

# Minimierung des Eintrages von Chlorat in das Trinkwasser bei der Desinfektion mit Chlordioxid

Markus Nickolay, Wolfram Seitz, Marcel Hörmann, Joachim Männer, Rudi Winzenbacher

Eingereicht: 03.07.2020

Begutachtet im Peer-Review-Verfahren: 07.08.2020

Wasseraufbereitung, Desinfektion, Trinkwasser, Chlordioxid, Chlorat, Minimierungsgebot, Eintrag

*Das Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung fordert eine Verringerung von Nebenprodukten bei der Desinfektion. Zuletzt wurden Höchstwerte für Chlorat bei der Dosierung von Chlordioxid, Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit festgelegt. Für die dauerhafte Dosierung betragen diese einheitlich 70 µg/l. Mit Hinblick auf den TDI (tolerable daily intake) bei Kleinkindern könnten auch 30 µg/l gerechtfertigt sein. Bei der Verwendung von Natriumhypochloritlösungen kann dieser Wert überschritten werden. Und auch bei der Herstellung von Chlordioxid vor Ort entsteht bei bislang üblichen Verfahren Chlorat in relevanten Mengen, welches dem Wasser zugegeben wird. Für ein neues Herstellungsverfahren mit integrierter Reinigung der Reaktionslösung konnte durch Untersuchungen bei der Landeswasserversorgung gezeigt werden, dass sich diese Menge um eine Größenordnung reduzieren lässt.*

## Minimization of adding chlorate to drinking water when disinfecting with chlorine dioxide

*The minimization requirement of the drinking water ordinance demands a reduction of by-products for the disinfection. For the use of sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and chlorine dioxide upper limiting values for chlorate were set lately. For continuous dosing, the values were uniformly set to 70 µg/l. Regarding the TDI (tolerable daily intake) for small children a value of 30 µg/l could also be justifiable. If sodium hypochlorite is used, this value can be exceeded. But chlorate also forms in relevant quantities and is added to the water when chlorine dioxide is produced on site by common processes. A new process to produce chlorine dioxide including a cleaning-step was tested at the Landeswasserversorgung. Results show that this process can reduce the amount of chlorate by one order of magnitude.*

### 1 Einführung

In Deutschland sind nach [1] Desinfektionsverfahren unter Verwendung von Chlordioxid ( $\text{ClO}_2$ ), Natriumhypochlorit ( $\text{NaClO}$ ), Calciumhypochlorit ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ), Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ), Chlorlösungen, Ozon ( $\text{O}_3$ ) und UV-Bestrahlung zugelassen. Dabei sind die Verfahren mit Ozon und UV-Bestrahlung nicht für die Aufrechterhaltung einer Desinfektionskapazität im Verteilungsnetz verwendbar und nach DVGW W 623 [2] ist Calciumhypochlorit nicht für die Dauerdesinfektion empfohlen.

Bei der Anwendung der Desinfektionsverfahren ist das sogenannte Minimierungsgebot zu beachten. Es lautet gemäß § 3 Absatz 6 der Trinkwasserverordnung [3]: „Kon-

zentrationen von chemischen Stoffen, die das Trinkwasser verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung von Einzelfällen möglich ist.“

Das Minimierungsgebot wird in der vom Umweltbundesamt geführten „Liste gemäß § 11“ [1] präzisiert. Dort heißt es in der Einleitung: „Ziel sollte es sein, ausschließlich solche Aufbereitungsstoffe einzusetzen, die den geringeren Gehalt an Verunreinigungen gegenüber Vergleichsprodukten aufweisen. (...) Das bedeutet für Desinfektionsverfahren, dass mittel- und langfristig solche Verfahren

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung von TDI, ARfD und Höchstwerten für Chlorat

	EFSA [5]	CVUA [4]		Höchstwerte nach Liste gemäß § 11 der TrinkwV [1]			
		Erwachsene	Kleinkinder	µg/l	ClO <sub>2</sub>	NaClO	Ca(ClO) <sub>2</sub>
		µg/l	µg/l				
TDI	3	90	30	70	für die dauerhafte Dosierung bis		
					0,4 mg/l ClO <sub>2</sub>	1,2 mg/l Cl <sub>2</sub>	
ARfD	36	1080	360	200	für die zeitweise Dosierung, wenn die Desinfektion nicht anders gewährleistet werden kann		
				700	für kurzfristige Notfälle bis		
					5,1 mg/l Cl <sub>2</sub>	4,7 mg/l Cl <sub>2</sub>	

TDI: tolerierbare tägliche Aufnahmemenge, ARfD: akute Referenzdosis  
 Erwachsene: Körpergewicht 60 kg, Aufnahmemenge 2 l/Tag  
 Kleinkinder: Körpergewicht 10 kg, Aufnahmemenge 1 l/Tag

bevorzugt eingesetzt werden, die eine geringere Belastung an unerwünschten Nebenprodukten erzeugen. (...)“ Schließlich wird in Teil I c der vorgenannten Liste [1] ein Höchstwert im Trinkwasser für Chlorat beim Einsatz von Natrium- und Calciumhypochlorit sowie Chlordioxid zur Desinfektion festgelegt. Für die dauerhafte Dosierung beträgt dieser derzeit einheitlich 70 µg/l.

Das Chemische und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA) gibt in einem Beitrag auf seinem Internetauftritt [4] an, dass die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (tolerable daily intake, TDI) für Chlorat bei Kleinkindern bei 30 µg/l im Trinkwasser erreicht wird und dass dieser Wert ebenso als Höchstwert für die dauerhafte Dosierung angesetzt werden könnte. Die Einschätzung des CVUA beruht auf einer Stellungnahme der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority, EFSA) [5], worin ein TDI von 3 µg Chlorat je kg Körpergewicht festgelegt wurde, einerseits und dem Ansatz einer Aufnahmemenge von einem Liter Trinkwasser je Tag bei einem Körpergewicht von 10 kg durch das CVUA andererseits. Auch das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) stimmt in [6] den Festlegungen der EFSA zu. Das BfR fordert langfristig einen niedrigeren Höchstwert, wobei es den aktuellen Wert von 70 µg/l für eine kurze Zeitdauer als akzeptabel ansieht.

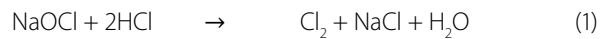
**Tabelle 1** gibt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Höchstwerte nach [1], dem von der EFSA [5] festgelegten Wert für den TDI und den daraus vom CVUA [4] berechneten Höchstwerten im Trinkwasser für Kleinkinder und Erwachsene. Zusätzlich zum TDI ist die ARfD (akute Referenzdosis) in die Tabelle aufgenommen.

Chlorat wird bei der Desinfektion ins Trinkwasser eingetragen, wenn Chlordioxid, Natrium- oder Calciumhypochlorit eingesetzt werden. Dabei ist Chlorat bei den Hypochloriten und auch beim Natriumchlorit schon im Biozidprodukt als Nebenbestandteil enthalten. Bei der Herstellung von Chlordioxid vor Ort entsteht es als Nebenprodukt der Reaktion.

Die Reinheitsanforderungen für Natriumhypochlorit sind in der DIN EN 901 [7], für Calciumhypochlorit in der DIN EN 900 [8] und für Natriumchlorit in der DIN EN 938 [9] festgelegt.

Nach [7] darf in einer Natriumhypochloritlösung ein Massenanteil von bis zu 5,4 % Natriumchlorat bezogen auf den Aktivchlorgehalt bei Lieferung durch den Hersteller enthalten sein.

Aktivchlor ist die Chlormenge, die beim Umsetzen mit Salzsäure frei wird:



Bei einer Ausnutzung der zulässigen Zugabe von 1,2 mg/l freien Chlors (Cl<sub>2</sub>) ins Trinkwasser ist so mit einer Chloratzugabe von 65 µg/l zu rechnen. Der Höchstwert für die dauerhafte Dosierung nach [1] wird praktisch ausgeschöpft, die Anforderungen aus [4] um mehr als 100 % überschritten. Während Transport, Umfüllung und Lagerung baut zudem ein Teil des Chlorits zu Chlorat ab. Eine aktuelle Untersuchung zur Bildung von Chlorat in Natriumhypochloritlösungen in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen findet sich in [10]. Dort wurden auch Natriumhypochloritlösungen bei der Anlieferung beim Wasserversorgungsunternehmen untersucht und Anteile an Natriumchlorat von bis zu 17 % festgestellt. Bis auf eine in [11] bis zum 31.12.2020 genehmigte Ausnahme zur allgemeinen Erprobung muss Chlordioxid für die Desinfektion von Trinkwasser nach [1] vor Ort aus Vorläuferstoffen erzeugt werden. Zulässige Vorläufersubstanzen sind Natriumchlorit in Kombination mit Chlor(-gas) (Cl<sub>2</sub>) oder mit Salzsäure oder mit Natriumperoxodisulfat. Am häufigsten verwendet werden das Chlorit-Chlor- (2) und das Chlorit-Salzsäure-Verfahren (3):

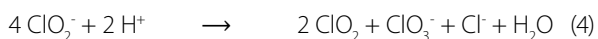


Die beiden Herstellverfahren nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik sind in DVGW 224 [12] und DVGW 624 [19] beschrieben. Die Mindestanforderungen an die Eigenschaften des vor Ort erzeugten Chlordioxids sind in der DIN EN 12671 [20] festgelegt.

Beim Chlorit-Chlor-Verfahren muss nach [12] für Chlor ein Überschuss von ca. 30 % eingesetzt werden, um das Natriumchlorit vollständig umzusetzen und eine vermehrte Chloratbildung zu vermeiden. Gleiches gilt beim Chlorit-Salzsäure-Verfahren für die Salzsäure. Hier führt nach [19] ein praxisüblicher Überschuss von 300 % zu einer Ausbeute von 70 % an Chlordioxid bezogen auf das eingesetzte Chlorit.

Das Reaktionsgemisch aus dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren (3) enthält nach Abschluss der Reaktion damit zumindest Chlordioxid, Salzsäure und nicht umgesetztes Chlorit. Die Lösung ist weiterhin stark sauer.

Nach [21] ist Chlorit ein Vorläufer des Chlorats. Im sauren Bereich disproportioniert es weiter zu Chlorat:



Die Anteile an Chlorat und Chlorit sind schließlich von den konkreten Bedingungen der Reaktion wie Temperatur, pH-Wert, Konzentrationen der Vorläuferstoffe und Verweilzeit, aber auch von der Qualität der Ausgangschemikalien abhängig.

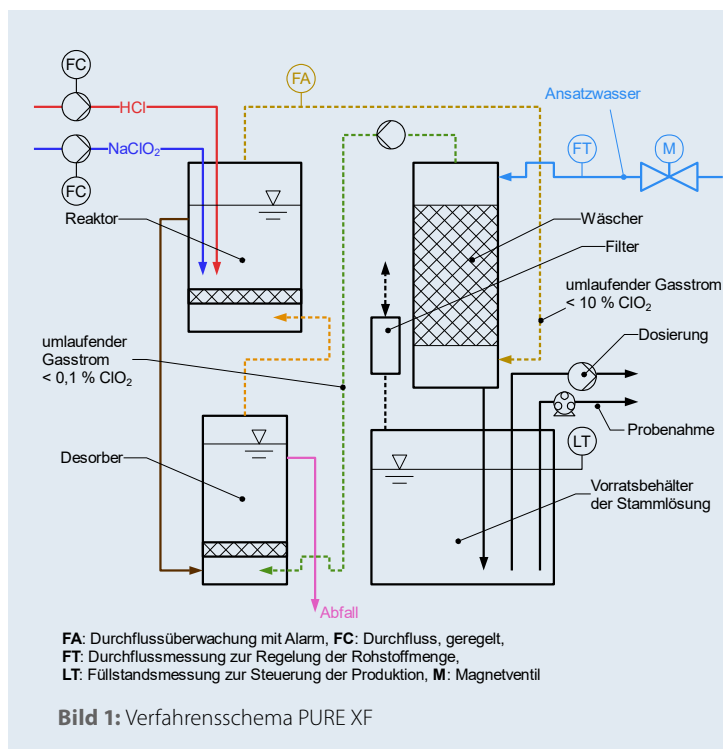
Bei den bislang üblichen Verfahren ist der Eintrag von Chlorit und Chlorat ins Trinkwasser daher unvermeidlich. Vor diesem Hintergrund wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von gereinigtem Chlordioxid untersucht. Es wurde im Rahmen eines Pilotversuchs getestet, inwieweit sich damit der Eintrag von Chlorat und Chlorit ins Trinkwasser minimieren lassen.

## 2 Verfahrensbeschreibung und Experimentelles

### 2.1 Herstellung von gereinigtem Chlordioxid

Bei dem untersuchten Verfahren erfolgt die Herstellung von Chlordioxid in der Erzeugungsanlage nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren (3). Auch hier entstehen im ersten Schritt die erwähnten Nebenprodukte.

Jedoch wird das Reaktionsgemisch nicht direkt verdünnt oder in das Trinkwasser dosiert, sondern durch einen umlaufenden Gasstrom wird das Chlordioxid aus der Reaktionslösung in Reaktor und Desorber gestrippt (vgl. **Bild 1**). Reaktor und Desorber stellen für sich genommen jeweils einen begasten Rührkessel dar, wobei der wesentliche Teil der Umsetzung der Rohstoffe im Reaktor abläuft. Durch die Reihenschaltung von Reaktor und Desorber entsteht eine kurze Rührkesselkaskade, die den Wirkungsgrad der Stoffübertragung von Chlordioxid in den Gasstrom dem Wirkungsgrad eines Gegenstromdesorbers annähert.



**Bild 1:** Verfahrensschema PURE XF

Weil die unerwünschten Nebenprodukte Chlorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) und Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) so gut wie keinen Dampfdruck aufweisen, bleiben diese im Reaktionsgemisch zurück. Das Chlordioxid im Gasstrom wird wiederum mithilfe eines Wäschers im Ansatzwasser gelöst und der abgereicherte Gasstrom dem Desorber und dem Reaktor mit einer Gasförderpumpe wieder zugeführt. So entsteht eine Stammlösung, die praktisch frei von Chlorit und Chlorat und anderen Ionen aus dem Reaktionsgemisch ist. Weil auch der erforderliche Salzsäureüberschuss weitestgehend zurückgehalten wird, unterscheiden sich pH-Wert und Leitfähigkeit der so erzeugten Stammlösung nicht wesentlich von den Werten des zur Herstellung eingesetzten Ansatzwassers.

Als Rohstoffe dienen eine wässrige Lösung von Natriumchlorit nach DIN EN 938 [9] sowie Salzsäure nach DIN EN 939 [22]. Die Rohstoffe werden mit Dosierpumpen dem Reaktor zugeführt. Der stöchiometrische Überschuss an Salzsäure beträgt dabei 150 % und ist ausreichend, weil das entstehende Chlordioxid fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (3) zugunsten der Bildung von Chlordioxid.

Die Menge der zugeführten Edukte wird wiederum in Abhängigkeit der Menge des Ansatzwassers geregelt. Als Ansatzwasser kann Trinkwasser verwendet werden. Das Verhältnis der Edukte zum Ansatzwasser ist dabei einstellbar, sodass Stammlösungen mit einer Konzentration von 0,2 bis 0,8 g/l Chlordioxid erreicht werden können. Herkömmliche Verfahren erzeugen typischerweise Stammlösungen mit 2 bis 3 g/l.



**Bild 2:** Technische Anlage zur Erzeugung von Chlordioxid während der Pilotversuche

Die Anlage erfordert keine Fremdsteuerung. Bei vorliegender externer oder manueller Freigabe startet die Produktion, wenn im Vorratsbehälter für die Stammlösung ein einstellbares Niveau unterschritten ist. Die Produktion stoppt, sobald der Vorratsbehälter befüllt ist. Die Entnahme der Stammlösung aus dem Vorratsbehälter erfolgt unabhängig davon. Sie kann z. B. mit einer oder mehreren Dosierpumpen oder mithilfe eines Injektors geschehen.

### 2.2 Pilotversuche zur Trinkwasserdesinfektion

Während der Pilotversuche zur Herstellung und Nutzung von gereinigtem Chlordioxid auf dem Gelände des Wasserwerks Langenau der Landeswasserversorgung stan-

den folgende Fragen im Vordergrund:

- Qualität der erzeugten Chlordioxid-Stammlösung,
- Stabilität der Stammlösung bei der Lagerung und
- Bildung von Nebenprodukten im behandelten Wasser.

Konkret hatten die Versuche zum Ziel folgendes zu beantworten:

- a) Wie ist die Zusammensetzung der Stammlösung in Bezug auf Chlordioxid, Chlorit und Chlorat und welchen pH-Wert und welche elektrische Leitfähigkeit hat diese?
- b) Sind diese Parameter reproduzierbar?
- c) Wie verändern sich die Parameter bei der Lagerung der Stammlösung?

Und exemplarisch:

- d) Welche Werte ergeben sich bei Zugabe der Stammlösung zu einer unbehandelten Wasserprobe und wie entwickeln sich diese Parameter über eine längere Zeit?

Zur Beantwortung der Fragen wurde eine Anlage, wie in **Bild 2** gezeigt, vor Ort installiert und über zwei Wochen wiederholt kurzzeitig betrieben. Die diskontinuierliche Betriebsweise wurde gewählt, um die Qualität des Verfahrens und der Erzeugungsanlage auch unter ungünstigen Bedingungen zu untersuchen. Die Dosierung der Stammlösung in das Trinkwasser erfolgte über eine vorhandene Dosierplatte und Dosierleitung. Der während der Pilotversuche entstandene Abfall wurde in einem Behälter mit vorgelegter Natronlauge neutralisiert und nach den Versuchen entsorgt. Gemäß Vorgabe der Trinkwasserverordnung [3] wurde die Pilotphase dem zuständigen Gesundheitsamt angezeigt und die Qualität des hergestellten Chlordioxids engmaschig kontrolliert.

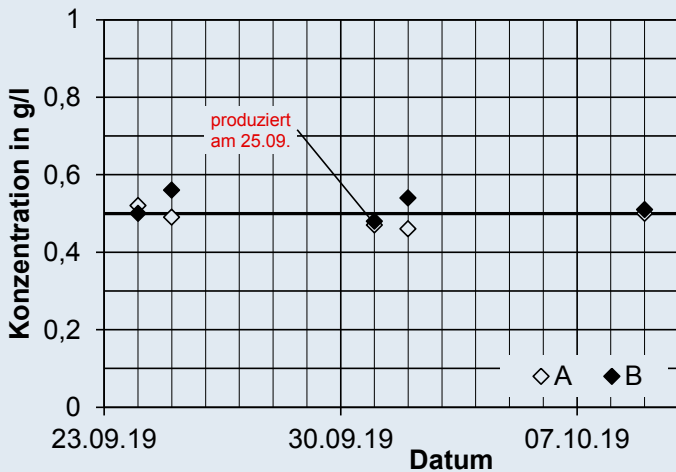
### 2.3 Probenahme und Analytik

Die Probenahme der Stammlösung erfolgte über einen Schlauch aus dem Vorratsbehälter der Stammlösung mit-

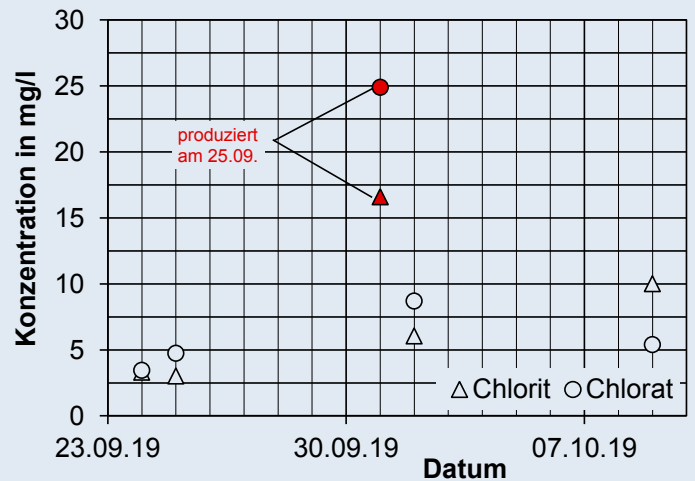
**Tabelle 2:** Untersuchungsverfahren

	Parameter	Methode	Verfahren	Probenvorbereitung	BG*
A	Chlordioxid	titrimetrisch, iodometrisch	DVGW Arbeitsblatt W 224 [12]		10 mg/l
B		spektroskopisch	UV-Spektroskopie [13]		10 mg/l
C		fotometrisch, DPD-Methode	DIN EN ISO 7393-2:2019-03 [14]		0,01 mg/l
D	Chlorit	ionenchromatographisch	DIN EN ISO 10304-4:1999-07 [15]	Ausblasen mit N <sub>2</sub>	0,05 mg/l
E		spektroskopisch	UV-Spektroskopie [13]	Ausblasen mit N <sub>2</sub>	10 mg/l
F	Chlorat	ionenchromatographisch	DIN EN ISO 10304-4:1999-07 [15]	Ausblasen mit N <sub>2</sub>	0,05 mg/l
G		flüssigkeitschromatographisch	Hausmethode HPLC-MS		0,001 mg/l
H	Leitfähigkeit	konduktometrisch	DIN EN 27888:1993-11 [16]		5 µS/cm
I	pH-Wert	elektrometrisch	DIN EN ISO 10523:2012-04 [17]		
J	Chlorid	ionenchromatographisch	DIN EN ISO 10304-1:2009-07 [18]		0,5 mg/l

\* BG: Bestimmungsgrenzen des Labors



**Bild 3:** Chlordioxidkonzentration der an verschiedenen Tagen produzierten Stammlösung (Methoden A und B, **Tabelle 2**)



**Bild 4:** Konzentration von Chlorit und Chlorat in der an verschiedenen Tagen produzierten Stammlösung (Methoden D und F, **Tabelle 2**)

hilfe einer Pumpe. Proben wurden an einem Hahn in 250 ml Braunglasflaschen abgefüllt, wobei die Flaschen jeweils zuvor mit Stammlösung gespült und anschließend randvoll gefüllt wurden, sodass keine Gasphase in der Flasche verblieb. Die Analytik erfolgte im vor Ort befindlichen Betriebs- und Forschungslabor der Landeswasserversorgung.

Zur Produktion einer frischen Stammlösung wurde die Anlage jeweils ca. 1 h betrieben und dann wieder abgeschaltet. In dieser Zeit wurden rund 360 l Stammlösung produziert, sodass das Volumen des Vorratsbehälters (ca. 100 l) mehrmals ausgetauscht wurde. Zur Bestimmung von Chlordioxid, Chlorat und Chlorit in der frischen Stammlösung wurden an verschiedenen Tagen wiederholt Proben genommen und auf diese Parameter untersucht. Zusätzlich wurde bei jeder Probennahme der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt. Die Proben der frischen Stammlösung wurden gekühlt und im Dunkeln gelagert sowie am Tag der Probenahme analysiert, sodass lagerungsbedingte Veränderungen der Proben minimiert wurden. Abweichend von dieser Vorgehensweise

handelte es sich bei einer Analyse (01.10.2019) um eine im Vorratsbehälter sechs Tage gelagerte Stammlösung. Diese „gealterte“ Stammlösung sollte ungünstige Produktionsbedingungen simulieren.

Zusätzlich fanden Untersuchungen von unterschiedlich lange gelagerten Proben statt, um die Alterung der Stammlösung näher zu untersuchen. Hierfür wurden aus einer Charge frisch produzierter Stammlösung insgesamt fünf Proben abgefüllt und im Dunkeln bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) gelagert. Zu Beginn, nach einem, zwei, fünf und sieben Tagen wurde je eine Probe analysiert. Es sind dieselben Parameter und zusätzlich Chlorid wie bei der frischen Stammlösung bestimmt worden. Die angewandten Untersuchungsverfahren sind wiederum **Tabelle 2** zu entnehmen.

**Tabelle 3** gibt eine Übersicht darüber, an welchen Tagen Stammlösung produziert, welche Proben genommen und wann diese Proben analysiert wurden.

Trinkwasser wird vor der Abgabe in das Netz häufig mit einer „Transportdesinfektion“ versehen. Die dabei typische Chlordioxidzehrung und Bildung von Nebenprodukten wurden in

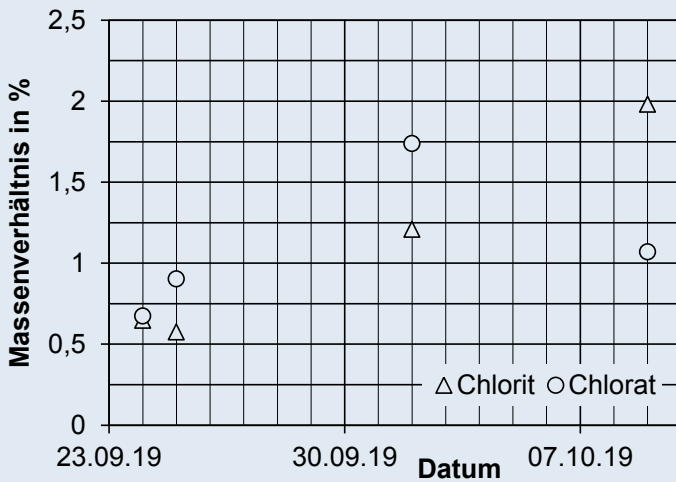
**Tabelle 3:** Erzeugung, Probenahme und Analyse der Stammlösung

	September 2019							Oktober 2019								
	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
S	F	F						L	F							F
P	1	2-6						7	8							9
A	1	2	3	4			5	7	8							9

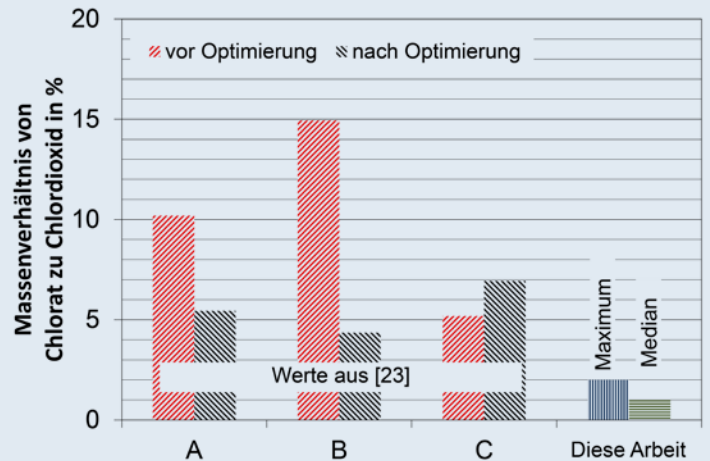
S: Stammlösung, F: frisch erzeugt, L: im Vorratstank der Anlage gelagert

P: Probenahme, 1-9: Probennummer

A: Analyse der Probe auf Chlordioxid, Chlorid, Chlorit, Chlorat, Leitfähigkeit, pH-Wert



**Bild 5:** Massenverhältnis von Chlorit und Chlorat zu Chlordioxid in frischer Stammlösung



**Bild 6:** Verhältnis von Chlorat zu Chlordioxid in der Stammlösung; Vergleich mit umgerechneten Daten aus [23], Bild 3

**Tabelle 4:** Leitfähigkeit und pH-Wert von Ansatzwasser und frisch produzierter Chlordioxid-Stammlösung

Probenahme u. Analyse	Stammlösung produziert am	elektrische Leitfähigkeit bezogen auf 25 °C nach Methode H, Tabelle 2		pH-Wert nach Methode I, Tabelle 2			
		Ansatzwasser	Stammlösung	Ansatzwasser		Stammlösung	
		µS/cm	µS/cm	pH-Wert	Temperatur °C	pH-Wert	Temperatur °C
24.09.2019	24.09.2019	538	543	7,60	18,1	7,24	19,9
25.09.2019	25.09.2019	519	524	7,58	18,5	7,24	20,0
01.10.2019	25.09.2019	507	530	7,71	20,7	7,06	21,3
02.10.2019	02.10.2019	520	526	7,59	20,8	7,25	21,7
09.10.2019	09.10.2019	528	541	7,48	18,9	7,23	19,9

einem Laborversuch untersucht. Dazu wurden ca. 4 l örtliches Grundwasser (Analyseauszug siehe **Tabelle 5**) mit der maximal zulässigen Konzentration von 0,4 mg/l Chlordioxid aus einer frischen Stammlösung (Probe 2 aus **Tabelle 3**) versetzt. Der Ansatz wurde in mit Chlordioxid ausgezehrten 250 ml Braunglasflaschen blasenfrei überführt und bei 10 °C gelagert. Unmittelbar nach dem Ansetzen, nach 24 h und nach 120 h wurden Chlordioxid, Chlorid, Chlorit, Chlorat, Leitfähigkeit und pH-Wert bestimmt.

## 2.4 Versuchsergebnisse

### 2.4.1 Chlordioxid in der Stammlösung

**Bild 3** zeigt die an verschiedenen Tagen ermittelte Konzentration an Chlordioxid in der von der Anlage produzierten Stammlösung. Chlordioxid in der Stammlösung wurde jeweils mit zwei Methoden (A und B, vgl. **Tabelle 2**) bestimmt. Es zeigt sich, dass die Werte nur wenig vom Zielwert 500 mg/l abweichen und die Abweichungen in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Unterschiede aus

den Bestimmungsmethoden selbst. Unter den gewählten (ungünstigen) Betriebsbedingungen ist die somit maximal zu erwartende Abweichung bei kleiner 10 %.

### 2.4.2 Chlorit und Chlorat in der Stammlösung

In den gleichen Proben wurden auch die Nebenprodukte Chlorit (Methode D aus **Tabelle 2**) und Chlorat (Methode F aus **Tabelle 2**) bestimmt (vgl. **Bild 4**). Alle frisch produzierten Stammlösungen weisen eine Konzentration von Chlorit und Chlorat von unter 10 mg/l auf. Die Hälfte der Werte liegt unter 5 mg/l.

Die Messwerte größer als 10 mg/l (Analyse von 31.09.2019) unterscheiden sich von den restlichen Werten, weil es sich bei dieser Probe nicht um frisch produzierte Stammlösung, sondern um die im Vorratsbehälter der Anlage gelagerte Charge vom 25.09.2019 handelte.

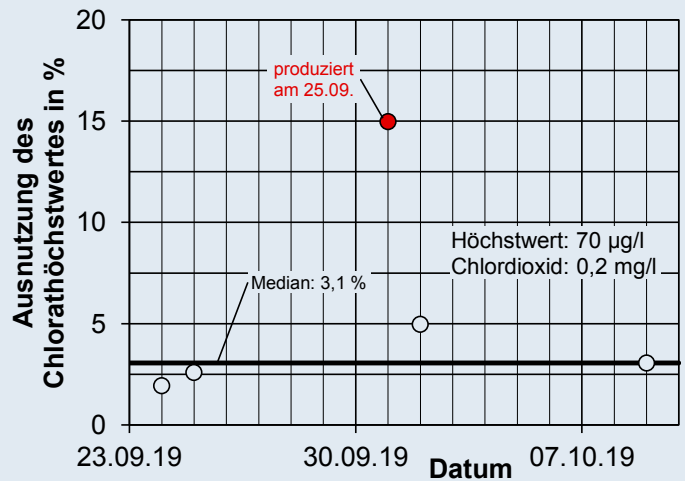
Wichtiger als die Konzentration der Stoffe selbst ist jedoch das Verhältnis der jeweiligen Konzentration des Nebenprodukts zur Chlordioxid-Konzentration in der

Stammlösung. Nur damit kann eine Aussage darüber getroffen werden, welche Mengen bei der Desinfektion in das Trinkwasser eingetragen werden.

**Bild 5** zeigt, dass die Masse von Chlorit und Chlorat, bezogen auf die Konzentration von Chlordioxid in der Stammlösung, bei allen frisch produzierten Chargen unter 2 % (Median < 1 %) und damit bei einem Verhältnis von 1:50 oder besser lag. Einer 2011 veröffentlichten Untersuchung [23] kann entnommen werden, dass in der Praxis auch Werte schlechter als 1:10 (bis zu einem Verhältnis von knapp 15 %) anzutreffen sind. In der Untersuchung wurde bei drei Wasserwerken (A, B, C), die mit dem Chlor-Chlorit-Verfahren arbeiten, die Stammlösung jeweils vor und nach einer Prozessoptimierung auf Chlorit untersucht und dabei auch Chlorat bestimmt. Durch eine Erhöhung des Chlorüberschusses wurde hier erreicht, dass die Konzentrationen an Chlorit in der Stammlösung erheblich sanken. Die Auswirkungen auf die Konzentration an Chlorat waren geringer. **Bild 6** zeigt die Daten aus [23] vor und nach der Optimierung (diagonal schraffierte Balken) im Vergleich zu den Ergebnissen aus dieser Untersuchung.

Würde die nach dem PURE-Verfahren produzierte Stammlösung mit dem Ziel in ein Wasser dosiert, eine Konzentration von 0,2 mg/l Chlordioxid unmittelbar nach der Zugabe zu erreichen, wäre die in **Bild 7** dargestellte Ausnutzung des Chlorathöchstwertes zu erwarten. Die jeweils frisch produzierten Chargen nutzen dann den Chlorathöchstwert nur zu maximal 5 % aus. Dies entspricht einer Konzentration weniger als 3,5 µg/l Chlorat. Die über sechs Tage im Vorratsbehälter der Anlage gelagerte Stammlösung (gefülltes Symbol in **Bild 7**) führt zu einer Ausnutzung des Höchstwertes von 15 %.

Bei der maximal zulässigen Zugabe von 0,4 mg/l Chlordioxid zum Trinkwasser ist bei frisch produzierten Char-

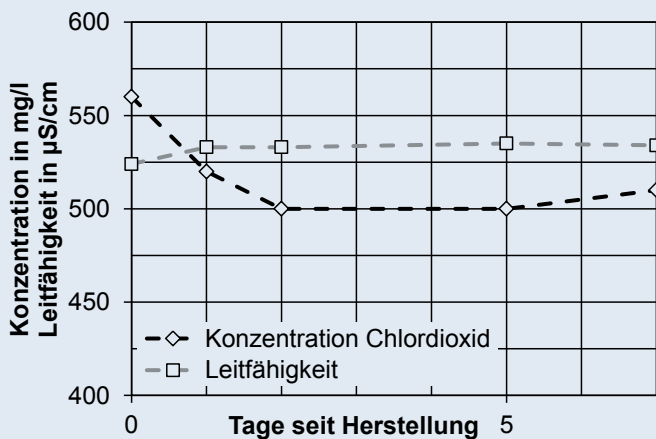


**Bild 7:** Theoretische Ausnutzung des Chlorathöchstwertes aus [1] durch Zugabe von Stammlösung

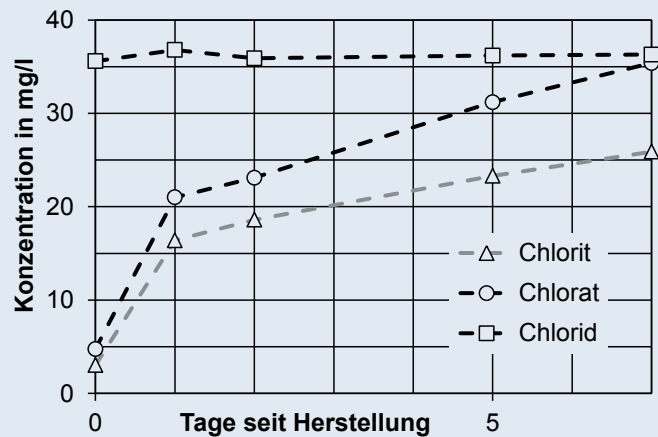
gen so mit einer Ausnutzung des Chlorathöchstwertes von lediglich ca. 10 % zu rechnen. Dies entspricht einem Wert von weniger als 7 µg/l Chlorat unmittelbar nach der Zugabe. Selbst mit der im Vorratstank der Anlage gealterten Probe vom 01.10.2019 (produziert am 25.09.2019) würden nur ca. 21 µg/l Chlorat erreicht und selbst damit die schärferen Empfehlungen hinsichtlich des Höchstwertes aus [4] unterschritten.

#### 2.4.3 Leitfähigkeit und pH-Wert der Stammlösung

In **Tabelle 4** sind die ermittelten Leitfähigkeiten und pH-Werte von Ansatzwasser und Stammlösung wiedergegeben. Die Leitfähigkeit der Stammlösung ist bis zu 5 % höher als die des jeweiligen Ansatzwassers und damit gegen-



**Bild 8:** Veränderung der Konzentration von Chordioxid (Methode B, **Tabelle 2**) und der Leitfähigkeit (Methode H, **Tabelle 2**) in der Stammlösung (Proben 2–6, **Tabelle 3**)



**Bild 9:** Veränderung der Konzentration von Chlorit (Methode D nach **Tabelle 2**), Chlorat (Methode F, **Tabelle 2**) und Chlorid (Methode J, **Tabelle 2**) in der Chlordioxid-Stammlösung (Proben 2–6, **Tabelle 3**)

**Tabelle 5:** Analyseauszug Grundwasser

Parameter	Dimension	Wert
Organisch geb. Kohlenstoff (TOC)	mg/l	0,6
Eisen	mg/l	< 0,01
Mangan	mg/l	< 0,0025
pH-Wert (16,2 °C)	--	7,02

über dieser praktisch unverändert. Beim pH-Wert ist eine Absenkung um lediglich weniger als einer halben Log-Stufe im Mittel zu beobachten. Ohne Reinigung über die Gasphase ist der pH-Wert der Stammlösung kleiner 1 und die Leitfähigkeit größer 20.000 µS/cm wie dem Anlagenhersteller aus früheren internen Untersuchungen bekannt ist.

**2.4.4 Zeitliche Veränderung der Stammlösung**

Zur Untersuchung der Alterung der Stammlösung wurden von einer Charge frisch produzierter Stammlösung zeitgleich die Proben 2 bis 6 (vgl. **Tabelle 3**) aus dem Vorratsbehälter der Anlage genommen und luftfrei in mit Stammlösung ausgezehrten Braunglasflaschen abgefüllt. Die erste Probe wurde unmittelbar nach der Entnahme analysiert, die restlichen Proben nacheinander über einen Zeitraum von einer Woche. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Bild 8** und **Bild 9** dargestellt.

Erwartungsgemäß wird Chlordioxid während der Lagerzeit abgebaut. Die Konzentrationen von Chlorit und Chlorat nehmen zu. Einem Verlust von 50 mg/l (0,74 mmol/l) Chlordioxid stehen ein Anstieg von Chlorit um 22,9 mg/l und von Chlorat um 30,1 mg/l gegenüber. Der Wert für Chlorid bleibt hingegen praktisch unverändert.

Damit würde auch eine sieben Tage alte Stammlösung bei einer Zugabe von 0,4 mg/l zum Trinkwasser nur zu

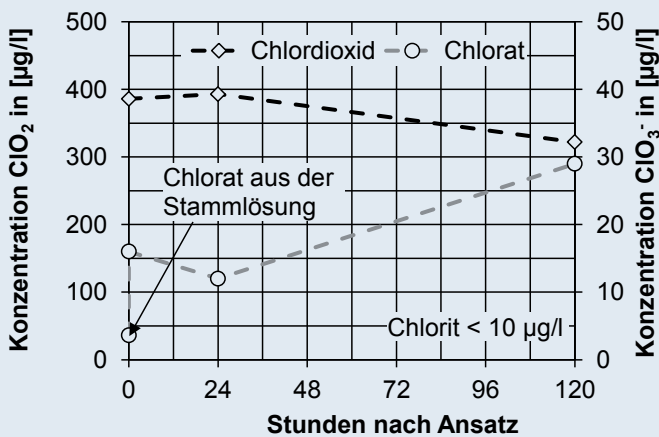
28 µg/l Chlorat unmittelbar nach der Zugabe führen und so den in [4] geforderten Höchstwert noch nicht überschreiten bzw. den in [1] festgelegten Höchstwert zu weniger als der Hälfte ausnutzen.

**2.4.5 Abbau von Chlordioxid und Bildung von Chlorat in einer Wasserprobe**

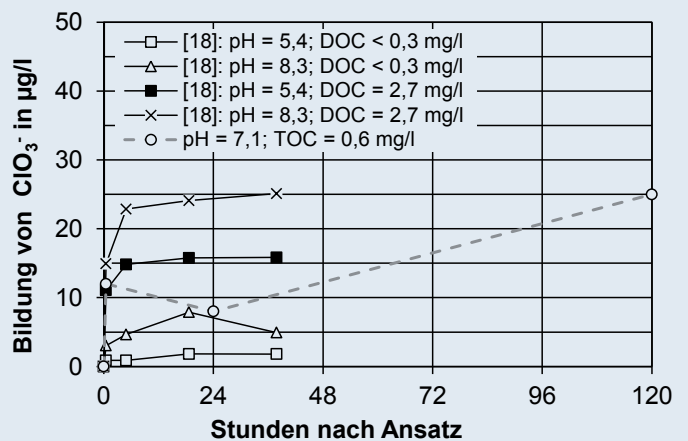
Unbehandeltes Grundwasser mit einem geringen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC, vgl. **Tabelle 5**) wurde in einem Laborversuch mit Chlordioxidlösung (aus Probe 2, **Tabelle 3**) versetzt, in drei Braunglasflaschen abgefüllt und bei 10 °C unter Lichtabschluss gelagert. Unmittelbar nach Zugabe, nach 24 h und nach 120 h wurden Chlordioxid, Chlorat und Chlorit bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Bild 10** dargestellt.

Es ist ein Abbau der Zugabe von knapp 400 mg/l Chlordioxid auf 320 mg/l nach 120 h festzustellen. Nach 24 h war der Messwert gegenüber der Zugabe praktisch unverändert. Der Wert für Chlorat liegt am Ende bei knapp 30 µg/l. Unter Abzug des in der Stammlösung gemessenen Chlorats ist eine Bildung von 25,4 µg/l nach 120 h festzustellen. Der in der Wasserprobe nach 120 h gemessene Wert von 29 µg/l Chlorat überschreitet den in [4] empfohlenen Wert nicht. Der Höchstwert aus [1] wird zu weniger als der Hälfte ausgenutzt. Die gemessenen Konzentrationen an Chlorit lagen jeweils unter der Bestimmungsgrenze der vom Labor verwendeten „Degussa-DPD-Methode“ (Analyseverfahren zur photometrischen Bestimmung von Chlordioxid, freiem gebundenem Chlor und Chlorit mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiammoniumsulfat in Trinkwässern) von 10 µg/l.

Die Zehrung von Chlor und Chlordioxid und die Bildung von Chlorat bei der Desinfektion von Trinkwasser wurde in [21] untersucht.



**Bild 10:** Veränderung der Konzentrationen von Chlordioxid (Methode C, **Tabelle 2**) und Chlorat (Methode G, **Tabelle 2**) in einer Grundwasserprobe nach Zugabe von Stammlösung (Probe 2, **Tabelle 3**)



**Bild 11:** Bildung von Chlorat (Methode G nach **Tabelle 2**) in der Grundwasserprobe (\* Daten aus [21])



Das Ergebnis der hier vorgelegten Untersuchung, wonach bei einem TOC von 0,6 mg/l und einem pH-Wert von 7,1 nach 24 h kein Abbau von Chlordioxid festzustellen war, deckt sich nicht mit den Werten aus **Bild 5** in [21]. Diesem ist zu entnehmen, dass in einem DOC-armen Wasser (< 0,3 mg/l) bei einer Zugabe von 400 mg/l Chlordioxid nach 60 min bei pH 5,4 noch 310 µg/l Chlordioxid und bei pH 8,3 noch 240 mg/l gefunden wurden.

**Bild 11** zeigt die Werte für Chlorat in der Grundwasserprobe im Vergleich zu Daten, die **Bild 7** in [21] entnommen wurden. Für die Darstellung wurde angenommen, dass die in [21] unter Laborbedingungen durch Oxidation von Natriumchlorit mit Natriumperoxodisulfat hergestellte Chlordioxidlösung frei von Chlorat war und die Messwerte dieser Arbeit wurden rechnerisch um das in der Stammlösung gefundene Chlorat reduziert.

Die so ermittelte Konzentration an Chlorat nach 120 h ist gleich dem Wert aus [21] für ein Wasser mit pH 8,3 und einem DOC von 2,7 mg/l nach 38 h. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine Untersuchung der Bildung von Chlorat über einen längeren Zeitraum als in [21] bei unterschiedlichen DOC- und pH-Werten noch notwendig ist.

### 3 Fazit

Bei der Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid kommt es unvermeidlich zur Bildung von Chlorat durch Abbau des Chlordioxids zu Chlorit und weiter zu Chlorat. Beide Abbauprodukte entstehen aber auch bei der Herstellung der Chlordioxidlösung vor Ort nach den üblichen Ausführungen des Chlorit-Chlor- oder Chlorit-Salzsäure-Verfahrens.

Der hier untersuchte neue Prozess nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren trennt die unerwünschten Nebenprodukte und auch den reaktionskinetisch erforderlichen Salzsäureüberschuss durch Reinigung über die Gasphase ab.

Die praxisnahen Untersuchungen bei der Landeswasserversorgung zeigen, dass die Bereitungsanlage unter ungünstigen Bedingungen reproduzierbar frische Chlordioxidlösung erzeugt, deren Massenanteil an Chlorat im Median 1 % desjenigen an Chlordioxid beträgt. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Stammlösungen sind gegenüber dem Ansatzwasser nur wenig verändert.

Bei der Lagerung dieser Stammlösung über einen Zeitraum von einer Woche kommt es zu einem erwarteten Abbau von Chlordioxid und einer Zunahme von Chlorit und Chlorat. Leitfähigkeit und Chloridkonzentration ändern sich hingegen praktisch nicht.

Exemplarisch wurde auch der Abbau von Chlordioxid und die Bildung von Chlorat in einem Ansatz aus unbehandeltem Grundwasser (TOC 0,6 mg/l) und frischer Stammlösung mit einer anfänglichen Zugabe von 0,4 mg/l Chlordioxid über 120 h untersucht. Im Vergleich zu Daten aus der Literatur [21] legen die Ergebnisse die

Vermutung nahe, dass es auch nach mehr als den dort betrachteten 38 h noch zu einer nennenswerten Bildung von Chlorat kommt.

Bei Verwendung der frischen Stammlösung wird der Höchstwert aus der Liste gemäß § 11 [1] für die dauerhafte Zugabe von bis zu 0,4 mg/l Chlordioxid unmittelbar nach der Zugabe rechnerisch zu maximal zu 10 % ausgenutzt. Für die entsprechende Zugabe von sieben Tage alter Stammlösung beträgt die Ausnutzung weniger als 50 %.

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit dem neuen Verfahren dem Minimierungsgebot aus der Trinkwasserverordnung Rechnung getragen werden kann.

#### Literatur:

- [1] Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 21. Änderung – (Stand: Dezember 2019) vom 3. Dezember 2019 BAnz AT 19.12.2019 B12.
- [2] DVGW-Arbeitsblatt W 623: Dosieranlagen für Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel - Dosieranlagen für Chlor und Hypochlorite. Ausg. 03/2013. WVGW-Verlag, Bonn.
- [3] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 99 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 328) geändert worden ist.
- [4] Dr. Carmen Breitling-Utzmann: Chlorat in Trinkwasser – Ein Update mit neuen Höchstwerten, am 02.01.2020 verfügbar unter [https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema\\_ID=2&ID=2714&Pdf=No&lang=DE](https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=2&ID=2714&Pdf=No&lang=DE).
- [5] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain: Risks for public health related to the presence of chlorate in food. EFSA JOURNAL, 13 (2015) Nr. 6. Am 27.08.2020 verfügbar unter <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4135>.
- [6] Bundesinstitut für Risikobewertung, Aktualisierte Stellungnahme Nr. 007/2018 des BfR vom 15. Februar 2018, Der Eintrag von Chlorat in die Nahrungskette sollte reduziert werden, am 16.12.2019 verfügbar unter <https://www.bfr.bund.de/cm/343/der-eintrag-von-chlorat-in-die-nahrungskette-sollte-reduziert-werden.pdf>.
- [7] DIN EN 901: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Natriumhypochlorit. Ausg. 12/2013. Beuth Verlag, Berlin.
- [8] DIN EN 900: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Calciumhypochlorit. Ausg. 09/2014. Beuth Verlag, Berlin.
- [9] DIN EN 938: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Natriumchlorit. Ausg. 09/2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [10] *Wricke, B., Bornmann, K.*: Begrenzung des Chloratgehaltes in Natriumhypochloritlösungen. energie | wasser-praxis, 71 (2020) Nr. 8, Seite 36 ff.
- [11] Zehnte Bekanntmachung der Ausnahmegenehmigungen gemäß § 12 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) – (Stand: Dezember 2019) vom 3. Dezember 2019 BAnz AT 19.12.2019 B13.
- [12] DVGW-Arbeitsblatt W 224: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid. Ausg. 02/2010. WVGW-Verlag, Bonn.
- [13] *Valenta, J.*: Analytische Überwachung des Chlors, Chlordioxids, Chlorits und Chlorats in der ClO<sub>2</sub>-Impflösung und in Trinkwasser, Gas - Wasser - Abwasser 68 (1988) Nr. 3, S. 149 – 154.

- [14] DIN EN ISO 7393-2: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor - Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Dialkyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen. Ausg. 03/2019. Beuth Verlag, Berlin.
- [15] DIN EN ISO 10304-4: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser. Ausg. 07/1999. Beuth Verlag, Berlin.
- [16] DIN EN 27888: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Ausg. 11/1993. Beuth Verlag, Berlin.
- [17] DIN EN ISO 10523: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Werts. Ausg. 04/2012. Beuth Verlag, Berlin.
- [18] DIN EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat. Ausg. 07/2009.
- [19] DVGW-Arbeitsblatt W 624 (A): Dosieranlagen für Desinfektionsmittel und Oxidationsmittel; Bereitungs- und Dosieranlagen für Chlordioxid. Ausg. 12/2015. WVGW-Verlag, Bonn.
- [20] DIN EN 12671: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Vor Ort erzeugtes Chlordioxid; Ausg. 09/2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [21] Schmidt, W. u. a.: Bildung von Chlorat bei der Desinfektion von Trinkwasser. Vom Wasser, 93 (1999), Seite 109 ff. Beuth Verlag, Berlin.
- [22] DIN EN 939: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Salzsäure. Ausg. 09/2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [23] Schmidt, W. u. a.: Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid – Möglichkeiten der Optimierung. energie | wasser-praxis, 62 (2011) Nr. 6, Seite 48 ff.



Autoren:  
**Dr.-Ing. Markus Nickolay**  
**(Korrespondenzautor)**  
 nickolay@hipurox.de

ASiRAL HiPUROX GmbH  
 Hermann-Wehrle-Str. 15  
 67433 Neustadt/Weinstraße

**Dr. Wolfram Seitz**  
**M.Sc. Marcel Hörmann**  
**Dipl.-Ing. (FH) Joachim Männer**  
**Dr. Rudi Winzenbacher**

Zweckverband Landeswasserversorgung  
 Betriebs- und Forschungslabor  
 Am Spitzigen Berg 1  
 89129 Langenau

# GASWASSERWISSEN



- Energiedatenmanagement & Smart City
- Rohre, Netze, Komponenten
- Energiespeicher & Sektorenkopplung
- Sichere Wasserversorgung
- Regenwasserbewirtschaftung
- Energie aus Abwasser

**Jetzt ein halbes Jahr unverbindlich testen!**

- gwf Wasser+Abwasser und gwf Gas+Energie ein halbes Jahr frei Haus
- Exklusive Angebote zu unseren Fachbüchern und Veranstaltungen
- Spannende Fachberichte und Interviews in jeder Ausgabe
- Nach Ablauf der Zeit endet der Bezug automatisch

