

Chlordioxid in der Trink- und Prozeßwasserbehandlung

Chlordioxid ist ein bekanntes Desinfektionsmittel. Aufgrund der Instabilität dieses Gases und der Gefahr der Explosion von Luftgemischen mußte es bisher mit einer aufwendigen und gefährvollen Anlagentechnik hergestellt werden. Ein modifiziertes Persulfat/Chlorit-Verfahren eignet sich dazu, eine reine Chlordioxidlösung durch einfaches Vermischen von zwei Komponenten gefahrlos herzustellen.

● Als ältestes Desinfektionsmittel bei der Trinkwasserbehandlung ist das Chlor zu nennen, das 1774 der schwedische Chemiker Karl W. Scheele entdeckt hatte.¹⁾

Eine Neubewertung der Trinkwasserchlorung setzte mit dem Jahr 1974 ein. In diesem Jahr wurde die unerwünschte Bildung von Haloformen durch die Chlorung von Huminstoffen nachgewiesen.²⁾ Das hierbei als Hauptprodukt entstehende Chloroform als auch die anderen Haloforme gelten als mutagene und kanzerogene Stoffe. Seit diesem Zeitpunkt wurde nunmehr versucht, die Trinkwasserchlorung möglichst zu minimieren und durch Anwendung von alternativen Verfahren zu substituieren.

Da die Desinfektionswirkung eines Oxidationsmittels in hohem Maße von einem hohen Oxidationspotential abhängt,³⁾

sind für die Entkeimung vor allem neben hypochloriger Säure ($E_0 = 1,495 \text{ V}$) auch Ozon ($E_0 = 2,07 \text{ V}$) und Chlordioxid ($E_0 = 0,95 \text{ V}$) geeignet. Wasserstoffperoxid ($E_0 = 0,878 \text{ V}$) als auch Kaliumpermanganat ($E_0 = 0,588 \text{ V}$) sind in vielen Fällen als Desinfektionsmittel ungeeignet, da ihr Oxidationspotential, und damit ihre desinfizierende Wirkung, mit steigendem pH-Wert stark abnimmt.

Dieser Sachverhalt bedingt auch, daß die Trinkwasserverordnung als Desinfektionsmittel für Trinkwasser lediglich Chlor, Ozon und Chlordioxid zuläßt.⁴⁾

Chlordioxid vermeidet hierbei die oben genannten nachteiligen Wirkungen des Chlors und läßt sich im Verhältnis zu Ozon stabiler in den zu desinfizierenden Systemen sowie kostengünstiger herstellen.

Chemie des ClO_2

● Bei Chlordioxid handelt es sich um ein relativ stabiles Radikalmolekül. Das einsame Elektron hält sich hierbei im $3p_x$ -Orbital des Chloratoms auf.⁵⁾ Eine Dimerisierung des Moleküls erfolgt nicht.

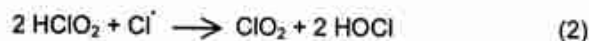
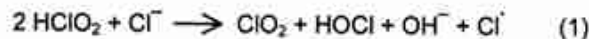
Chlordioxid ist ein instabiles Gas, das bei Temperaturen über -40°C explodiert.⁶⁾ Auch Chlordioxid/Luft-Gemische neigen unter ungünstigen Umständen zur Explosion, sobald der Chlordioxidgehalt über 10 Vol.-% ansteigt. Aus diesem Grund sollten auch keine wäßrigen Chlordioxidlösungen mit einem Gehalt über $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt werden.

Im Gegensatz zu Chlor, kann Chlordioxid somit nicht als Gas gehandhabt werden, sondern muß vielmehr am Verbrauchsort hergestellt oder als fertige wäßrige Lösung eingesetzt werden.

Klassische Herstellung des ClO_2

● Es gibt verschiedene Verfahren zur Chlordioxidherstellung. Eines nutzt die Disproportionierung der chlorigen Säure HClO_2 zu Chlordioxid und Chlorid. Ein anderes geht von Chlor bzw. unterchloriger Säure aus, die als Oxidationsmittel bei der Umsetzung des Chloritons zu Chlordioxid wirkt.

Bei diesen Verfahren entstehen Chlorationen, und die Chlordioxidlösungen sind nicht chlorfrei (z.B. Gleichung 1 und 2). Da eine hohe Ausbeute an Chlordioxid nur erzielt wird, wenn die Intermediatekonzentration des $[\text{Cl}_2\text{O}_2]$ entsprechend hoch ist, ist für beide Verfahren eine hohe Eduktkonzentration notwendig, so daß in den Reaktoren derart betriebener Generatoren Chlordioxidkonzentrationen von 10 bis 20 g



$\text{ClO}_2\text{-L}^{-1}$ erzeugt werden müssen. Aufgrund der Explosivität von Luft/Chlordioxid-Gemischen ist der Betrieb solcher Anlagen mit hohen Sicherheitsauflagen verbunden wie der Aufstellung der Anlagen in feuersicheren Räumen.

Herstellung nach dem Persulfat/Chlorit-Verfahren (DK-DOX)

● Grundlage dieses Verfahrens ist die Umsetzung des Chlorits $[\text{ClO}_2^-]$ mit dem Peroxodisulfat-Anion $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. Aufgrund der Reaktionsträgheit des Peroxodisulfats ist die Reaktionszeit bis zum quantitativen Umsatz des Chlorits zu Chlordioxid sehr viel länger als bei den oben genannten Verfahren. Die Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators in ionischer Form verkürzt die Reaktionszeit jedoch auf 24 Stunden. Vorteilhaft haben sich hierbei die Ver-

wendung von Silber- und Kupferionen erwiesen.

Die Darstellung der reinen ClO_2 -Lösung läuft folgendermaßen: In ein Volumenteil einer wässrigen Lösung mit $3 \text{g ClO}_2\text{-L}^{-1}$ wird ein dazu im genauen Verhältnis stehendes, in Wasser vorgelöstes Salzgemenge aus Natriumperoxodisulfat und einer festen Säure gegeben. Das Gebinde wird verschlossen. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird die Lösung aus dem Reaktionsgebilde mit nun $3 \text{g ClO}_2\text{-L}^{-1}$ dosiert.

Die so erzeugten reinen Chlordioxidlösungen haben eine Haltbarkeit von mehreren Wochen bei dunkler und kühler Lagerung in dicht verschlossenen Gebinden.

Hieraus ergeben sich im Verhältnis zu den beiden genannten klassischen Herstellungsverfahren für Chlordioxid, dem Säure/Chlorit- und dem Chlor/Chlorit-Verfahren, folgende Vorteile:

- keine spontane Bildung von Chlordioxid und

damit die Möglichkeit der gefahrlosen manuellen Vereinigung der beiden Eduktkomponenten,

- zu keinem Zeitpunkt der Reaktion werden explosionsfähige Chlordioxidkonzentrationen erzeugt,
- die Produktlösungen sind chlorfrei,
- die Produktlösungen sind pH-neutral.

Die Darstellung von reinen, wässrigen und haltbaren Chlordioxidlösungen als Kanisterware ermöglicht den Einsatz dieses Stoffes nunmehr in Anwendungsfeldern, die ihm bisher verschlossen geblieben sind.

Wasseraufbereitung mit Chlordioxid nach dem DK-DOX-Verfahren

● Die erste Anwendung fand das Chlordioxid, hergestellt nach dem DK-DOX-System, in der Desinfektion von zementausgekleideten Betonrohren nach dem Entwurf des DVGW-Arbeitsblattes W291 Reinigung und Desinfektion von Wasserverteilungsanlagen vom 13. April 1999. Die Wir-

kung der bis dahin in diesem Bereich gebräuchlichen Desinfektionsmittel (Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit) war vielfach nur gering, aufgrund des bei hohen pH-Werten stark abfallenden Oxidationspotentials. Sie könnten nunmehr durch das über den gesamten Trinkwasser-pH-Bereich gleichbleibend starke Desinfektionsmittel Chlordioxid ersetzt werden.

Desweiteren kann die Entkeimung von Tauchlackbädern die Qualität deren Oberflächenbeschichtungen sichern und erhöhen. Da Chlordioxid nicht mit den Badinhaltsstoffen reagiert, könnte es auch die zur Keimadaption neigenden organischen Biozide ersetzen. Voraussetzung für den Einsatz in solchen Bädern ist die Chlorfreiheit des Produktes.

Auch die dezentrale Wäsche von Obst und Früchten zur Erhöhung der Halt-

www.laborprodukte.de
Der Labor-Einkaufsführer

Zu viele Daten, zu wenig Information?

Umetrics AB, Schweden als Hersteller, und Umesoft GmbH als deutscher Vertreiber, präsentieren auf der ACHEMA 2000 die neuen Versionen MODDE 5.0 und SIMCA-P 8.0. MODDE 5.0 ist Chemie-Industriestandard für Versuchsplanung, -auswertung und Optimierung, SIMCA-P 8.0 ist das state-of-the-art Werkzeug für Datenanalyse, Kalibrierung, multivariate Modellierung und Batch-SPC! In Halle 9.1, Stand G7 finden Sie unseren Stand. Am Donnerstag, den 25. 5. 2000, ebenfalls in Halle 9.1, Saal R, Esprit, findet zum Thema multivariate Datenanalyse eine Vortrags-Session mit Dr. Krennrich, BASF, Dr. Krell und Dr. Jaeckle, Wacker Chemie, Dr. Hoelger, BDF-tesa, Prof. Wold, Umetrics, Prof. Orth, Umesoft, und anderen statt. Wir möchten Sie herzlich dazu begrüßen.

Umesoft GmbH, 65760 Eschborn

multivariate SPC ,
Batch-Modellierung,
Fehlerfrüherkennung: fax: 06173-608781

umesoft

www.umesoft.de

SIMCA-P 8.0

ACHEMA 2000

9.1 Stand G7

NEUESTE VERSION!!

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| + einfachste Handhabung | + multivariate SPC |
| + toller Datei-Import | + Batch-Modellierung |
| + PCA und PLS | + Fehlerfrüherkennung |
| + Wavelet/OSC-Filter | + On-Line Kopplung |
| + Zeitreihenanalyse | + Projekte/Schulung/Beratung |

barkeit dieser Lebensmittel wird zur Zeit mit dem DK-DOX-System durchgeführt. Desweiteren wird durch die Behandlung von Tankstellenkreislaufwasser eine Kontamination der Sandfilter, des Wassers und eine Beeinträchtigung der auf den Karosserieoberflächen aufgetragenen Wachsschicht vermieden.

Auch zur Beseitigung von Biofilmen in Hausinstallationen und zur anschließenden Vermeidung von Wiederverkeimungen mit Legionellen in Warmwassersystemen nutzt man dieses Chlordioxidverfahren, zum Teil in entsprechender Kombination mit anderen Desinfektionsmitteln.

Eine interessante Anwendung ist auch die Vermeidung des Biofouling

auf chlorsensitiven organischen Membranen, wie sie beispielsweise bei der VE(vollentsalztes Wasser)-Wasserbereitung in Gebrauch sind, die durch das chlorfreie Chlordioxid nicht zerstört werden. Weitere Applikationen befinden sich in der Erprobung und Markteinführung.

Trinkwasserbehandlung mit ClO_2

● Der Einsatz von Chlordioxid in der Wasserdesinfektion hat im Vergleich zur reinen Chlorung den großen Vorteil, daß die bei der Chlorung auftretenden oxidativen Nebenprodukte aufgrund des anderen Chemismus vermieden werden.

Die Environmental Pro-

tection Agency (EPA) der Vereinigten Staaten von Amerika gibt als Richtwert für die Summenkonzentration von Chlordioxid, Chlorit und Chlorat im Trinkwasser den Wert von $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ an. Unterhalb dieses Richtwertes ist die Verwendung von Chlordioxid als Desinfektionsmittel risikolos.⁷⁾ In der Bundesrepublik Deutschland ist der Trinkwassergrenzwert für Chlordioxid auf $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ und für Chlorit gleichfalls auf $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ festgelegt.⁴⁾ Eine $3 \text{ g ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ enthaltene DK-DOX-Lösung kann somit für die Desinfektion von 15000 Litern Trinkwasser eingesetzt werden.

Fritz Kücke,
Dr. Kücke GmbH, Hannover,
E-Mail: kueke@kueke.de

- 1) R. T. Baldwin, J. Chem. Education 1927, 313.
- 2) J. J. Rook, Water Treatment Examination, 1974, 23, 478.
- 3) S. Carlson, U. Hässelbarth, Vom Wasser, 1968, 35, 266.
- 4) Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe vom 12. Dezember 1990, BGBl I, Anlage 3, S. 2613.
- 5) E. J. Bowen, W. Min Cheung, J. Chem. Soc. 1932, 1200.
- 6) J. C. Mialocq et al., J. Phys. Chem. 1973, 77, 742.
- 7) Status Report on Development of Regulations for Disinfectants and Disinfection By Products, EPA 570/9-91-040, June 1991.



Analytica 2000

und Analytica Conference
München 11.-14. April 2000
GDCh: Halle B, Stand 502/504