

DIN EN 18087



ICS 13.060.20

Einsprüche bis 2024-08-14

Entwurf**Anlagen zur In-Situ-Erzeugung von Bioziden –
Chlordioxid, hergestellt aus Natriumchlorit durch Ansäuern oder
Oxidation;
Deutsche und Englische Fassung prEN 18087:2024**

Devices for in situ generation of biocides –
Chlorine dioxide generated from sodium chlorite by acidification or oxidation;
German and English version prEN 18087:2024

Équipements pour le production in situ de biocides –
Dioxyde de chlore produit par acidification ou oxydation de chlorite de sodium;
Version allemande et anglaise prEN 18087:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-06-14 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 109 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN 18087:2024 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-07-13-01 AK „EN für Anlagen zur In-Situ-Erzeugung und Dosierung von Bioziden zur Wasserbehandlung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Juni 2024

prEN 18087

Anlagen zur In-Situ-Erzeugung von Bioziden – Chlordioxid, hergestellt aus Natriumchlorit durch Ansäuren oder Oxidation

Devices for in situ generation of biocides – Chlorine dioxide generated from sodium chlorite by acidification or oxidation

Équipements pour la production in situ de biocides – Dioxyde de chlore produit par acidification ou oxydation de chlorite de sodium

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Verfahren zur Herstellung der Chlordioxidlösungen	9
4.1 Allgemeines	9
4.2 Eigenschaften	9
4.3 Anforderungen an die Erzeugung von Chlordioxid	11
4.4 Chlorit-Säure-Verfahren (Chlordioxid-Erzeugung aus Natriumchlorit durch Ansäuerung)	12
4.4.1 Reaktionsbedingungen für die Erzeugung von Chlordioxid	12
4.4.2 Auswahl des Systems	12
4.5 Chlorit-Chlorgas-Verfahren und Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (Chlordioxid-Erzeugung durch Oxidation von Natriumchlorit)	17
4.5.1 Chlorit-Chlorgas-Verfahren	17
4.5.2 Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren	20
4.6 Anforderungen an die Chlordioxid-Dosierstelle kontinuierlich betriebener Systeme . .	28
4.7 Pufferbehälter	29
4.7.1 Allgemeines	29
4.7.2 Anforderungen an den Pufferbehälter	29
4.7.3 Maßnahmen gegen die Freisetzung von gasförmigem Chlordioxid	29
4.7.4 Anforderungen an die Chlordioxid-Dosierungseinrichtung	30
4.8 Auffangwannen	30
4.9 Rückflussverhinderung	31
4.10 Reinigungsverfahren	31
4.10.1 Allgemeines	31
4.10.2 Technische Ausführung	31
4.10.3 Anforderungen an Reinigungsverfahren	32
5 Werkstoffe für Chlordioxid-Systeme	33
6 Ausstattung des Raums oder Bereichs für den Einbau des Chlordioxid-Systems	33
7 Betrieb und Wartung	33
8 Dokumentation	34
9 Prüfanforderungen	35
9.1 Allgemeines	35
9.2 Umfang der Prüfung	35
9.3 Systemdokumentation	35
9.4 Chemische Charakterisierung	36
9.4.1 Allgemeines	36
9.4.2 Probenahme	36
9.4.3 Bestimmung des pH-Wertes und der Temperatur	38
9.4.4 Chemische Charakterisierung der durch das Chlorit-Säure- und das Chlorit-Chlorgas-Verfahren erzeugten Chlordioxidlösung	38
9.4.5 Chemische Charakterisierung der durch das Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren erzeugten Chlordioxidlösung	45
9.5 Ausbeute der Chlordioxid-Erzeugung	47
9.5.1 Allgemeines	47
9.5.2 Berechnung der Ausbeute	47
Anhang A (informativ) Zersetzungsbedingungen für Chlordioxid in Lösung	48
Anhang B (informativ) Bestimmung von Chlordioxid in Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 10,0 mg/l	49

Anhang C (informativ) Bestimmung von Chlordioxid in Lösungen im Konzentrationsbereich von 10–30 mg/l	51
Literaturhinweise	53

Bilder

Bild 1 — Löslichkeit von Chlordioxid in Wasser (siehe Gates et al. [3] und Ishi [12])	10
Bild 2 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das kontinuierlich nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird	14
Bild 3 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird	16
Bild 4 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das nach dem Chlorit-Chlorgas-Verfahren betrieben wird	18
Bild 5 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und mit Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit einer Mischkammer und einem Pufferbehälter) betrieben wird	22
Bild 6 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und mit Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (quasikontinuierlicher Prozess) betrieben wird	23
Bild 7 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das kontinuierlich und ohne Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit direkter Dosierung über eine Dosierstelle oder in einen Pufferbehälter) betrieben wird	26
Bild 8 — Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und ohne Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit Dosierung in eine Umgehungsleitung) betrieben wird	27
Bild 9 — Typisches Blockdiagramm für die Integration der Reinigung in ein Chlordioxid-System, das nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird	32
Bild 10 — Schematische Darstellung der Entgasung einer Chlordioxid-Probe	44

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 18087:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Hinsichtlich möglicher ungünstiger Auswirkungen auf die Gesundheit von Menschen und Tieren sowie auf die Umwelt, die durch das in diesem Dokument behandelte Produkt verursacht werden, enthält dieses Dokument keine Angaben darüber, ob das Produkt ohne Einschränkungen in den einzelnen EU- oder EFTA-Mitgliedstaaten verwendet werden darf.

ANMERKUNG Solange die Einführung überprüfbarer europäischer Kriterien noch aussteht, wird auch auf gegebenenfalls geltende nationale Vorschriften verwiesen.

Systeme nach diesem Dokument dürfen in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, z. B. für Trinkwasser, Schwimm- und Badebeckenwasser, Abwasser, Luftbehandlung, Oberflächendesinfektion usw. Zusätzlich zu diesem Dokument geltende Anforderungen sollten beachtet werden, wenn dies für die jeweilige Anwendung erforderlich ist.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument enthält Anforderungen an Dosiersysteme zur Chlordioxid-Erzeugung nach dem Chlorit-Chlorgas-Verfahren, dem Chlorit-Säure-Verfahren und dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren, die für die Desinfektion und die Oxidation von Substanzen in Wasser verwendet werden.

Die Chlordioxid-(ClO₂-)Lösung wird vor Ort (*in situ*) durch automatisiertes Mischen von chemischen Ausgangsstoffen (Präkursoren) hergestellt. Dieses Dokument gilt für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, von Spülwasser für Filter von Schwimm- und Badebecken sowie für andere Nutzungen (z. B. Kühlwasser, Prozesswasser usw.).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 901, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Natriumhypochlorit*

EN 937, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Chlor*

EN 938, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Natriumchlorit*

EN 939, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Salzsäure*

EN 1717, *Schutz des Trinkwassers vor Verunreinigungen in Trinkwasser-Installationen und allgemeine Anforderungen an Sicherungseinrichtungen zur Verhütung von Trinkwasserverunreinigungen durch Rückfließen*

EN 12671, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Vor Ort erzeugtes Chlordioxid*

EN 12926, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Natriumperoxodisulfat*

EN 15363, *Produkte zur Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser — Chlor*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696)*

EN ISO 10304-4, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser (ISO 10304-4)*

EN ISO 12100, *Sicherheit von Maschinen — Allgemeine Gestaltungsleitsätze — Risikobeurteilung und Risikominderung (ISO 12100)*

EN IEC 60751, *Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren (IEC 60751)*

ISO 3165, *Sampling of chemical products for industrial use — Safety in sampling*

ISO 6206, *Chemical products for industrial use — Sampling — Vocabulary*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Chlordioxid-System

ClO₂-System

Behandlungssystem, in das verschiedene chemische Präkursoren mittels Dosierungseinrichtungen in festen oder kontrollierten Anteilen in eine Mischkammer des Systems eingebracht werden, um Chlordioxid vor Ort zu erzeugen und für kurzfristigen Gebrauch bereitzustellen

3.2

Präkursor

Stoff, der in das Chlordioxid-System zur Herstellung des Biozid-Wirkstoffs eingespeist wird

3.3

Mischkammer

Bestandteil eines Chlordioxid-Systems, in dem die Präkursoren gemischt und in ClO₂ umgewandelt werden

3.4

Umgehung

Teilstrom zur Verdünnung von Chlordioxidlösungen auf niedrigere Konzentrationen, was auch durch Verdünnen mit Speisewasser erreicht werden kann

3.5

Ausgasung

Freisetzung von Chlordioxid aus seiner wässrigen Lösung

3.6

Reinigungsverfahren

Verfahren zur Reinigung des frisch erzeugten Chlordioxids durch Entfernen von aus Präkursoren und aus der Synthese stammenden Verunreinigungen, z. B. durch eine Überführung in die Gasphase

3.7

Reaktionszeit

Verweilzeit der Präkursoren nach vollständiger Durchmischung in der Mischkammer unter Betriebsbedingungen, um die Nennleistung zu erreichen

3.8

Nennleistung

unter festgelegten Bedingungen bestimmte und vom Hersteller angegebene größte Menge des erzeugten Chlordioxids eines Chlordioxid-Systems

3.9

Dosierungseinrichtung

Anlage oder Baugruppe zur Dosierung von Präkursoren, einschließlich Dosierpumpe oder Injektor, Dosierleitung, Mischvorrichtung, Einspeisepunkt und Anschlussstücke

3.10

zur Prüfung befähigte Person

Person, die aufgrund ihrer technisch-wissenschaftlichen Ausbildung, ihrer Berufserfahrung und ihrer Kenntnisse der einschlägigen Normen und Vorschriften fähig ist, ein Chlordioxid-System hinsichtlich Funktionen und Sicherheit zu beurteilen

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Person kann vom Hersteller oder von einer unabhängigen dritten Organisation (z. B. einer Prüfstelle) kommen; ein Prüfer nach EN ISO/IEC 17020, Typ C [17] erfüllt dieses Kriterium uneingeschränkt.

3.11

Chlordioxid-Dosierung

kontrollierter Vorgang der Zugabe von Chlordioxidlösungen

3.12

Dosierkapazität

Volumenstrom je Zeit oder Volumenstrom der Dosierungseinrichtung

3.13

Speisewasser

dem System zugeführtes Wasser, das den chemischen Anforderungen der entsprechenden Spezifikationen des Herstellers entspricht und das, zusätzlich zum Verdünnen des Produkts oder der Präkursoren, auch in die Reaktion eingeleitet oder als Treibwasser verwendet werden kann

3.14

Verdünnungswasser

dem System zugeführtes Speisewasser, das zum Verdünnen des erzeugten Chlordioxids oder der Präkursoren verwendet wird

3.15

Pufferbehälter

Behälter zur vorübergehenden Bereitstellung der erzeugten Chlordioxidlösung, die für die Anwendung bestimmt ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Es kann einer oder es können mehrere Behälter vorliegen.

3.16

Ausbeute

Angabe, wie vollständig die in der chemischen Reaktionsgleichung dargestellte Reaktion unter praktischen Bedingungen abläuft

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Differenz zwischen der tatsächlichen Ausbeute und einer Ausbeute von 100 % ist durch nicht reagierende Präkursoren oder nicht in der chemischen Reaktionsgleichung dargestellte Reaktionsnebenprodukte bedingt.

BEISPIEL Wenn in einem Reaktionsansatz 9,5 g Chlordioxid statt der entsprechend der Reaktionsgleichung



erwarteten 10 g Chlordioxid erhalten werden, beträgt die Ausbeute 95 %.

3.17

Umsatzrate

Angabe des prozentualen Anteils an Chlordioxid-Molekülen, die aus einem Molekül der Ausgangsverbindung entsprechend der chemischen Reaktionsgleichung erzeugt werden (d. h. das stöchiometrische Verhältnis)

BEISPIEL Das Chlorit-Säure-Verfahren beruht auf der folgenden Reaktionsgleichung:



Aus 5 Molekülen des Präkursors Natriumchlorit werden 4 Moleküle Chlordioxid gebildet; die Umsatzrate beträgt daher 80 %.

3.18

Stabilitätskurve

Darstellung der Konzentration des Chlordioxids und der Nebenprodukte bei der angegebenen Temperatur über die Zeit

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei Systemen mit Pufferbehältern bildet dies eine Grundlage, um sicherzustellen, dass sich der Wirkstoffgehalt und die Menge der Nebenprodukte wie Chlorat der erzeugten Chlordioxidlösung im Pufferbehälter in der Zeit zwischen Erzeugung und Dosierung der Chlordioxidlösung in die Anwendung nicht unzulässig verändern.

4 Verfahren zur Herstellung der Chlordioxidlösungen

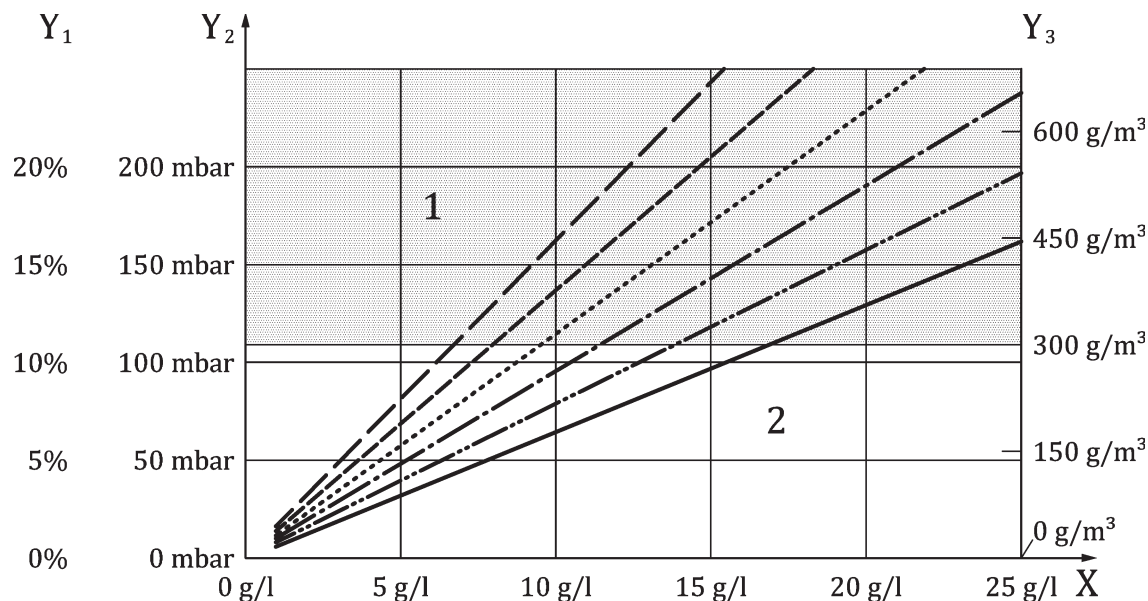
4.1 Allgemeines

Chlordioxid wird in der Wasseraufbereitung nicht nur zur Desinfektion, sondern unter anderem auch zur Vor-oxidation eingesetzt, weil es aufgrund seines hohen Normalpotentials Phenole, andere organische Stoffe und komplexgebundene Metalle oxidiert, ohne chlorierte Nebenprodukte zu bilden. Auf die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch muss EN 12671 angewendet werden.

4.2 Eigenschaften

Chlordioxid ist ein gelb- bis orangefarbener Stoff mit einem Siedepunkt von 11 °C und einem Schmelzpunkt von –59 °C bei Atmosphärendruck. Im Unterschied zu beispielsweise Chlor löst es sich als Gas ohne Dissoziation in Wasser (siehe Henry-Gesetz) und hat daher eine starke Neigung zur Ausgasung. Bei 25 °C und Atmosphärendruck ist die Chlordioxidkonzentration in der wässrigen Phase etwa 25-mal höher als in der Gasphase über der Flüssigkeit (siehe Don Gates et al. [3]).

Chlordioxid ist nicht stabil. Bei Erhitzung, unter Druck oder Lichteinfluss kann es zu einer explosiven Zersetzung in Chlor und Sauerstoff kommen. Gasförmiges Chlordioxid ist bei einer Konzentration über 300 g/m³ explosiv. Die Konzentration von Chlordioxidlösungen mit überschüssigem Gasraum muss daher unter der Explosionsgrenze gehalten werden (siehe Bild 1).



Legende

- X Chlordioxid in Wasser
Y1 Chlordioxid in Luft (Vol.-% bei 1 013 mbar)
Y2 Chlordioxid in Luft (Partialdruck)
Y3 Chlordioxid in Luft (Konzentration bei 1 013 mbar und 293 K)
A Bereich der unsicheren Handhabung
B Bereich der sicheren Handhabung
— 5 °C
- - - 10 °C
- · - 15 °C
· · · 20 °C
- - - 25 °C
- · - 30 °C

Bild 1 — Löslichkeit von Chlordioxid in Wasser (siehe Gates et al. [3] und Ishi [12])

Bei einer Lösung, die 8 g/l Chlordioxid enthält, besteht bei einer Temperatur von über 20 °C das Risiko der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre im Gasraum über der Flüssigkeit.

Abhängig vom Druck und von der Temperatur, kann flüssiges Chlordioxid in wässriger Lösung ausfallen. Reines Chlordioxid im flüssigen Zustand explodiert oberhalb einer Temperatur von –40 °C mit einer Sprengkraft, die etwa 1/3 derer von TNT (2,4,6-Trinitrotoluol) entspricht (siehe Sattelberger et al. [9]).

In wässrigen Lösungen zersetzt sich Chlordioxid, abhängig von Temperatur, Lichteinstrahlung, pH-Wert und anwesenden Verunreinigungen, in Chlorat (ClO_3^-), Chlorit (ClO_2^-) und Chlorid (Cl^-). Die Zersetzungsrate bestimmt sich im Wesentlichen durch die anfängliche Konzentration des Chlordioxids. Während die Chlordioxidkonzentration in Lösungen von 20 g/l, die durch den Salzsäure-Prozess hergestellt werden, beispielsweise bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden auf etwa die Hälfte abnimmt, können verdünnte Lösungen über längere Zeiträume stabil bleiben (siehe auch Anhang A). Konzentrierte Lösungen werden daher unmittelbar nach der Herstellung auf eine Konzentration < 3 g/l verdünnt, oder es erfolgt ohne Zwischenlagerung die sofortige Dosierung in das zu behandelnde Wasser. Weitere Informationen zu den Zersetzungsreaktionen sind in Anhang A zu finden.

ANMERKUNG Für Lösungen mit einer Chlordioxidkonzentration < 3 g/l nach der CLP-Verordnung (Verordnung (EG) 1272/2008, geändert durch die Verordnung (EU) 2018/1480 vom 04.10.2018) ist keine Kennzeichnung erforderlich.

Chlordioxidgas ist sehr giftig und verursacht beim Einatmen stark lebensbedrohliche Lungenschädigungen. Daher ist bei der Handhabung von Chlordioxidlösungen besondere Vorsicht geboten, um die Gasdichtheit sicherzustellen. Der Arbeitsplatzgrenzwert von Chlordioxid beträgt $0,28 \text{ mg/m}^3$ ($0,1 \text{ ppm}$) und liegt unter dem Geruchsschwellenwert.

Angaben zur Bestimmung von Chlordioxid in der jeweiligen Anwendungskonzentration sind in Anhang B und Anhang C enthalten.

4.3 Anforderungen an die Erzeugung von Chlordioxid

Bei der Auslegung von Chlordioxid-Systemen muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren schnell vollständig durchmischt werden und dass die für eine hohe Ausbeute erforderliche Reaktionszeit erreicht wird. Insbesondere bei Systemen mit wechselnder Produktionsmenge muss die Verweilzeit der hochkonzentrierten Chlordioxidlösung in der Mischkammer begrenzt werden, um die Zersetzung des Chlordioxids zu vermeiden.

Die Qualität des Wassers und der Präkursoren für die Herstellung der Chlordioxidlösungen darf keine nachteiligen Auswirkungen auf die Erzeugung von Chlordioxid haben. Hierzu müssen die Reinheitskriterien unter anderem der folgenden Dokumente erfüllt werden: Chlor nach EN 937, Natriumchlorit nach EN 938, Natriumhypochlorit nach EN 901, Salzsäure nach EN 939 und Natriumperoxodisulfat nach EN 12926.

Wenn Wasser zusammen mit Präkursoren durch eine Dosierungseinrichtung in die Mischkammer gegeben wird, muss, um eine sichere Chlordioxidkonzentration zu erreichen, sichergestellt werden, dass eine ausreichende Menge Wasser zugegeben wird, um eine möglicherweise explosive Chlordioxid-Flüssigphase zu vermeiden. Daher muss ein bewährtes Sicherheitssystem zur Überwachung der Wasserzugabe eingesetzt werden, und wenn eine Risikobewertung nach EN ISO 12100 durchgeführt wird, müssen der Schweregrad und das Ausmaß der Schädigung auf den höchsten vorhersehbaren Schweregrad, z. B. „Tod mehrerer Personen“, geschätzt werden (siehe Abschnitt 5.5.2.2. in EN ISO 12100:2010).

Chlordioxid ist keine stabile Verbindung, sondern zerfällt in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und der Konzentration der Chlordioxidlösung unter Entstehung von Chlorit (ClO_2^-) und Chlorat (ClO_3^-):



Höhere pH-Werte, Lichteinwirkung, Erwärmung und bereits Spurenmengen von Verunreinigungen verringern die Stabilität der erzeugten Chlordioxidlösung. Weitere Informationen zur Zersetzung von Chlordioxid zu Chlorat sind Anhang A zu entnehmen. Bei der Auswahl des Produktionsprozesses und der Bedingungen für die Dosierung des Chlordioxids bzw. bei der Bereitstellung für die Dosierung muss die Haltbarkeitsdauer, einschließlich der anwendungsspezifischen Anforderungen, berücksichtigt werden. Um die höchstmögliche Ausbeute bei geringstmöglicher Bildung von Nebenprodukten zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- optimierte Reaktionszeit (abhängig von Temperatur, Reaktionsprozess, eingesetzten Präkursoren);
- höchstmögliche Reaktionskonzentration (abhängig vom Herstellungsverfahren);
- schnelle und vollständige Durchmischung der Präkursoren;
- unmittelbarer Verbrauch im Falle der direkten Dosierung bzw. unmittelbare schnelle Verdünnung des hochkonzentrierten Abflusses aus der Mischkammer für eine stabilere Bereitstellung im Pufferbehälter.

Die folgenden Verfahren werden für die *In-situ*-Erzeugung von Chlordioxid angewendet:

- 1) Chlorit-Säure-Verfahren (Chlordioxid wird durch Ansäuerung aus Natriumchlorit erzeugt);
- 2) Chlorit-Chlorgas-Verfahren und Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (Chlordioxid-Erzeugung durch Oxidation von Natriumchlorit);

4.4 Chlorit-Säure-Verfahren (Chlordioxid-Erzeugung aus Natriumchlorit durch Ansäuerung)

4.4.1 Reaktionsbedingungen für die Erzeugung von Chlordioxid

Das Chlorit-Säure-Verfahren beruht auf der Reaktion von Natriumchloritlösungen nach EN 938 mit Salzsäure nach EN 939 im Überschuss.



Oberhalb einer Konzentration von z. B. $c \geq 8 \text{ g/l}$ entwickelt sich bei 20 °C im Gasraum über der Lösung eine explosive Atmosphäre von über 300 g/Nm^3 Chlordioxid. In der Mischkammer darf sich kein Gaspolster bilden. Unmittelbar nach der Herstellung wird die Lösung üblicherweise auf eine sichere Konzentration von höchstens 3 g/l verdünnt, oder direkt ohne Zwischenlagerung zu dem zu behandelnden Wasser hinzugefügt.

ANMERKUNG 1 In der Praxis hat sich eine dreifache molare Menge an Salzsäure (bezogen auf das Chlorit in Reaktionsgleichung (1a)) als wirksam erwiesen, z. B. durch Anwendung einer handelsüblichen 9%igen Salzsäure und einer 7,5%igen Natriumchloritlösung in einem Mischungsverhältnis von 1 : 1.

ANMERKUNG 2 Andere starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure können ebenfalls verwendet werden. Allerdings ist bei diesen Säuren eine geringere Ausbeute und eine erhöhte Bildung von Chlorat zu erwarten.

Die Chlordioxidkonzentration in der Mischkammer beträgt üblicherweise 20 g/l . Höhere Konzentrationen sind möglich, vorausgesetzt dass durch eine geeignete Kombination aus Druck und Temperatur sichergestellt ist, dass sich kein reines flüssiges, hochexplosives Chlordioxid in der wässrigen Lösung abtrennen kann (siehe auch 4.2). Insbesondere wenn konzentrierte Präkursoren, wie z. B. 25%ige bis 36%ige Salzsäure und 25%iges bis 31%iges Natriumchlorit, verwendet werden, müssen sichere Bedingungen für die Chlordioxidkonzentration in der Mischkammer sichergestellt werden. Die dafür erforderliche funktionelle Sicherheit muss erreicht werden, z. B. durch eine intrinsisch sichere Vorverdünnung der konzentrierten Präkursoren.

Die Temperatur zur Herstellung einer Lösung von beispielsweise 20 g/l beträgt mindestens 10 °C und sollte aber 35 °C nicht überschreiten. Die Reaktionszeit ist stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab. Ein Anstieg der Temperatur führt zu erhöhter Bildung von Nebenprodukten der Reaktion, daher sind niedrige Temperaturen vorzuziehen. Bei den folgenden Temperaturen in der Mischkammer sollte die Reaktionszeit betragen:

- 10 °C bis 15 °C: 15 Minuten bis 10 Minuten;
- 15 °C bis 25 °C: 10 Minuten bis 7 Minuten;
- 25 °C bis 35 °C: 7 Minuten bis 3 Minuten.

ANMERKUNG 3 Mit anderen Konzentrationen arbeitende Systeme könnten andere Reaktionszeiten bei anderen Temperaturbereichen und auch andere höchste Temperaturgrenzen haben.

4.4.2 Auswahl des Systems

4.4.2.1 Allgemeines

Es wird unterschieden zwischen Systemen:

- a) mit verdünnten oder konzentrierten Präkursoren;
- b) mit kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Betrieb;
- c) mit direkter Dosierung der hergestellten Lösung oder mit einem Pufferbehälter.

Die Präkursoren müssen die Reinheitskriterien nach EN 938 im Falle von Natriumchlorit (NaClO_2) bzw. EN 939 im Falle von Salzsäure (HCl) erfüllen. Bei Systemen, die mit verdünnten Chemikalien arbeiten, werden üblicherweise eine 7,5%ige Natriumchloritlösung und eine 9%ige Salzsäure verwendet. Da höhere Sicherheitsanforderungen eingehalten werden müssen, wenn konzentrierte Präkursoren gehandhabt werden, werden damit betriebene Systeme vor allem für höhere Chlordioxid-Produktionsraten verwendet. Übliche Konzentrationen liegen bei 25 % bis 31 % bei der Natriumchloritlösung bzw. bei 25 % bis 36 % bei der Salzsäure.

Kontinuierlich betriebene Systeme müssen im Bereich zwischen 20 % und 100 % ihrer Nennleistung betrieben werden, um eine übermäßige Verweilzeit und die damit verbundene Zersetzung des Chlordioxids zum Nebenprodukt Chlorat auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Informationen zur Zersetzung von Chlordioxid zu Chlorat sind Anhang A zu entnehmen. Diese Grenzwerte beziehen sich auf die Nennleistung der Mischkammer im Betrieb. Ein System darf jedoch in einem größerem Bereich betrieben werden, wenn es mit auswählbaren Mischkammern von unterschiedlicher oder variabler Kapazität ausgestattet ist. Aus demselben Grund müssen Produktionsunterbrechungen während des beabsichtigten Betriebs so kurz wie möglich gehalten werden. Bei Unterbrechungen muss vor der Verwendung des Chlordioxids in jedem Einzelfall beurteilt werden, ob die niedrigere Chlordioxidkonzentration und die höhere Konzentration der Nebenprodukte (Chlorat) in der entsprechenden Anwendung zulässig sind oder ob die gealterte Lösung in der Mischkammer verworfen werden muss. Kontinuierlich betriebene Systeme müssen entsprechend für den höchsten in der spezifischen Anwendung herrschenden Bedarf an Chlordioxid ausgelegt sein.

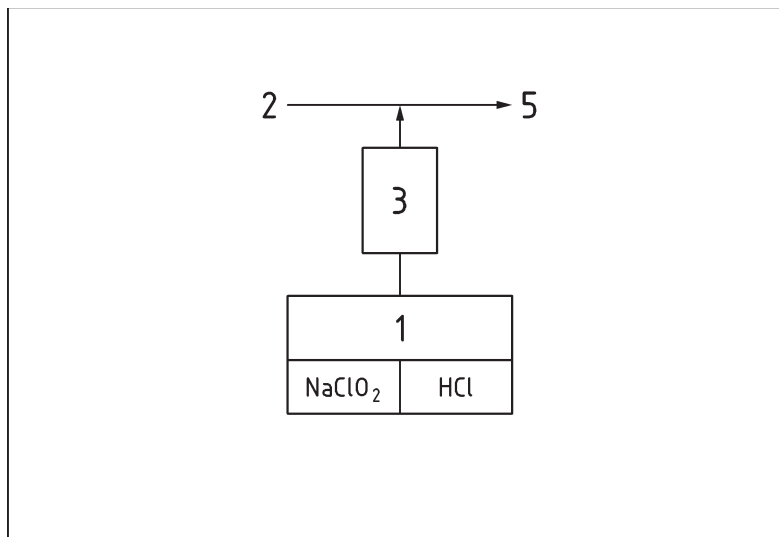
Diskontinuierlich betriebene Systeme sind auf Produktionsunterbrechungen von wenigen Stunden bis Tagen während der beabsichtigten Nutzung ausgelegt und sind mit einem Pufferbehälter ausgestattet, in dem eine Chlordioxidlösung geringerer Konzentration, die daher länger lagerfähig ist, aufbewahrt wird. Diskontinuierlich betriebene Systeme können entsprechend dem durchschnittlichen in der Anwendung herrschenden Bedarf an Chlordioxid ausgelegt werden, vorausgesetzt dass der Pufferbehälter und die Dosierkapazität so ausgelegt sind, dass sie für Spitzenlasten ausreichend sind.

Pufferbehälter können auch über ein kontinuierlich betriebenes System befüllt werden; dann ist bei der Auslegung jedoch besonders darauf zu achten, dass ausreichende Mengen an Chlordioxidlösung aus dem Pufferbehälter entnommen werden, um Unterbrechungen im Betrieb der Chlordioxid-Produktion zu minimieren.

4.4.2.2 Kontinuierlich betriebene Systeme

4.4.2.2.1 Allgemeines

In diesen Systemen werden die Präkursoren kontinuierlich in die Mischkammer eingeleitet, und das erzeugte Chlordioxid wird in einem Wasserstrom außerhalb der Mischkammer auf eine sicher beherrschbare Konzentration entsprechend Bild 1 verdünnt. Ein typischer Aufbau solcher Systeme ist in Bild 2 dargestellt, wobei die Mischkammer 3 auch direkt in dem Verdünnungswasserstrom oder in dem zu behandelnden Wasser angeordnet werden darf.



Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 2 Verdünnungswasser
- 3 Mischkammer
- 5 ClO_2 -Dosierstelle oder Pufferbehälter

Bild 2 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das kontinuierlich nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird

4.4.2.2.2 Anforderungen an die Präkursor-Dosierungseinrichtung

Die Präkursor-Dosierungseinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) genaue und reproduzierbare Dosierleistung: Die Zugabe der Präkursoren muss auf eine Weise einstellbar sein, dass eine genaue chemische Dosierung stattfindet. Durch einen automatischen Neustart nach Unterbrechungen der Chlordioxid-Produktion darf sich die Dosierung nicht verändern. Der Hersteller des Systems muss ein Wartungsintervall festlegen, innerhalb dessen die Dosierrate überprüft und neu angepasst werden muss;
- b) Überwachung der Chemikalienzugabe: Es muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren zu jeder Zeit in der erforderlichen Menge in die Mischkammer eingeleitet werden. Dies kann bei kalibrierfähigen Diaphragma-Dosierpumpen beispielsweise durch eine Einzelhub-Überwachung erfolgen; bei anderen Pumpen oder Injektorsystemen kann dies durch Überwachung des Volumenstroms oder der Menge erfolgen. Abweichungen von dem eingestellten Volumenstrom müssen innerhalb der Messgenauigkeit des Überwachungsgeräts als Fehlerzustand erkannt werden und zum Abschalten des Systems führen;
- c) Sperrmechanismus durch Kopplung mit dem Verdünnungswasser: Die Dosierung der Präkursoren darf nur stattfinden, wenn gleichzeitig ausreichend Verdünnungswasser verfügbar ist. Sie muss mit einer Volumenstromüberwachung des Verdünnungswassers gekoppelt sein.

4.4.2.2.3 Anforderungen an die Verdünnung

Die nachfolgenden Anforderungen müssen bei Zugabe von Verdünnungswasser erfüllt sein:

- a) Reinheit: Das Verdünnungswasser muss weitgehend frei von Partikeln sein und muss mindestens Trinkwasserqualität haben, wenn die Anwendung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion erfolgt. Verunreinigungen können mit Chlordioxid reagieren und sowohl Ausbeute als auch Reinheit vermindern;

- b) Schutz vor unkontrolliertem Venturi-Effekt: Die Verdünnungswasserleitung muss unter einem solchen Druck stehen, dass ein unkontrolliertes Ansaugen von Präkursoren durch die Mischkammer vermieden wird. Zu diesem Zweck muss eine geeignete Druckregelung eingesetzt werden. Wenn ein solcher Zustand (unkontrolliertes Ansaugen) aufgrund von hydraulischen Bedingungen in der Peripherie möglich ist, darf zum Beispiel ein Vakuumbrecher in der Verdünnungswasserleitung eingebaut werden;
- c) Schutz vor Trockenlauf: Die Verdünnungswasserleitung muss immer vollständig mit Wasser gefüllt sein, um die Bildung explosionsfähiger Gasphasen in der Mischkammer zu vermeiden.

4.4.2.2.4 Anforderungen an die Mischkammer

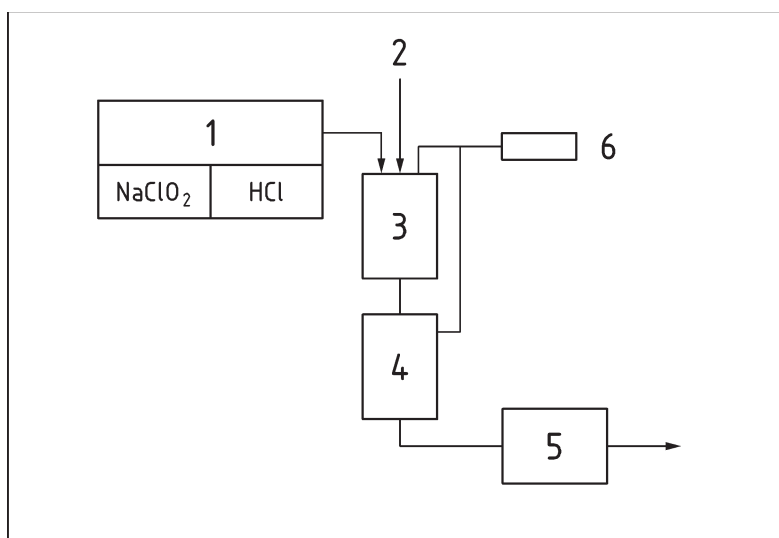
Die Mischkammer muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) Durchmischung und Reaktionszeit: Der Volumenstrom der Reaktion muss hydraulisch so ausgelegt sein, dass die Präkursoren schnell und vollständig durchmischt werden, und ihre homogene Mischung wird dann bei der erforderlichen Reaktionszeit (vergleiche 4.4.1) so weit wie möglich durch einen gleichförmigen Volumenstrom durch den Behälter erreicht;
- b) Rückflussverhinderung: Um zu verhindern, dass die saure Chlordioxidlösung in das Präkursor-Speisesystem zurückfließt, muss eine Sicherungseinrichtung gegen Rückfließen vorhanden sein;
- c) Druck: Die Mischkammer kann unter Druck und unter Unterdruck betrieben werden. In beiden Betriebsarten muss die Bildung von Gasphasen ausgeschlossen werden, wenn sich in der Mischkammer nach Bild 1 eine Gasphase mit gefährlicher Chlordioxidkonzentration bilden kann. Beim Betrieb unter Druck müssen die Konzentration, der Druck und die Temperatur des Chlordioxids so koordiniert werden, dass die Bildung von hochexplosivem flüssigem Chlordioxid ausgeschlossen ist.

4.4.2.3 Diskontinuierlich betriebene Systeme

4.4.2.3.1 Allgemeines

In diskontinuierlich betriebenen Systemen wird eine spezifische Menge der Präkursoren in der Mischkammer gemischt. Nach vollständiger Überführung in eine sicher beherrschbare Konzentration nach Bild 1 wird sie verdünnt und im Pufferbehälter vorgehalten (siehe Bild 3).



Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 2 Speisewasser
- 3 Mischkammer
- 4 Pufferbehälter
- 5 Chlordioxid-Dosierungseinrichtung
- 6 Einrichtung zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft

Bild 3 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird

4.4.2.3.2 Anforderungen an die Präkursor-Dosierungseinrichtung

Die Präkursor-Dosierungseinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) genaue und reproduzierbare Dosierleistung: Die Zugabe der Präkursoren muss auf eine Weise einstellbar sein, dass eine genaue chemische Dosierung stattfindet. Durch einen automatischen Neustart nach Unterbrechungen der Chlordioxid-Produktion darf sich die Dosierung nicht verändern. Der Hersteller des Systems muss ein Wartungsintervall festlegen, innerhalb dessen die Dosierate überprüft und neu angepasst werden muss;
- b) Überwachung der Chemikalienzugabe: Es muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren in der erforderlichen Menge in die Mischkammer gegeben werden. Dies kann bei kalibrierfähigen Diaphragma-Dosierpumpen mittels eines Einzelhub-Zählsystems erfolgen; bei anderen Pumpen oder Injektorsystemen kann dies mittels eines Überwachungssystems des Volumenstroms oder der Menge erfolgen. Abweichungen von der Ziel-Zugabemenge müssen innerhalb der Messgenauigkeit des Überwachungsgeräts als Fehlerzustand erkannt werden und zum Abschalten des Systems führen.

4.4.2.3.3 Anforderungen an die Mischkammer

Die Mischkammer muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) Durchmischung und Reaktionszeit: Die Reaktionskammer muss hydraulisch so ausgelegt sein, dass die Präkursoren schnell und vollständig durchmischt werden und dass die Reaktionsmischung unmittelbar nach der erforderlichen Reaktionszeit (vergleiche 4.4.1) mit Speisewasser auf eine sichere Konzentration nach Bild 1 verdünnt wird. Im Falle von Installationen mit einer unsicheren Reaktionskonzentration nach Bild 1 muss die Reaktion in einem Raum ohne Gasphase stattfinden;

- b) Rückflussverhinderung: Um zu verhindern, dass die saure Chlordioxidlösung in das Präkursor-Einleitungssystem zurückfließt, muss eine Sicherungseinrichtung gegen Rückfließen bereitgestellt werden;
- c) Druck: Die Mischkammer wird ohne Druck betrieben und steht, zusammen mit dem Pufferbehälter, über das Gerät zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft in offener Verbindung zur Atmosphäre.

4.4.2.3.4 Anforderungen an das Speisewasser

Die nachfolgenden Anforderungen müssen bei Zugabe von Speisewasser erfüllt sein:

- a) Reinheit: Das Speisewasser muss weitgehend frei von Partikeln sein und muss mindestens Trinkwasserqualität haben, wenn die Anwendung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion erfolgt. Verunreinigungen können mit Chlordioxid reagieren und sowohl Ausbeute als auch Reinheit vermindern;
- b) Schutz vor Rückfluss: Die Speisewasserleitung muss vor Rückfluss aus der Mischkammer geschützt werden.
- c) als Verdünnungswasser verwendetes Speisewasser: Wenn eine korrekte Menge Verdünnungswasser für einen sicheren Betrieb notwendig ist, ist eine Kontrolle des in die Mischkammer und/oder in den Pufferbehälter dosierten Verdünnungswassers unerlässlich, und im Falle einer Fehlersituation muss das System den Chlordioxid-Erzeugungsprozess vollständig isolieren.

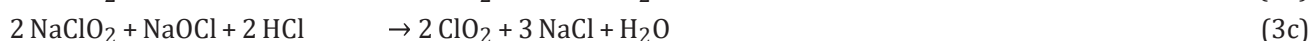
4.5 Chlorit-Chlorgas-Verfahren und Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (Chlordioxid-Erzeugung durch Oxidation von Natriumchlorit)

4.5.1 Chlorit-Chlorgas-Verfahren

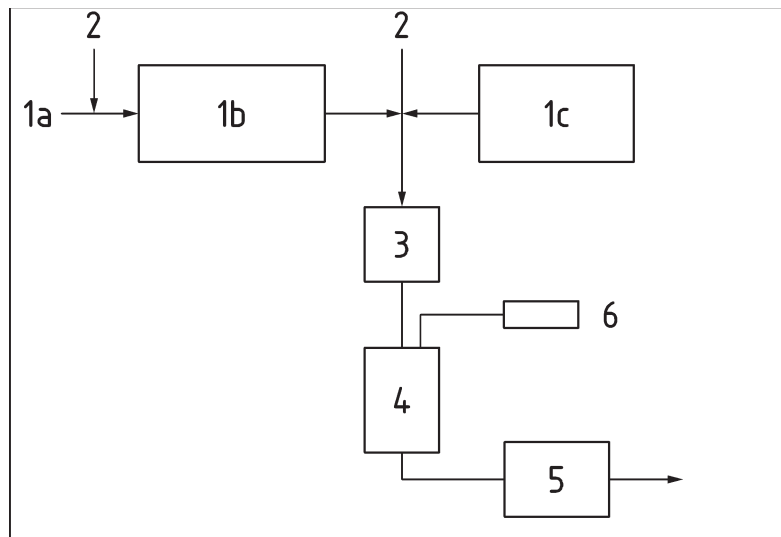
4.5.1.1 Allgemeines

Das Chlorit-Chlorgas-Verfahren besteht in der Anwendung der Reaktion wässriger Natriumchloritlösungen mit Chlorgas (Cl_2) (Gleichung (3)) oder hypochloriger Säure (HOCl) (Gleichung (3a) und Gleichung (3b)) einerseits und Natriumchlorit (NaClO_2) mit Natriumhypochlorit (NaOCl) und Salzsäure (HCl) andererseits (Gleichung (3c)).

Reaktionsgleichungen:



Die Chlorlösung muss aus Chlorgas nach EN 937 und EN 15363 hergestellt werden. Die Natriumchloritlösung nach EN 938 wird aus dem Präkursor-Behälter z. B. mit einer Dosierpumpe oder mit einer Vakuumanlage gleichzeitig mit der Chlorlösung in die Mischkammer eingeleitet (siehe Bild 4).



Legende

- 1a Chlorgas
- 1b Mischungs- und Dosierungseinrichtung für hypochlorige Säure
- 1c NaClO₂-Dosierungseinrichtung
- 2 Speisewasser
- 3 Mischkammer
- 4 Pufferbehälter
- 5 Chlordioxid-Dosierungseinrichtung
- 6 Einrichtung zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft

Bild 4 — Blockdiagramm eines typischen Chlordioxid-Systems, das nach dem Chlorit-Chlorgas-Verfahren betrieben wird

Alternativ kann die Chlorklösung durch Ansäuerung einer Natriumhypochloritlösung mit Salzsäure hergestellt werden (siehe Reaktionsgleichung (3 b)).

Die Natriumhypochloritlösung unterliegt einer lagerungsbedingten Zersetzung. Dies muss berücksichtigt werden, um die Mengenverhältnisse der Präkursoren aufrechtzuerhalten. Darüber hinaus muss bei Anwendung dieses Verfahrens besonders auf den Chloratgehalt in der hergestellten Dosierlösung und in dem behandelten Wasser geachtet werden. Weitere Informationen zur Zersetzung von Chlordioxid zu Chlorat sind Anhang A zu entnehmen.

Der pH-Wert der Reaktionsmischung muss < 3,5 sein (Gordon et al. [1]). Dies kann durch eine Chlorkonzentration der hergestellten Chlorklösung von mindestens 2 g/l Cl₂ und einer 1,3-fachen stöchiometrischen Chlormenge bezogen auf die Reaktionsgleichung (2) ($2 \text{ NaClO}_2 + 1,3 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ ClO}_2 + 2 \text{ NaCl} + 0,3 \text{ Cl}_2$) erreicht werden. Je nach Anwendung kann der Überschuss an Chlor zwischen 0 % und 300 % angepasst werden.

Bei Reaktionstemperaturen zwischen 10 °C und 30 °C muss eine Reaktionszeit von mindestens 4 Minuten festgelegt werden (Gordon et al. [1]).

Die Konzentration von Chlordioxid nach Ende der Reaktion beträgt 5 g/l bis 8 g/l, der pH-Wert liegt im Bereich von 2 bis 3.

Um eine konstante Produktkonzentration zu erreichen, wird die erzeugte Chlordioxidlösung nach Verlassen der Mischkammer und Zugabe von Verdünnungswasser in einer Konzentration zwischen 1 g/l und 3 g/l Chlordioxid in einem Pufferbehälter bereitgestellt. Dadurch wird ein konstanter Gegendruck für den Chlorgas-Injektor und für die Dosierungseinrichtung der Natriumchloritlösung sichergestellt. Der Pufferbehälter ermöglicht die Versorgung mehrerer Dosierstellen durch eine einzige Herstellungseinheit und ermöglicht die

Dosierung bei sehr hohen Gegendrücken, die über dem höchstzulässigen Druck für die Herstellungseinheit liegen.

ANMERKUNG Es gibt Systeme, die für Anwendungen an Einzelstellen ohne Pufferbehälter geeignet sind. Dies bezieht Verfahren mit ein, in denen unverdünnte Ausgangsmaterialien mittels eines Injektors im Unterdruckbereich durchmischt und zur Reaktion gebracht werden und unmittelbar danach auf eine Konzentration von unter 3 g/l verdünnt werden.

4.5.1.2 Anforderungen an die Präkursor-Dosierungseinrichtung

Die Präkursor-Dosierungseinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) genaue und reproduzierbare Dosierleistung: Die Zugabe der Präkursoren muss so einstellbar sein, dass eine genaue chemische Dosierung stattfindet. Durch einen automatischen Neustart nach Unterbrechungen der Chlordioxid-Produktion darf sich die Dosierung nicht verändern. Der Hersteller des Systems muss ein Wartungsintervall festlegen, innerhalb dessen die Dosierate überprüft und neu angepasst werden muss;
- b) Überwachung der Chemikalienzugabe: Es muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren zu jeder Zeit in der erforderlichen Menge in die Mischkammer eingeleitet werden. Für die Zufuhr von Chlorgas muss eine automatische Umschaltung von leeren zu vollen Behältern sichergestellt werden. Um eine konstante Zugabe von Chlor aufrechtzuerhalten, müssen konstante Betriebsbedingungen des Injektor-Dosiersystems sichergestellt werden. Falls die Präkursoren in flüssiger Form vorliegen, kann die Einleitung der vorab hergestellten Lösung mittels Durchflussmessgeräten überwacht werden. Abweichungen von den festgelegten Volumenströmen müssen durch das Überwachungsgerät als Fehlerzustand erkannt werden und zum Übergang in einen sicheren Zustand des Systems führen;
- c) Sperren in Abhängigkeit vom Verdünnungswasser: Die Dosierung der Präkursoren darf nur stattfinden, wenn gleichzeitig ausreichend Verdünnungswasser verfügbar ist. Sie muss mit einer Volumenstromüberwachung des Verdünnungswassers gekoppelt sein.

4.5.1.3 Anforderungen an die Mischkammer

Die Mischkammer muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) Durchmischung und Reaktionszeit: Die Reaktionskammer muss hydraulisch so ausgelegt sein, dass die Präkursoren schnell und vollständig durchmischt werden und dass die Reaktionsbedingungen für die vollständige Umwandlung der Präkursoren eingehalten werden (siehe 4.5.1);
- b) Rückflussverhinderung: Um zu verhindern, dass die Chlordioxidlösung zu den Präkursoren zurückfließt, muss eine Sicherungseinrichtung gegen Rückfließen bereitgestellt werden;
- c) Die Mischkammer kann bei Überdruck und Unterdruck betrieben werden. Insbesondere bei mit Unterdruck betriebenen Systemen muss die Bildung von Gaseinschlüssen, in denen sich Chlordioxidgas in gefährlichen Konzentrationen ansammeln kann, ausgeschlossen werden – siehe Bild 1;
- d) in der Mischkammer muss ein Ausgasen von Chlordioxid zuverlässig durch eine geeignete Leitungsführung verhindert werden. Die Bildung von Gasphasen muss ausgeschlossen werden.

4.5.1.4 Anforderungen an das Verdünnungswasser

Die nachfolgenden Anforderungen müssen bei Zugabe von Verdünnungswasser erfüllt sein:

- a) Reinheit: Das Verdünnungswasser muss weitgehend frei von Partikeln sein und muss mindestens Trinkwasserqualität haben, wenn die Anwendung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion erfolgt. Verunreinigungen können mit Chlordioxid reagieren und sowohl Ausbeute als auch Reinheit vermindern. Partikel im Injektor-Treibwasser können zu einer Verengung des freien Durchmessers und somit zu einer verminderten Menge an Chlorgas führen;

- b) Schutz vor unkontrolliertem Venturi-Effekt: Die Verdünnungswasserleitung darf nicht unter Unterdruck stehen, um ein unkontrolliertes Ansaugen von Präkursoren durch die Mischkammer zu vermeiden. Wenn ein solcher Zustand aufgrund von hydraulischen Bedingungen in der Peripherie möglich ist, darf zum Beispiel ein Vakuumbrecher in der Verdünnungswasserleitung eingebaut werden;
- c) Schutz vor Trockenlauf: Die Verdünnungswasserleitung muss immer vollständig mit Wasser gefüllt sein, um die Bildung explosionsfähiger Gasphasen in der Mischkammer zu vermeiden.

4.5.2 Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren

4.5.2.1 Allgemeines

Bei dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren wird die Reaktion einer wässrigen Natriumchloritlösung (NaClO_2) nach EN 938 mit einer wässrigen Natriumperoxodisulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) nach EN 12926 genutzt. Bei diesem Verfahren wird Natriumchlorit entsprechend der Reaktionsgleichung (4) durch Natriumperoxodisulfat zu Chlordioxid oxidiert:



Das molare Verhältnis von Chlorit zu Peroxodisulfat beträgt, abhängig vom jeweiligen Prozess, 2:1 bis 1:5. Der pH-Wert liegt zwischen 2 und 8; der pH-Wert kann, zum Beispiel durch Hinzufügen von Puffersystemen, eingestellt werden.

Während festes Natriumperoxodisulfat lagerstabil ist, unterliegt seine wässrige Lösung einer durch die Lagerung bedingten Zersetzung. Dies muss berücksichtigt werden, um die Mengenverhältnisse der Präkursoren aufrechtzuerhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur, dem pH-Wert und der Konzentration der Reaktanten abhängig.

Nach Gleichung (4) können Chlordioxidkonzentrationen von 3 g/l bis 45 g/l hergestellt werden, bevorzugt werden Konzentrationen bis zu 20 g/l verwendet.

Mit vorab hergestellten Einsatzstoffen und bei festgelegten Temperaturen wird die nahezu quantitative Ausbeute von > 90 % nach einer festgelegten, zuvor empirisch ermittelten Reaktionszeit erreicht. Reaktionstemperaturen von 0 °C bis 30 °C und darüber sind möglich.

Zwei relevante Methoden der Prozesssteuerung sind etabliert worden:

- 1) Prozesssteuerung durch Einstellung des pH-Wertes zwischen 5,5 und 8,0 mithilfe einer Pufferlösung;
- 2) Prozesssteuerung ohne Einstellung des pH-Wertes.

Neben den Abbaureaktionen (1) (siehe Abschnitt 4.3) können die folgenden sekundären Reaktionen, abhängig von dem stöchiometrischen Überschuss an Natriumperoxodisulfat, stattfinden:



Bei hoher Temperatur oder Einwirkung von Licht zersetzt sich Chlordioxid nach Reaktionsgleichung (5).

Es müssen Maßnahmen gegen einen möglichen Druckaufbau aufgrund der Freisetzung von Sauerstoff nach Gleichung (6) getroffen werden.

4.5.2.2 Prozesssteuerung mit Einstellung des pH-Wertes

4.5.2.2.1 Allgemeines

Die Reaktion wird als Chargenprozess durchgeführt. Ein quasikontinuierlicher Prozess wird möglich, indem zwei Chargenprozesse gestaffelt durchgeführt werden.

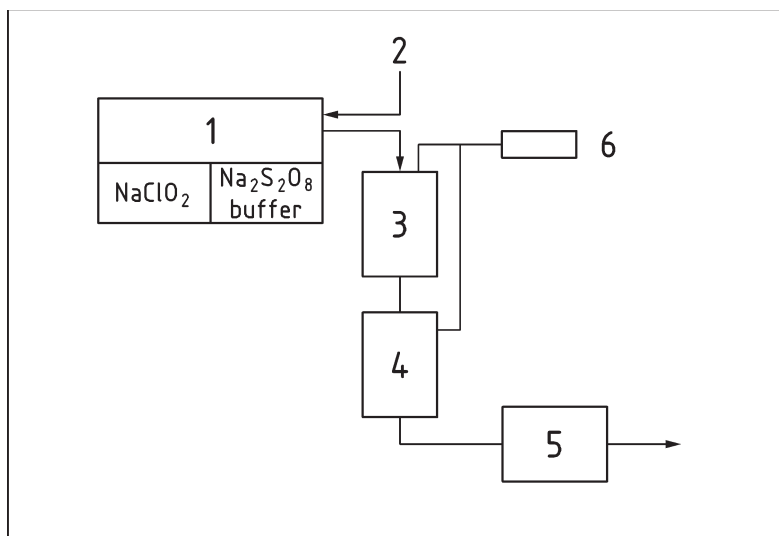
In einer Mischkammer werden Wasser, Natriumchlorit, Natriumperoxodisulfat und ein Puffersystem so zusammengemischt, dass eine homogene, festgelegte Reaktionslösung mit einem pH-Wert zwischen 5,5 und 8 entsteht. Dieser pH-Wert wird während der Reaktionszeit aufrechterhalten. In Abhängigkeit von der Temperatur der Lösungen muss eine Reaktionszeit von mindestens 72 h bei 20 °C bzw. von mindestens 24 h bei 30 °C eingehalten werden.

ANMERKUNG Anorganische Puffersysteme auf Carbonat- oder Phosphat-Basis haben sich als erfolgreich erwiesen.

Die Konzentrationen der üblichen Chlordioxidlösungen können bei diesem Verfahren durch die Auswahl geeigneter Präkursor-Konzentrationen von 3 g/l bis 8 g/l eingestellt werden, wobei die in Bild 1 dargestellten sicheren Bereiche eingehalten werden. Die reagierenden Stoffe müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass eine möglichst hohe Chlordioxid-Ausbeute bei gleichzeitig möglichst geringen Gehalten an Chlorat und Chlorit nach Abschluss der Reaktion erreicht wird, wobei die Stöchiometrie der Gleichung (4) berücksichtigt wird. Neben einer höheren Temperatur kann ein überstöchiometrischer Einsatz von Natriumperoxodisulfat genutzt werden, um die Reaktion zu beschleunigen; dies sollte jedoch auf das molare Verhältnis $1 \leq [\text{ClO}_2^-]/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] < 2$ begrenzt werden, um die Bildung von Reaktionsnebenprodukten, insbesondere die Bildung von Chlorat, zu minimieren. Beispielsweise ist bei einer Temperatur von etwa 30 °C und einem stöchiometrischen Überschuss von 100 % die Reaktion nach 24 h abgeschlossen. Die Natriumchloritlösungen werden in Konzentrationen zwischen 5 % und 10 % verwendet, um die verschiedenen Chlordioxidkonzentrationen zwischen 3 g/l und 8 g/l erreichen zu können. Die anderen Reaktanten und die Pufferverbindungen können als Feststoffe oder als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

Die Anlage kann in zwei Ausführungen hergestellt werden.

- 1) Diskontinuierliches System mit einer Mischkammer und einem Pufferbehälter (siehe Bild 5).

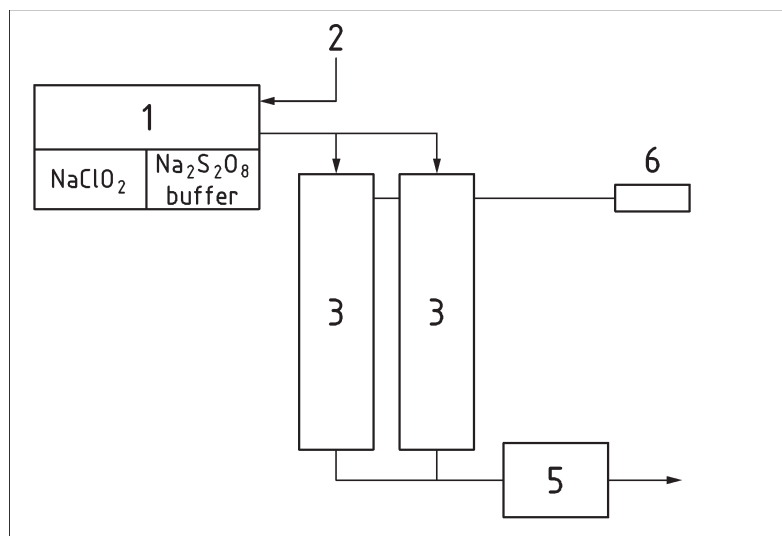


Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 2 Speisewasser
- 3 Mischkammer
- 4 Pufferbehälter
- 5 Chlordioxid-Dosierungseinrichtung
- 6 Einrichtung zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft

Bild 5 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und mit Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit einer Mischkammer und einem Pufferbehälter) betrieben wird

- 2) Diskontinuierliches System mit mehreren Mischkammern/Pufferbehältern, das in quasikontinuierlichem Wechsel-Modus betrieben wird, wobei die Mischkammer und der Pufferbehälter identisch sein können (siehe Bild 6).



Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 2 Speisewasser
- 3 Mischkammer/Pufferbehälter
- 5 Chlordioxid-Dosierungseinrichtung
- 6 Einrichtung zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft

Bild 6 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und mit Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (quasikontinuierlicher Prozess) betrieben wird

Während die Chlordioxidlösung aus einer Mischkammer/einem Pufferbehälter dosiert wird, reagiert die Reaktionsmischung in der/dem anderen Mischkammer/Pufferbehälter zu einer Chlordioxidlösung. Das während des Füllens des Behälters verdrängte Gasvolumen enthält giftige Konzentrationen an Chlordioxid und muss sicher entsorgt werden. In der Praxis haben sich Injektorsysteme, Gaswäscher mit Reduktionsmitteln, Sorptionseinrichtungen oder Volumenkompensationseinrichtungen aus Materialien, die für Chlordioxid undurchlässig sind, für diesen Zweck als wirksam erwiesen.

4.5.2.2.2 Anforderungen an die Präkursor-Dosierungseinrichtung

Die Präkursor-Dosierungseinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) genaue und reproduzierbare Dosierleistung: Die Zugabe der Präkursoren muss so einstellbar sein, dass eine genaue chemische Dosierung stattfindet. Durch einen automatischen Neustart nach Unterbrechungen der Chlordioxid-Produktion darf sich die Dosierung nicht verändern. Der Hersteller des Systems muss ein Wartungsintervall festlegen, innerhalb dessen die Dosierleistung überprüft und neu angepasst werden muss;
- b) Überwachung der Chemikalienzugabe: Es muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren zu jeder Zeit in der erforderlichen Menge in die Mischkammer gegeben werden. Dies kann beispielsweise überwacht werden, indem die vorkonditionierten Chemikalien durch Lösungswasser eingeleitet werden, oder direkt als vorkonditionierte Chloritlösung durch Füllstandssensoren. Abweichungen von den festgelegten Füllständen müssen innerhalb der Messgenauigkeit des Überwachungsgeräts als Fehlerzustand erkannt werden und zum Abschalten des Systems führen;
- c) Sperren in Abhängigkeit vom Verdünnungswasser: Die Dosierung der Präkursoren darf nur stattfinden, wenn gleichzeitig ausreichend Verdünnungswasser verfügbar ist. Sie muss mit einer Volumenstromüberwachung des Verdünnungswassers gekoppelt sein.

4.5.2.2.3 Anforderungen an die Verdünnung

Die nachfolgenden Anforderungen müssen bei Zugabe von Verdünnungswasser erfüllt sein:

- a) Reinheit: Das Verdünnungswasser muss weitgehend frei von Partikeln sein und muss mindestens Trinkwasserqualität haben, wenn die Anwendung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion erfolgt. Verunreinigungen können mit Chlordioxid reagieren und sowohl Ausbeute als auch Reinheit vermindern.
- b) Schutz vor Rückfluss: Die Verdünnungswasserleitung muss vor Rückfluss aus der Mischkammer geschützt werden.

4.5.2.2.4 Anforderungen an die Mischkammer

Die Mischkammer muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) Durchmischung und Reaktionszeit: Die Reaktionskammer muss hydraulisch so ausgelegt sein, dass die Präkursoren schnell und vollständig durchmischt werden und dass die Reaktionsbedingungen für die vollständige Umwandlung der Präkursoren eingehalten werden (vgl. 4.5.2.2);
- b) Rückflussverhinderung: Um zu verhindern, dass die Chlordioxidlösung zu den Präkursoren zurückfließt, muss eine Sicherungseinrichtung gegen Rückfließen bereitgestellt werden;
- c) Druck: Die Mischkammer wird ohne Druck betrieben und steht, zusammen mit dem Pufferbehälter, über das Gerät zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft in offener Verbindung zur Atmosphäre. Die Bildung von Gasphasen muss ausgeschlossen werden, wenn sich in der Mischkammer eine gefährliche Konzentration an Chlordioxid nach Bild 1 bilden kann.

4.5.2.3 Prozesssteuerung ohne Einstellung des pH-Wertes

4.5.2.3.1 Allgemeines

Bei einer niedrigen Reaktionstemperatur hat das Produkt eine höhere Reinheit und eine längere Haltbarkeitsdauer. In Abhängigkeit von den Anforderungen können bei jeweils konstanten Reaktionstemperaturen unterschiedliche Konzentrationen in der Mischkammer hergestellt werden, wobei die Reaktionszeiten von Konzentration und Temperatur abhängen.

Der Überschuss an Natriumperoxodisulfat hat einen stabilisierenden Effekt auf die Lösung.

Der Überschuss an Peroxodisulfat hat bei Temperaturen oberhalb von 15 °C nach Gleichung (5) eine Zersetzung des Chlordioxids zu Chlorat zur Folge, außerdem kann sich zusätzlich nach Gleichung (6) Sauerstoff bilden. Hinsichtlich der Entstehung von Sauerstoff muss berücksichtigt werden, dass ein längeres Puffern der Chlordioxid-Stammlösung zu einem Anstieg des Drucks im Pufferbehälter oder in der Mischkammer führen kann. Insofern müssen für längere Pufferzeiten, während deren es durch den schwach löslichen Sauerstoff zu einem Druckaufbau kommt, druckgeprüfte Pufferbehälter oder Mischkammern verwendet werden, oder es muss ein Druckausgleich ohne Freisetzung von Chlordioxid sichergestellt werden.

Es wird unterschieden zwischen Systemen:

- a) mit verdünnten oder konzentrierten Ausgangsmaterialien;
- b) kontinuierlich oder diskontinuierlich;
- c) mit direkter Dosierung der hergestellten Lösung und Systemen mit einem Pufferbehälter.

Nach der festgelegten Anlaufphase liefert das System Chlordioxid mit der eingestellten Konzentration. Während der Anlaufphase muss die Entnahme der Reaktionslösung ausgesetzt werden.

Zusätzlich zu den nachfolgenden Anforderungen muss das System so ausgelegt sein, dass

- die Pumpleistungen der Präkursor-Pumpen hinsichtlich der Menge überwacht werden und sie aufeinander abgestimmt sind;
- die Mischkammer eine optimale Durchmischung sicherstellt;
- ein Rückfluss der Reaktionsmischung in die Reaktantenbehälter verhindert wird;
- die Mischkammer ohne einen Gasraum betrieben wird;
- die Mischkammer sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden kann, das heißt, dass die Mischkammer sowohl als Reaktionsgefäß als auch als Pufferbehälter fungieren kann;
- das Mischkammervolumen dicht gegenüber der umgebenden Atmosphäre verschlossen ist.

Die folgenden Sicherheitsmaßnahmen müssen eingehalten werden:

- die umgebende Atmosphäre an der Mischkammer muss mittels Sensoren auf Chlordioxid überwacht werden;
- die Mischkammer muss doppelwandig, temperaturgeregelt und mittels Sensoren auf Leckagen überwacht werden;
- die Präkursorbehälter müssen auf durch Leerstand ausgelöste Signale überwacht werden.

Um eine Lösung, die zum Beispiel 20 g/l Chlordioxid enthält, herzustellen, ist es erforderlich, dass gleiche Volumina einer 5,4%igen Natriumchloritlösung und einer 15%igen Natriumperoxodisulfatlösung für 90 Minuten bei 20 °C reagieren. Die Herstellungseinheit kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Das System muss nach einer Einlaufzeit von 2 Stunden eine dosierbereite Chlordioxidlösung liefern.

Die Mischkammer kann doppelwandig sein, z. B. um den Außenmantel zur Temperaturregelung oder zum Erkennen von Leckagen zu nutzen.

Die fertige Chlordioxidlösung wird direkt als Konzentrat in die Anwendung eingeleitet (kontinuierlicher Betrieb) oder als Konzentrat nach zwischenzeitlicher Lagerung zugegeben (diskontinuierlicher Betrieb), oder die Lösung wird, falls notwendig, in einem zusätzlichen Pufferbehälter verdünnt und von dort bereitgestellt und dosiert (diskontinuierlicher Betrieb). Im Allgemeinen wird durch höhere Temperaturen die Zersetzung der auf diese Weise erzeugten Chlordioxidlösungen beschleunigt. Die Lösungen sollten kühl, bei Temperaturen von 5 °C bis 15 °C, und unter Lichtausschluss bereitgestellt werden.

Um eine quantitative Umwandlung mit Bildung einer möglichst geringen Menge an Nebenprodukten zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

- Angepasste Reaktionszeiten:
 - bei 15 °C bis 25 °C: 75 Minuten bis 100 Minuten;
 - bei 10 °C bis 15 °C: 100 Minuten bis 120 Minuten; und
 - bei 5 °C bis 10 °C: 120 Minuten bis 150 Minuten;

ANMERKUNG 1 Hohe Temperaturen führen zu einer schnelleren Umwandlung und einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten. Niedrigere Temperaturen haben eine längere Reaktionszeit zur Folge.

- schnelle und vollständige Durchmischung in der Mischkammer.

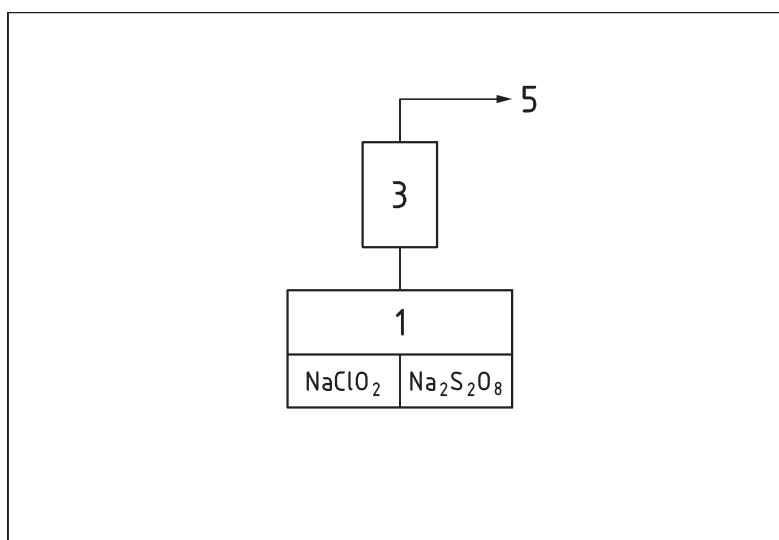
Das molare Verhältnis der Präkursoren Peroxodisulfat/Chlorit muss $0,2 < [\text{ClO}_2^- / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}] < 1$ sein.

E DIN EN 18087:2024-07
prEN 18087:2024 (D)

Abhängig von der Konzentration der hergestellten Chlordioxidlösungen können diskontinuierlich betriebene Systeme bei $\leq 15\text{ °C}$ in der vorgesehenen Anwendung Produktionsunterbrechungen von mehreren Tagen bis zu 12 Wochen tolerieren.

ANMERKUNG 2 Der Druckanstieg aufgrund der Bildung von Sauerstoff während der Lagerzeit ist zu beachten.

Systemtyp 1: Kontinuierliche Produktion mit einer Mischkammer und gegebenenfalls einem Pufferbehälter (siehe Bild 7).

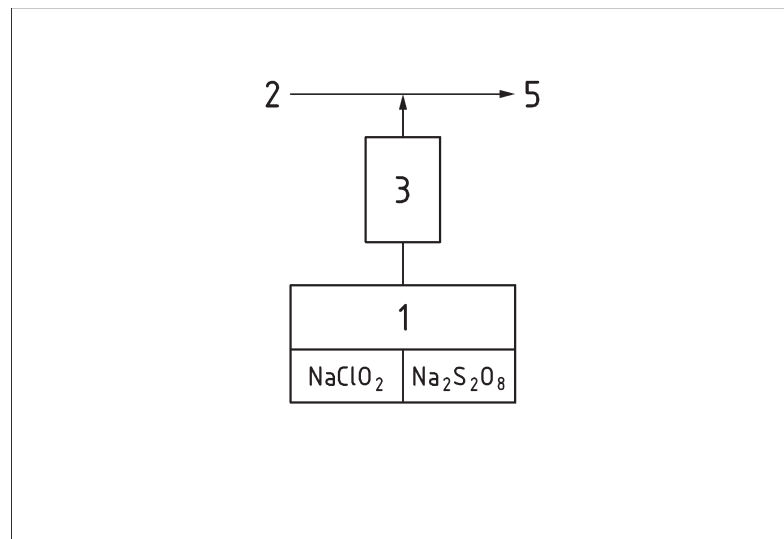


Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 3 Mischkammer
- 5 Chlordioxid-Dosierstelle oder Pufferbehälter

Bild 7 — Typisches Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das kontinuierlich und ohne Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit direkter Dosierung über eine Dosierstelle oder in einen Pufferbehälter) betrieben wird

Systemtyp 2: Kontinuierliche Produktion mit einer Mischkammer und Dosierung in eine Umgehungsleitung (siehe Bild 8).



Legende

- 1 Präkursor-Dosierungseinrichtung
- 2 Verdünnungswasser
- 3 Mischkammer/Pufferbehälter
- 5 Chlordioxid-Dosierstelle

Bild 8 — Blockdiagramm eines Chlordioxid-Systems, das diskontinuierlich und ohne Einstellung des pH-Wertes nach dem Chlorit-Natriumperoxodisulfat-Verfahren (mit Dosierung in eine Umgehungsleitung) betrieben wird

Die Präkursoren werden kontinuierlich in die Mischkammer eingeleitet, und das erzeugte Chlordioxid wird der Dosierstelle zugeführt oder in einen Pufferbehälter eingeleitet (siehe Bild 7). Im Falle von Chlordioxidlösungen mit einer nicht sicher zu beherrschenden Konzentration nach Bild 1 muss die Chlordioxidlösung außerhalb der Mischkammer in einem Wasserstrom auf eine sicher beherrschbare Konzentration verdünnt werden (siehe Bild 8).

4.5.2.3.2 Anforderungen an die Präkursor-Dosierungseinrichtung

Die Präkursor-Dosierungseinrichtung muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) genaue und reproduzierbare Dosierleistung: Die Zugabe der Präkursoren muss so einstellbar sein, dass eine genaue chemische Dosierung stattfindet. Durch einen automatischen Neustart nach Unterbrechungen der Chlordioxid-Produktion darf sich die Dosierung nicht verändern. Der Hersteller des Systems muss ein Wartungsintervall festlegen, innerhalb dessen die Dosierrate überprüft und neu angepasst werden muss;
- b) Überwachung der Chemikalienzugabe: Es muss sichergestellt werden, dass die Präkursoren zu jeder Zeit in der erforderlichen Menge in die Mischkammer gegeben werden. Dies kann bei kalibrierfähigen Diaphragma-Dosierpumpen beispielsweise durch eine Einzelhub-Überwachung erfolgen; bei anderen Pumpen oder Injektorsystemen kann dies durch Überwachung des Volumenstroms oder der Menge erfolgen. Abweichungen von dem eingestellten Volumenstrom müssen innerhalb der Messgenauigkeit des Überwachungsgeräts als Fehlerzustand erkannt werden und zum Abschalten des Systems führen;
- c) Sperren in Abhängigkeit vom Verdünnungswasser: Die Dosierung der Präkursoren darf nur stattfinden, wenn gleichzeitig ausreichend Verdünnungswasser verfügbar ist. Sie muss mit einer Volumenstromüberwachung des Verdünnungswassers gekoppelt sein.

4.5.2.3.3 Anforderungen an das Verdünnungswasser

Die nachfolgenden Anforderungen müssen bei Zugabe von Verdünnungswasser erfüllt sein:

- a) **Reinheit:** Das Verdünnungswasser muss weitgehend frei von Partikeln sein und muss mindestens Trinkwasserqualität haben, wenn die Anwendung im Bereich der Trinkwasserdesinfektion erfolgt. Verunreinigungen können mit Chlordioxid reagieren und sowohl Ausbeute als auch Reinheit vermindern;
- b) **Schutz vor unkontrolliertem Venturi-Effekt:** Die Verdünnungswasserleitung darf nicht unter Unterdruck stehen, um ein unkontrolliertes Ansaugen von Präkursoren durch die Mischkammer zu vermeiden. Wenn ein solcher Zustand aufgrund von hydraulischen Bedingungen in der Peripherie möglich ist, darf zum Beispiel ein Vakuumbrecher in der Verdünnungswasserleitung eingebaut werden;
- c) **Schutz vor Trockenlauf:** Die Verdünnungswasserleitung muss immer vollständig mit Wasser gefüllt sein, um die Bildung explosionsfähiger Gasphasen in der Mischkammer zu vermeiden.

4.5.2.3.4 Anforderungen an die Mischkammer

Die Mischkammer muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) **Durchmischung und Reaktionszeit:** Der Volumenstrom der Reaktion muss hydraulisch so ausgelegt sein, dass die Präkursoren schnell und vollständig durchmischt werden, und ihre homogene Mischung wird dann über die erforderliche Reaktionszeit (vgl. 4.5.2.3) durch einen gleichförmigen Volumenstrom durch den Behälter fortgesetzt;
- b) **Rückflussverhinderung:** Um zu verhindern, dass die saure Chlordioxidlösung in die Präkursorbehälter zurückfließt, muss eine Sicherungseinrichtung gegen Rückfließen bereitgestellt werden;
- c) **Druck:** Die Mischkammer kann unter Druck und unter Unterdruck betrieben werden. Bei beiden Betriebsarten muss die Bildung von Gasphasen ausgeschlossen werden, wenn sich in der Mischkammer eine gefährliche Konzentration an Chlordioxid, wie in Bild 1 dargestellt, bilden kann. Beim Betrieb unter Druck müssen die Konzentration, der Druck und die Temperatur des Chlordioxids so koordiniert werden, dass die Bildung von hochexplosivem flüssigem Chlordioxid ausgeschlossen ist;
- d) **Gaspolster:** Die Bildung eines Gaspolsters muss verhindert werden.

4.6 Anforderungen an die Chlordioxid-Dosierstelle kontinuierlich betriebener Systeme

Bei kontinuierlich betriebenen Systemen wird eine hochkonzentrierte Chlordioxidlösung in einem Verdünnungswasserstrom verdünnt und entweder direkt in das zu behandelnde Wasser dosiert oder in einen Pufferbehälter überführt.

Die Chlordioxid-Dosierstelle muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) **Rückflussverhinderung:** Ein Rückfließen des zu behandelnden Wassers zur Chlordioxid-Dosierstelle muss verhindert werden;
- b) **Dosierstelle:** Die Chlordioxid-Dosierstelle muss sachgemäß ausgewählt werden, um eine ordnungsgemäße Durchmischung/Verteilung des Chlordioxids zu gewährleisten, um eine Korrosion von Strukturen zu vermeiden und um die Wirksamkeit beim Wasseraufbereitungsverfahren sicherzustellen. Die Chlordioxid-Dosierstelle muss von dem Chlordioxid-System isoliert werden können;
- c) **Spülbarkeit:** Zwischen der Mischkammer und der Chlordioxid-Dosierstelle muss eine Spüleinrichtung bereitgestellt werden, sodass das gesamte System im Falle einer Wartung oder nach längeren Stillstandszeiten mit Wasser gespült werden kann;
- d) **Dosierung in einen Pufferbehälter:** Wenn das System in einen Pufferbehälter einleitet, erfolgt dies üblicherweise über eine offene Auslassöffnung in einen Bereich mit einer Gasphase. In diesem Fall muss ein sicherer Sperrmechanismus durch Kopplung des Verdünnungswasserstroms mit der Präkursor-Dosierungseinrichtung bereitgestellt werden.

4.7 Pufferbehälter

4.7.1 Allgemeines

Der Pufferbehälter wird für die kurzzeitige Bereitstellung von Chlordioxidlösungen verwendet und kann, abhängig von der Auslegung des Chlordioxid-Systems, darin integriert oder als eine davon getrennte Installation ausgelegt sein. Da sich die Volumina der Chlordioxidlösung und des darüber befindlichen Gasraums aufgrund der Betriebsbedingungen im Pufferbehälter ständig verändern, muss er immer zusammen mit einer Einrichtung betrieben werden, die die unkontrollierte Freisetzung von gasförmigem Chlordioxid verhindert.

Die im Pufferbehälter bereitgestellte Chlordioxidlösung wird für die Anwendung mithilfe der Chlordioxid-Dosierungseinrichtung durch eine oder mehrere Dosierstellen eingeleitet.

4.7.2 Anforderungen an den Pufferbehälter

Der Pufferbehälter muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) Volumen: Bei diskontinuierlich betriebenen Systemen muss das Volumen so konzipiert sein, dass seine Entleerungszeit länger ist als die für einen vollständigen Reaktionsansatz in der Mischkammer erforderliche Zeit, einschließlich des Abflusses der fertiggestellten Lösung in den Pufferbehälter. Dadurch wird vermieden, dass das Chlordioxid schneller verbraucht wird, als es erzeugt werden kann. Wenn das System auf den durchschnittlichen in der jeweiligen Anwendung herrschenden Bedarf an Chlordioxid ausgelegt wird, muss das Volumen des Pufferbehälters groß genug geplant werden, damit es für Spitzenlasten ausreichend ist. Übermäßig lange Lagerzeiten sollten wegen der Zersetzung zu Chlorat vermieden werden (weitere Informationen zur Zersetzung von Chlordioxid zu Chlorat sind Anhang A zu entnehmen).
- b) Füllstandsüberwachung: Alle Flüssigkeitsstände, die für einen sicheren Betrieb erforderlich sind, müssen mit Niveauschaltern oder Sensoren überwacht werden. Insbesondere sind dies:
 - Flüssigkeitsstände zum Ein-/Ausschalten der Füllung;
 - ein Trockenlaufschutz für die Chlordioxid-Dosierungseinrichtung; und
 - ein Überfüllungsschutz mit Abschaltung der Chlordioxid-Erzeugung;
- c) Druck: Der Pufferbehälter wird ohne Druck betrieben und steht über das Gerät zur Verhinderung des Austritts von Chlordioxid in die Umgebungsluft in offener Verbindung zur Atmosphäre;
- d) Entleerung/Reinigung: Der Pufferbehälter muss zu Wartungs- und Reinigungszwecken oder zur Entsorgung einer Chlordioxidlösung, deren Haltbarkeit abgelaufen ist, mitsamt ihrer Abbauprodukte (z. B. Chlorat, weitere Informationen zur Zersetzung von Chlordioxid sind Anhang A zu entnehmen), durch technische oder organisatorische Maßnahmen geleert, gereinigt oder gespült werden können;
- e) mehrere Dosierstellen: Die Zufuhr aus dem Pufferbehälter darf über eine oder mehrere Dosierstelle(n) erfolgen.

4.7.3 Maßnahmen gegen die Freisetzung von gasförmigem Chlordioxid

Um die Freisetzung von gasförmigem Chlordioxid in die Umgebungsluft zu verhindern, muss eine Einrichtung bereitgestellt werden, die die folgenden Anforderungen erfüllt:

- a) Volumenkompensation zwischen den Behältern und der Umgebungsluft: Es muss ein freier Gasaustausch zwischen dem Pufferbehälter und der Umgebungsluft möglich sein und, im Falle von diskontinuierlich betriebenen Systemen, auch zur Mischkammer, sodass in den Behältern kein Über- oder Unterdruck auftreten kann. Zu diesem Zweck verwendete Gaspendelleitungen müssen ausreichend bemessen sein, um den während des Füllens der Behälter verdrängten Gasvolumenstrom oder den durch die Dosierungseinrichtung verursachten größtmöglichen Entnahmestrom aufzunehmen;

- b) **Dichtheit:** Das verdrängte Chlordioxidgas muss so behandelt werden, dass es nicht in die Umgebungsluft entweichen kann. In der Praxis haben sich Injektorsysteme, Gaswäscher mit Reduktionsmittel, Sorptions-einrichtungen oder Volumenkompensationseinrichtungen aus Materialien, die für Chlordioxid undurch-lässig sind, für diesen Zweck als wirksam erwiesen. Dadurch soll eine Anreicherung in der Umgebungsluft verhindert werden. Für die regelmäßige Erneuerung der Reduktions- und Sorptionsmittel muss der Her-steller entsprechende Angaben in seiner Dokumentation machen.

4.7.4 Anforderungen an die Chlordioxid-Dosierungseinrichtung

Mit der Dosierungseinrichtung wird die im Pufferbehälter gelagerte Chlordioxidlösung über eine oder mehrere Dosierstelle(n) in seine Anwendung eingeleitet. Sie muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- a) **Dosierpumpe oder Injektor:**

Dosierpumpen oder Injektorsysteme sind für die Dosierung von Chlordioxidlösungen geeignet, voraus-gesetzt ihre Dosierate lässt sich reproduzierbar einstellen. Wenn sich der Bedarf an Chlordioxid ändert, z. B. im Falle sich ändernder Durchflussraten oder der Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers, werden von außen einstellbare Dosierpumpen empfohlen.

- b) **Dosierleitung:**

Die Leitungen, durch die Chlordioxidlösung zwischen dem Pufferbehälter und der Dosierstelle befördert wird, sollten so kurz wie möglich sein und einen möglichst kleinen Durchmesser haben, um die Verweil-zeit des Chlordioxids innerhalb der Leitung kurz zu halten. Die Leitungen müssen vor Lichteinwirkung geschützt werden, um die Zersetzung des Chlordioxids zu verhindern.

- c) **Dosierstelle:**

Die Chlordioxid-Dosierstelle muss von dem Chlordioxid-System isoliert werden können. Im Falle von Rohr-leitungen sollte die Dosierung in der Mitte des Rohres erfolgen.

- d) **Rückflussverhinderung:**

Das Rückfließen des zu behandelnden Wassers an der Chlordioxid-Dosierstelle in den Pufferbehälter muss verhindert werden.

- e) **Spülbarkeit:**

Zwischen dem Pufferbehälter und der Chlordioxid-Dosierstelle sollte das Spülen möglich sein, um die Bestandteile der Dosierstelle im Falle einer Wartung oder nach längeren Stillstandszeiten mit Wasser durchspülen zu können.

- f) **Überwachung:**

Die Chlordioxid-Dosierung muss durch regelmäßige Kalibrierung der Dosierungseinrichtung überprüft werden. Alternativ kann sie auch im behandelten Wasser durch regelmäßige manuelle Messung der Chlor-dioxidkonzentration oder durch kontinuierliche Onlinemessung mittels für Chlordioxid spezifischer Sen-soren geprüft werden.

4.8 Auffangwannen

Bei $\geq 200\text{ l}$ an wassergefährdenden Stoffen müssen separate Auffangwannen für die Präkursor-Behälter und die Pufferbehälter vorgesehen werden.

Die Auffangwannen müssen wie folgt ausgelegt sein:

- das Fassungsvermögen muss mindestens dem Volumen des Pufferbehälters entsprechen;

- die chemische Beständigkeit des Werkstoffes gegenüber den gelagerten Chemikalien (z. B. Natriumchloritlösung) muss sichergestellt sein;
- die Herstellung der Behälter muss nach einer geeigneten mechanischen Auslegung erfolgen;
- Auffangwannen müssen mit Lecksensoren ausgestattet sein, die das Chlordioxid-System bei Auslösung abschalten.

Pufferbehälter und Systeme mit einer Nennleistung von < 200 l sollten ebenfalls in Auffangwannen eingebaut werden, insbesondere wenn sie kein integraler Bestandteil der Ausrüstung zur Chlordioxid-Erzeugung sind. Bei Lagermengen < 200 l sind Lecksensoren nicht zwingend erforderlich.

4.9 Rückflussverhinderung

Bei Anschluss an das Trinkwasserversorgungssystem muss ein Rückflussverhinderer nach EN 1717 eingebaut werden.

4.10 Reinigungsverfahren

4.10.1 Allgemeines

Aufgrund seiner Eigenschaft als ein in Wasser gelöstes Gas kann Chlordioxid aus der wässrigen Lösung, in der es erzeugt wurde, über eine Überführung in die Gasphase abgetrennt und somit gereinigt werden.

Bei diesem Verfahren wird Chlordioxid aus der Reaktionslösung entfernt, z. B. durch Unterdruck oder einen gegenüber Chlordioxid inerten Trägergasstrom, und an einer anderen Stelle wieder in Wasser gelöst. Das Chlordioxid wird somit von allen anderen nicht gasförmigen Stoffen getrennt; die abgetrennten Stoffe müssen ordnungsgemäß entsorgt oder anderweitig verwendet werden.

Aufgrund der schnellen Einstellung des Gleichgewichts zwischen der gasförmigen Phase und der wässrigen Phase kann das erzeugte Chlordioxid schrittweise aus der Reaktionslösung ausgetrieben werden.

Das ausgetriebene Chlordioxid kann dann direkt am Ort der Herstellung verwendet oder in frischem Wasser gelöst und als Stammlösung für die Dosierung bereitgestellt werden.

Der erhöhte technische Aufwand für die Reinigung kann sich unter bestimmten Umständen lohnen.

4.10.2 Technische Ausführung

In Bild 9 ist ein Beispiel für die Integration einer Reinigung in ein Chlordioxid-System, das nach dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren betrieben wird, dargestellt.