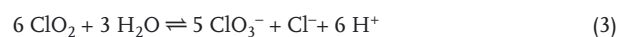
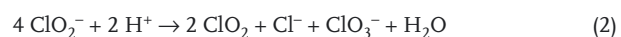
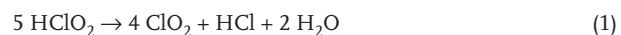
Diese Stoffe werden in den folgenden Chlordioxidherstellverfahren genutzt:

1. Salzsäure-Chlorit-Verfahren
2. Chlor-Chlorit-Verfahren
3. Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahren
4. Schwefelsäure-Hypochlorit-Chlorit-Verfahren.

Im Folgenden werden die in der DIN EN 12671 beschriebenen Verfahren 1 bis 4 vorgestellt. Das Herstellverfahren 4 ist ein modifiziertes Chlor-Chlorit-Verfahren. Für den Einsatz von Chlordioxid in Wasser für den menschlichen Gebrauch sind besondere Anforderungen an die chemischen Verfahren zur Erzeugung von Chlordioxid zu stellen, um möglichst reine Chlordioxidlösungen zu erhalten. Reaktionsmechanistische Betrachtungen zur Kinetik der einzelnen Reaktionen sind die Basis für die richtige Auswahl der Parameter zum Betrieb von Chlordioxidherstellungsanlagen.

2 Das Salzsäure-Chlorit-Verfahren

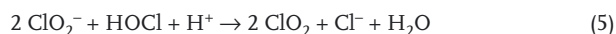
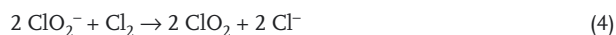
Zur Erzeugung von Chlordioxid werden hierbei eine 7,5 %ige Natriumchlorit- und eine 9 %ige Salzsäure-Lösung eingesetzt [2]. Beide Lösungen werden im Volumenverhältnis 1 : 1 zusammengeführt und erzeugen eine wässrige Chlordioxidlösung. Folgende Reaktionen liegen diesem Verfahren zugrunde:



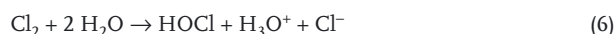
Die theoretische Ausbeute an Chlordioxid, bezogen auf Chlorit, beträgt somit nach Gleichung 1 80 %. Diese Ausbeute kann aber nahezu erst durch einen 1000 %igen Salzsäureüberschuss realisiert werden [2]. Dadurch, dass mit einem ca. 200–300 %igen Salzsäureüberschuss gearbeitet wird, kommt es nach Gleichung 2 zu einer Abnahme der Ausbeute an Chlordioxid auf ca. 68 %, bezogen auf Chlorit, und gleichzeitig zu einer Zunahme von Chlorat durch die Nebenreaktion 2. Des weiteren zerfällt Chlordioxid nach Gleichung 3 zu einem geringeren Teil in den konzentrierten Reaktionslösungen von 15–18 g ClO_2/l zu Chlorat und Chlorid. Aus diesem Grund werden die konzentrierten Chlordioxidlösungen schnell auf eine Konzentration von 2–3 g/l verdünnt bzw. direkt dem zu behandelnden Wasser in der gewünschten Konzentration zugegeben.

3 Das Chlor-Chlorit-Verfahren

Zur Erzeugung von Chlordioxid kann man hierbei sowohl unterchlorige Säure (HOCl) als auch Chlor (Cl_2) einsetzen, die beide in schnellen Reaktionen mit Natriumchloritlösungen reagieren. Hierzu wird aus gasförmigen Chlor und Wasser eine konzentrierte stark saure Chlorlösung erzeugt. Diese Chlorlösung trifft in einem Reaktor auf die alkalische Natriumchloritlösung. Chlor und Chlorit reagieren im Anschluss wie folgt:



Da die handelsüblichen Natriumchloritlösungen aus Stabilitätsgründen alle alkalisch eingestellt sind, muss mit einem Chlorüberschuss gearbeitet werden, da Chlor in wässriger Lösung wie folgt disproportioniert:



Durch die entstehende Salzsäure wird der pH-Wert der Chloritlösung abgesenkt, so dass die unterchlorige Säure bzw. Chlor mit den Chlorit-Ionen reagieren kann.

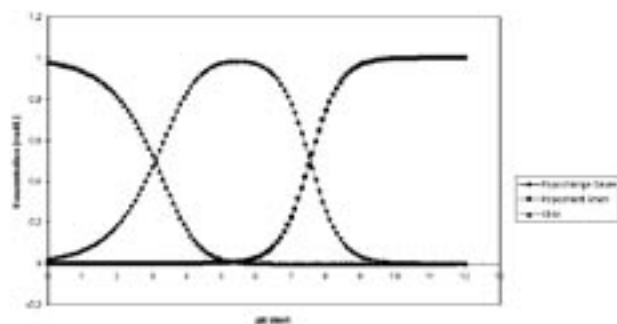


Bild 1: Konzentration von Chlor, HOCl und OCl^- als Funktion des pH-Werts

Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, muss die Reaktion bei pH-Werten < 6 durchgeführt werden, da die Bildung von Chlorat aus der Reaktion von Hypochlorit und Chlorit bei pH-Werten > 6 gemäß



zu einer vermehrten Chloratbildung führt [3]. In der Praxis arbeitet man daher mit einem ca. 30% igen Chlorüberschuss, um die alkalische Chloritlösung in den gewünschten sauren pH-Wertbereich zu bringen und einen Umsatz von $> 97\%$ Chlordioxid, bezogen auf Chlorit, zu erreichen [2]. Ein höherer Überschuss an Chlor führt nach



zu vermehrter Chloratbildung [4.1].

Eine weitere Möglichkeit, nach dem Chlor-Chlorit-Verfahren Chlordioxid herzustellen, ist das so genannte Dreikomponentenverfahren. Dieses unterscheidet man zum einen in das Natriumhypochlorit-Chlorit-Schwefelsäureverfahren (A) und das Chlor-Chlorit-Säureverfahren (B).

(A)

Bei diesem Verfahren werden die alkalische Natriumhypochloritlösung (Chlorbleichlauge) und die alkalische Natriumchloritlösung durch Schwefelsäure in den optimalen pH-Wertebereich von 3,5–4 gebracht. Die Alkalität (herrührend aus der Natronlauge und dem Natriumcarbonat) der alkalischen Edukte wird hierbei nicht mehr durch die Reaktion von gasförmigem Chlor mit Wasser zu Salzsäure und unterchloriger Säure gebrochen, sondern durch die Schwefelsäure. Auf einen Chlorüberschuss kann somit verzichtet werden. Nebenreaktionen, wie z. B. die Chloratbildung, werden dadurch zurückgedrängt.

(B)

Dieses Verfahren ist eine Modifikation des Chlor-Chlorit-Systems, derart, dass eine geringe Menge Säure – Salzsäure oder Schwefelsäure – dem Reaktionsgemisch zugeführt wird. Dadurch wird einerseits ein notwendiger Überschuss an Chlor zur Brechung der Alkalität des Eduktes alkalische Natriumchloritlösung minimiert, der zu einer vermehrten Chloratbildung führt, andererseits wird bei Verwendung von Salzsäure auch der notwendige Cl^- -Katalysator für den Prozess bereits zu Beginn des Prozesses zur Verfügung gestellt.

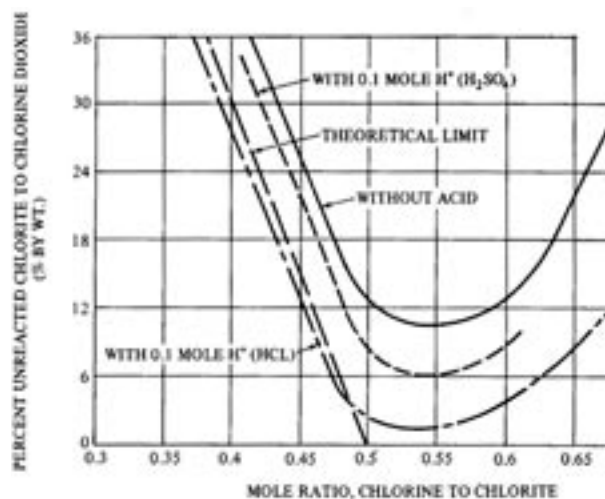
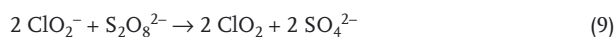


Bild 2: Chlordioxidausbeute, bezogen auf Chlorit, als Funktion des molaren Verhältnisses Chlor : Chlorit [4]

Dieser Katalysatoraspekt wird deutlich in Bild 2. Die Reaktion von alkalischen Chloritlösungen nur mit gasförmigen Chlor führt dazu, dass > 10 % des eingesetzten Chlorits nicht zu Chlordioxid reagieren, sondern zu dem Nebenreaktionsprodukt Chlorat. Bei Einsatz von Schwefelsäure und damit der Minimierung des Chlorüberschusses für die Alkalitätsbrechung führt dies lediglich zu ca. 6 % Umsatz des eingesetzten Chlorits zu Chlorat, während bei Einsatz von Salzsäure, und damit der zusätzlichen Bereitstellung des Chlorid-Katalysators, diese Nebenreaktion weitestgehend minimiert wird [4.2].

4 Das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren

Zur Erzeugung von Chlordioxid wird hierbei das Chlorit-Ion mittels des Peroxodisulfat-Ions zu Chlordioxid umgesetzt [5, 10]:

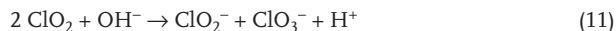


Damit eine reine Chlordioxidlösung hergestellt werden kann, die möglichst frei von Chlorit und Chlor ist und nur geringe Anteile an Chlorat enthält, muss das Chlordioxid in einem pH-Wertebereich hergestellt werden, in dem sowohl das Produkt Chlordioxid stabil ist [6] als auch die Edukte Chlorit- und Peroxodisulfat-Ion. Dieser pH-Wertebereich liegt zwischen 5,5 und 8.

Bei pH-Werten > 5,5 neigt das Edukt Chlorit-Ion nicht zur Disproportionierung in Chlordioxid, Chlorat und Chlorid, da der Gehalt an chloriger Säure, die einen pK_s Wert von 2 aufweist, hier extrem gering ist. Auch das Edukt Natriumperoxodisulfat ist bei diesem pH-Wert relativ beständig, während es bei geringeren pH-Werten zur Bildung der freien Peroxodischwefelsäure kommt, die einer raschen Hydrolyse zu Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) und Schwefelsäure unterliegt [7]:



Auch das Produkt Chlordioxid in wässriger Lösung ist im Neutralbereich sehr stabil [8.1, 9.1]. Im Alkalischen disproportioniert Chlordioxid gemäß folgender Gleichung:



Bei pH Werten unterhalb von 8 verschwindet die Disproportionierungstendenz des Chlordioxids [6].

Wird die Reaktionslösung rasch in einen pH-Wertbereich gebracht, in dem sowohl das Edukt (Chlorit) als auch das Produkt (Chlordioxid) stabil sind, kann die Oxidationsreaktion ohne störende Nebenreaktionen (weder als Zersetzung des Eduktes Chlorit noch als Zersetzung des Produktes Chlordioxid) ablaufen.

Die Reaktion des Chlorit-Ions mit dem Peroxodisulfat-Ion gemäß Gleichung 9 ist sehr langsam, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt – der Zerfall des Peroxodisulfat-Anions in zwei SO_4^- -Radikale – bei Raumtemperatur nur sehr langsam erfolgt. Aus diesem Grund ist die Herstellung von Chlordioxidlösungen nach diesem Verfahren ein Batch-Prozess. Eine Spontanbildung von Chlordioxid kann nicht erfolgen. Bis zur Explosionsgrenze (6–8 g ClO_2/l) kann jede beliebige Chlordio-

xidkonzentration hergestellt werden. Aus Gründen der Arbeitssicherheit ist es aber zweckmäßig, Chlordioxidkonzentrationen von < 3 g/l herzustellen. Diese sind gemäß Gefahrstoffverordnung nicht kennzeichnungspflichtig. Das Herstellungsverfahren wurde aus Sicht des Arbeitsschutzes als unbedenklich eingestuft [13]. Im Gegensatz zum Salzsäure-Chlorit- und zum Chlor-Chlorit-Verfahren ist es möglich, reine Chlordioxidlösungen aus geringkonzentrierten Chloritlösungen zu gewinnen. Die intermediär auftretenden hohen Chlordioxidkonzentrationen, die für die Reinheit der mit den beiden erstgenannten Verfahren hergestellten Chlordioxidlösungen unabdingbar sind und zwischen 15 und 20 g/l liegen, werden beim Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahren vermieden. Eine Explosionsgefahr geht zu keiner Zeit des Herstellverfahrens von dem Reaktionsgemisch aus.

Zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung nach dem Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren wird eine wässrige alkalische Chloritlösung mit einer sauren Natriumperoxodisulfatlösung gemischt, um eine homogene Reaktionsmischung zu erhalten. Der alkalischen Natriumchloritlösung ist hierbei eine Puffersubstanz (z. B. Dinatriumhydrogenphosphat oder Natriumcarbonat) zugemischt, um den pH-Wert der Reaktionsmischung im Bereich pH 7 zu stabilisieren.

Bei diesem Batch-Verfahren wird immer ein definiertes Volumen einer Chloritlösung mit einer definierten Chloritkonzentration mit einer definierten Menge eines Natriumperoxodisulfat/Natriumhydrogensulfat-Gemenges, welches in einer bestimmten Menge Wasser zu lösen ist, durch Vermischen zur Reaktion gebracht.

Da die Chlordioxidausbeute bei diesem Verfahren nahezu 100 %, bezogen auf Chlorit, ist [10], wird die Konzentration an Chlordioxid nach der Reaktion durch die Ausgangskonzentration des Eduktes Chlorit bestimmt. Durch fachlich qualifiziertes Personal ist sicherzustellen, dass die beiden Edukte gemäß Herstellervorschrift vollständig vermischt werden. Ist dies der Fall steht eine chloritfreie Chlordioxidlösung nach 24 Stunden Reaktionszeit und einer Reaktionstemperatur von $\theta = 30^\circ\text{C}$ zur Verfügung. Über z. B. ein Zeitglied (Zeitschaltuhr) kann nach der Reaktionszeit die Dosierpumpe eingeschaltet werden.

Erfolgt die Herstellung des Chlordioxids vor Ort aus dem Zweikomponentensystem durch den Verbraucher, so muss durch die automatische Extinktionsbestimmung des Reaktionsgemisches bei 360 nm exakt der Zeitpunkt ermittelt werden, an dem der vollständige Umsatz des Chlorits zu Chlordioxid erfolgt ist (z. B. 3 g Chlordioxid/l). Der molare Extinktionskoeffizient beträgt $1100 \pm 50 \text{ l}/(\text{mol} \times \text{cm})$. Das photometrische Verfahren ist anwendbar bis zu einer Nachweisgrenze von 0,02 mmol Chlordioxid/l, dies entspricht 1–2 mg ClO_2/l [8.2]. Erst bei Erreichen des Extinktionswertes für Chlordioxid, der dem vollständigen Umsatz des Chlorits zu Chlordioxid entspricht, kann das Signal der photometrischen Messzelle im Anschluss dazu verwandt werden, die Dosierpumpe in Betrieb zu nehmen, wenn durch den vollständigen Umsatz sichergestellt ist, dass kein Chlorit in das Trinkwasser dosiert werden kann.

Die Langzeitstabilität der so erzeugten Chlordioxidlösungen ist abhängig von der Temperatur und dem Lichteinfall. Es wurde festgestellt, dass bei dunkler Lagerung Chlordioxidlösungen

in handelsüblichen HD-PE-Behältern mit einem Gehalt von 2,86 g Chlordioxid/l innerhalb von 30 Tagen eine Abnahme um 10,5 % auf 2,56 g Chlordioxid/l erfuhren. Die Lagertemperatur betrug hierbei im Durchschnitt 5 °C. Eine Chloritrückbildung wurde nicht beobachtet. Der Chlordioxidverlust verteilte sich hierbei derart, dass ca. 36 % des verlustigen Chlordioxides als Gas durch das Behältermaterial diffundierte, während 35 % zu Chlorat oxidiert wurden – welches auf den überstöchiometrischen Einsatz des Natriumperoxodisulfats zurückzuführen ist – und 29 % als freies Chlor in der Lösung nach 30 Tagen wiedergefunden wurden[10].

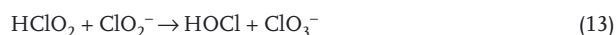
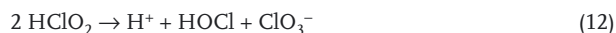
Eigene Untersuchungen ergaben bei einer Lagertemperatur von 30 °C in handelsüblichen HD-PE-Behältern die Abnahme der Chlordioxidkonzentration innerhalb von 30 Tagen von 2,62 g Chlordioxid/l auf 1,69 g Chlordioxid/l. Dies entspricht einer Abnahme von 35,5 %. Bei einer Dosierung dieser Chlordioxidlösungen in Trinkwasser bis zum zulässigen Grenzwert von 0,2 mg Chlordioxid/l wird nach 30 Tagen bei einer Lagertemperatur von 5 °C somit noch ein Wirkstoffgehalt von 0,18 mg Chlordioxid/l und bei einer Lagertemperatur von 30 °C ein Wirkstoffgehalt von 0,13 mg Chlordioxid/l erreicht.

Eine hinreichende Desinfektionskapazität kann somit innerhalb eines Monats durch die durch das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren hergestellten Chlordioxidlösungen sichergestellt werden. Aufgrund dieser Stabilität der so erzeugten Chlordioxidlösungen über einen Zeitraum von mindestens einen Monat für den Gebrauch im Trinkwasser kann das ausreagierte Reaktionsgemisch nach Überprüfung der Produktkonzentration durch einen Fachbetrieb auch direkt zum Verbraucher transportiert werden, um dort in die jeweilige Anwendung einzulagern. Die Dosierung der so hergestellten Chlordioxidlösung erfolgt gemäß DVGW-Arbeitsblatt W624 [12].

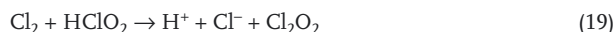
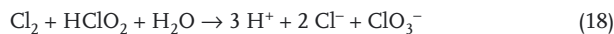
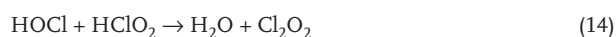
5 Reaktionsmechanistische Betrachtungen

Um die Reinheit von Chlordioxidlösungen als Produkt zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch sicherzustellen, ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus und der zugehörigen Kinetik Voraussetzung. Unter Reinheit ist hierbei die Minimierung von Chlorat- und Chlorit-Ionen und die Minimierung von freiem Chlor in den Produktlösungen, das in Folge wiederum gemäß Gleichung 8 zu Chloratbildung führt, zu verstehen.

5.1 Das (Salz)säure-Chlorit- und das Chlor-Chlorit-Verfahren



Gleichung 12 beschreibt die Initialreaktion der chlorigen Säure, wenn keine Chloridionen als Katalysatoren vorliegen, z. B. wenn die Ansäuerung der alkalischen Chloritlösung mit Schwefelsäure erfolgt. Diese Reaktion erfolgt im pH-Wertebereich zwischen 0,5 und 2 [14]. Dasselbe gilt für Gleichung 13.



Die nach den Gleichungen 12 und 13 gebildete unterchlorige Säure reagiert im Anschluss gemäß Gleichung 14 mit der chlorigen Säure zu dem Intermediat Cl_2O_2 [9.2]. Dieses zerfällt nach Gleichung 15 zu Chlordioxid und Chlor [15]. Dieser Zerfall ist stark von der Konzentration des Intermediates abhängig (siehe unten). Das Chlor reagiert jetzt in konzentrierten Lösungen von chloriger Säure gemäß Gleichung 19 zu weiterem Cl_2O_2 unter Bildung von Chloridionen, die in Folge katalytisch in den Reaktionsablauf eingreifen. In verdünnten Lösungen der chlorigen Säure hingegen reagiert das Chlor mit der chlorigen Säure unter Bildung von Chlorat nach Gleichung 18.

Gleichung 16 und Gleichung 17 beschreiben schließlich die vermehrte Chlorbildung in dem Prozess, welches sofort bei Anwesenheit von genügend chloriger Säure in den Reaktionen 18 und 19 weiterreagiert. Es ist zu erkennen, dass die Gleichungen 16, 17, 18, 19 und 15 das Salzsäure-Chlorit-Verfahren beschreiben, wobei Gleichung 18 zu einer vermehrten Chloratbildung in schwach konzentrierten Lösungen führt. Gleichung 14, 19, 15 und katalysiert durch das Chloridion Gleichung 17 stehen für das Chlor-Chlorit-Verfahren. Der Reaktionsmechanismus beider Verfahren ist über das Intermediat Cl_2O_2 gekoppelt.

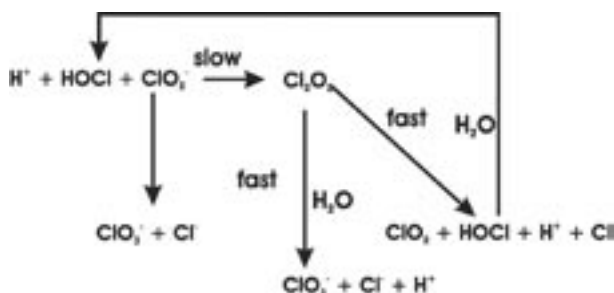
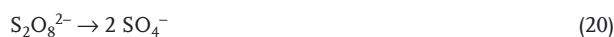


Bild 3: Reaktionsmechanismus der Bildung und des Zerfalls des Intermediates Cl_2O_2 [16]

Das Intermediat $\text{Cl}-\text{ClO}_2$ wird nur gebildet, wenn die Reaktanten in genügend hoher Konzentration in der Lösung vorliegen. Es wird in hohen Konzentrationen von ca. 100 g/l kurzfristig gebildet. Bei diesen hohen Konzentrationen kommt es zu einer Selbstkondensation gemäß Gleichung 15 oder zu einer Reaktion mit anwesendem Chlorit zu Chlordioxid und Chlorid. Wenn nur niedrige Konzentrationen der Edukte miteinander reagieren, kommt es zu einem Zerfall des verdünnten Intermediates $\text{Cl}-\text{ClO}_2$ zu Chlorat und Chlorid (Bild 3) [17].

5.2 Das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für dieses Verfahren ist der Zerfall des Peroxodisulfat-Ions in zwei SO_4^- Radikale gemäß Gleichung 20.



Ist dieses Radikal gebildet, so entzieht es dem Chlorit-Ion ein Elektron gemäß Gleichung 21.

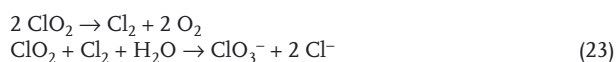


Zur Vermeidung der Bildung von freiem Chlor, durch das starke Oxidationsmittel SO_4^- , das nach obigen Reaktionsgleichungen zu einer Chloratbildung mit Chlordioxid führen kann, wird in möglichst chloridfreien Reaktionslösungen gearbeitet.

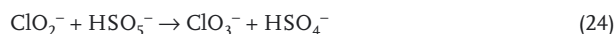
Zur Beschleunigung des in Gleichung 20 beschriebenen Vorganges ist zum einen mit überstöchiometrischen Mengen an Peroxodisulfat-Ionen zu arbeiten, zum anderen kann durch eine Temperaturerhöhung ein schnellerer Zerfall des Peroxodisulfat-Anions bewirkt werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein zu hoher Gehalt an Peroxodisulfat auch zu einer weitergehenden Oxidation des Chlordioxids nach Gleichung 22



zu Chlorat führen kann und auch erhöhte Temperaturen durch Thermolyse [8.3] gemäß Gleichung 23 zu einem Zerfall des gebildeten Chlordioxids führen können.



Des Weiteren ist die Reaktion im neutralen Bereich zu führen, um einen Zerfall des Peroxodisulfat-Ions zu Peroxomonosulfat (Caroat) und Schwefelsäure zu verhindern, da die Reaktion des Peroxomonosulfats mit Chlorit zu Chlorat führt [18].



6 Schlussfolgerung

Die Herstellung von möglichst reinen Chlordioxidlösungen nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren und dem Chlor-Chlorit-Verfahren bedingt zwingend den Einsatz von konzentrierten Edukten, um eine hohe Konzentration des Intermediates $\text{Cl}-\text{ClO}_2$ zu erreichen. Diese Konzentrationen müssen so gewählt werden, dass im Reaktor Chlordioxidkonzentrationen von ca. 15 g/l nicht unterschritten und von 20 g/l nicht überschritten werden. Die Herstellung von Chlordioxidlösungen aus schwach konzentrierten Chlorit-Salzsäure-Gemischen verbietet sich aufgrund der obengenannten Nebenreaktionen, die zu einer vermehrten Chloratbildung führen. Der pH-Bereich ist so einzustellen, dass Cl_2 gegenüber HOCl überwiegt.

Die konzentrierten Chlordioxidlösungen sind zur Vermeidung von übermäßiger Chloratbildung nach Gleichung 3 schnell auf geringere Konzentrationen < 3 g/l zu verdünnen. Diese im Sauren nicht langzeitstabilen Chlordioxidlösungen sind innerhalb weniger Stunden zu verbrauchen.

Die Chloritlösungen für das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren sollten eine Konzentration < 6 g/l aufweisen, damit nach einer 100 %igen Umwandlung des Chlorits zu Chlordioxid die Explosionsgrenze von Chlordioxidlösungen bei Raumtemperatur nicht überschritten wird. Der Überschuss an Natriumperoxodisulfat ist so zu wählen, dass zum einen die Reaktion beschleunigt wird, zum anderen die Chloratbildung nach Gleichung 22

minimiert wird. Die Reaktion ist zwischen pH 5,5 und pH 8 auszuführen.

Literatur

- [1] www.umweltdaten.de/daten/trink11.pdf
- [2] W. Kaschke et.al.: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid (ClO_2), *Wasser und Boden* **1990**, 4, 231–244
- [3] G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: The chemistry of chlorine dioxide, *Prog. Inorg. Chem.* **1972**, 15, 201–286
- [4.1] C. White: *The Handbook of Chlorination*, 2. Aufl., Van Nostrand Reinhold, New York, **1986**, S. 847
- [4.2] *ibid.*, S.854–857
- [5] F. Küke: Chlordioxid in der Trink- und Prozesswasserbehandlung, *Nachr. Chem.* **2000**, 48 (4), 544–546
- [6] DIN EN 12671 „Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Chlordioxid“, **2000**
- [7] Hollemann-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., S. 598, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**
- [8.1] W. J. Masschelein: *Chlorine Dioxide*, Ann Arbor Science Publisher, Michigan, **1979**, S. 50
- [8.2] *ibid.*, S. 98
- [8.3] *ibid.*, S.26
- [9.1] G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: The chemistry of chlorine dioxide, *Process Inorg. Chem.* **1972**, 15, 252
- [9.2] *ibid.*, 219
- [10] D. Schwesig: Untersuchung und Beurteilung des Zwei-Komponenten-Systems DK-DOX zur Herstellung von Chlordioxidlösungen für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Dezember 2003
- [11] DVGW-Arbeitsblatt W 291 „Reinigung und Desinfektion von Wasserverteilungsanlagen“, **2000**, S. 14 ff.
- [12] DVGW-Arbeitsblatt W 624 „Dosieranlagen für Desinfektionsmittel und Oxidationsmittel: Dosieranlagen für Chlordioxid“, **1996**, Kapitel 10.5 und 10.6
- [13] Schreiben der Berufsgenossenschaft der Gas-, Fernwärme- und Wasserwirtschaft, Juli 1999
- [14] F. Böhmländer: Entwicklung von Chlordioxyd aus Natriumchlorit mit Hilfe von Schwefelsäure, *Wasser – Abwasser* **1963**, 104 (18), 518
- [15] R. G. Kieffer, G. Gordon: Disproportionation of Chlorous Acid I. Stoichiometry, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 238
- [16] L. Granstrom, M. Israel: *The formation of chlorine dioxide from the reaction between chlorite and hypochlorous acid*, Division of Water, Air, and Waste Chemistry, Am. Chem. Soc., Minneapolis, **1969**, S. 137
- [17] D. Gates: *The chlorine dioxide handbook*, 2. Aufl., S. 15–16, American Water Works Association, Denver, **1998**
- [18] R. W. Johnson, J. O. Edwards: The Nucleophilic Reactivity of Chlorite Ion as Indicated by its Reaction Rate with Peroxomonosulfuric Acid, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2073–2074