

# Chloor en chloorprodukten

Voordracht uit de 29e vakantiecursus in drinkwatervoorziening 'Nieuwe zuiveringstechnieken', die op 6 en 7 januari 1977 aan de TH Delft werd gehouden.

## 1. Inleiding

De doelstellingen van een oxidatieve behandeling van ruw water met chloor of chloorverbindingen zijn: ten eerste desinfectie, ten tweede oxidatieve afbraak van daarvoor geschikte organische stof, in hoofdzaak tot uiting komend als bleking van de natuurlijke humuskleur, en in sommige gevallen oxidatieve verwijdering van muffe of gronderige smaak.

Het element chloor heeft nog een derde werking, nl. verwijdering van sporen ammoniak uit het water. Deze laatste eigen-



DRS. J. J. ROOK  
Gemeente Drinkwaterleiding  
Rotterdam

schap hebben de chloorverbindingen chlooraat, chloordioxide en chlooramine niet. Als oudst bekende toepassing van chloor voor desinfectie noemt het handboek van de AWWA, Water Quality and Treatment [1] de toevoeging van chloorbleekloog in Middelkerk in België in 1902. Spoedig volgden studies van Sir Alexander Houston van de Londense Metropolitan Water-board [2], waarbij men vaststelde dat een chloordesinfectie een goed alternatief was voor langdurige opslag en zandfiltratie van besmet water. In de Verenigde Staten leidde de toepassing van chloor in 1908 tot een proces door de gemeente New Jersey City tegen de plaatselijke Water Supply Company. De uitspraak was, dat chloor geen schade deed aan de volksgezondheid, terwijl de bakteriedodende werking onomstotelijk was aangetoond door E. G. Phelps. In 1976 bleek dat het kan verkeren, toen de EPA in de VS het ontstaan van minieme sporen gezondheidsschadende gechlloreerde bijprodukten vond.

Een ander aspekt werd door Houston in 1919 [3] gemeld, nl. de smaakverbeterende werking van chloor op gronderig rivierwater. Sir Houston voegde aan het ruwe water een grotere dosis chloor toe dan nodig was voor de sterilisatie, gewoonlijk in de orde van 1 à 2 mg/l, en nam deze overmaat na een uur inwerkingstijd weer weg met een reductiemiddel. Hij noemde dit proces 'superchlorination', dus overchloring.

In de twintiger jaren werd ontdekt dat sporen fenol, die toen nog door de overal voorkomende steenkoolgasfabrieken in het oppervlaktewater werden geloosd, bij een lichte chloring aanleiding gaven tot intens vies smakende chloorfenolen. Adams [4] beschreef dat die smaak verdween indien

een 30 à 40-voudige overmaat chloor t.o.v. fenol werd toegepast.

De invloed van ammonium op de chloorbehandeling werd doorzien in de jaren 1940 en 1941, toen Griffin en Chamberlin [5] het breekpuntprincipe ontdekten. Dit is dus iets anders dan de eerder genoemde overchloring, die geldt voor water waarin geen of zeer weinig ammonium voorkomt. Bij aanwezigheid van  $\text{NH}_4$ -ion, ziet men dat het toegevoegde chloor eerst als gebonden chloor optreedt, en wel in de vorm van chlooramines. Verhoogt men de chloordosering dan zijn na een bepaalde overmaat de chlooramines ontleed tot stikstof en chloride. Bij dat punt zal elke verdere toevoeging van chloor niet meer als gebonden chloor, maar als vrij chloor worden gemeten. Dit punt kan zo markant zijn, dat de naam breekpuntchloring is ontstaan. In vele wateren, vooral die met veel organische stof, vervaagt het breekpunt tot een plateau in de kromme die het verband tussen toegevoegd chloor en vrij restchloor aangeeft. Als nadeel van chloor wordt door de niet eraan gewende consument de chloorsmaak (zwembad-watergeur) ervaren.

Dit en andere redenen leidde tot vervanging van chloor door chloordioxide of door ozon en ook wel permanganaat als desinfectans.

In de afgelopen decennia zijn de bovengenoemde topics van breekpuntchloring, de smaakintensivering van fenol, de al dan niet mogelijkheid van oxidatie verwijdering van gronderige smaak, de effectiviteit van desinfectie uit en te na bestudeerd, zonder dat zulks tot nieuwe inzichten leidde. Een geheel nieuw gebied werd aangesneden toen de auteur in de jaren 1966 tot 1975 door toepassing van een op vluchtige stoffen gerichte analysetechniek, ontdekte dat chloor uit de natuurlijke humusstoffen, gechlloreerde bijprodukten: chloroform,  $\alpha$ -gechlloreerde ketonen, dichloorazijnzuur, chloral e.d. deed ontstaan. Daar men in de waterzuiveringswereld gewend was om het voorkomen van ongewenste gechlloreerde organische stoffen aan industriële lozingen toe te schrijven, was de ontdekking dat bij de waterzuiveringschloring uit onschadelijke humuskleurstoffen precies zulke ongewenste gechlloreerde stoffen worden bereid, een onaangename verrassing. Het door Rook [6] gestelde (1974) dat *elk* natuurlijk gekleurd water, of het nu oppervlaktewater is of grondwater, humuszuren bevat, die noodzakelijk tot de vorming van chloroform moet leiden, werd in de VS bevestigd in een door het milieu ministerie EPA daarna gelast onderzoek van drinkwater van Oost- en Westkust. Dit groots opgezette onderzoek 'NORS' (National Organics Reconnaissance Survey for Halo-

genated Organics) werd gerapporteerd door Symons et al [7]. Zij vonden voor 80 onderzochte bedrijven een bevestiging van de Rotterdamse waarnemingen, die in hoofdzaak met humuszuur-extrakten waren verkregen; nl. de vorming van haloformen is sterker bij hogere concentraties organische stof, een hogere chloordosis veroorzaakt meer haloformen en hogere pH bevordert de haloformvorming, hetgeen bij die bedrijven die met loog ontharden en bij hoge pH chloren inderdaad werd gevonden.

## 2. Praktijk van de dosering van chloorverbindingen

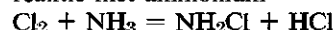
### 2.1. Chloor

Dit wordt geleverd als het element, dat tot 20 °C bij 7 atmosfeer druk nog vloeibaar is. Het wordt daarom verpakt in drukvaten. Een andere vorm is chloorbleekloog, d.w.z. een stabiele oplossing van  $\text{NaClO}$ , die een hoeveelheid chloor (als vrij chloor berekend) van 150 g/l bevat. De dosering van de laatstgenoemde oplossing is zeer eenvoudig. Voor de dosering van vloeibaar chloor is een verdamperinstallatie en een injecteur nodig. Met deze apparaturen bestaat ervaring van tientallen jaren, zodat zij nu vrij van kinderziekten zijn. Bij 20 °C lost chloor in water op tot 7 g/l.

Men doseert dan ook meestal via een deelstroom van het water tot de gewenste lage doseringen, die voor breekpuntchloring tot 20 mg/l en voor desinfectie 0,5 tot 1 mg/l, bedragen. De houdbaarheid van vrij chloor in het leidingnet is korter dan van chloordioxide of chlooramines. Wij vonden in eigen praktijk bij een restchloorgehalte van 0,3 mg/l af pompstation, in een groot aantal monsters in het stedelijke voorzieningsgebied, met verblijftijden van in hoofdzaak 5 tot 20 uur, in de zomer in 46 % der monsters minder dan 0,01 mg/l terug. In de winter bij watertemperaturen van 1 tot 6 °C, lag dat op 11 %. Chlooramine is langer houdbaar, zie de metingen in tabel 1 van het Rotterdamse distributienet over 1965, toen 1 mg/l chlooramine werd gedoseerd.

### 2.2. Chlooramine

Dit is niet als zodanig in de handel maar het wordt eenvoudig in het water zelf gemaakt door de gemakkelijk verlopende reactie met ammonium



Men kan dit bereiken door een stoichiometrische hoeveelheid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tegelijk met het chloor in het water te doseren, of door in een ammoniakhoudend water onder het breekpunt te stoppen. Dit laatste is natuurlijk minder in de hand te houden dan een bewuste dosering. In de tabel (1)

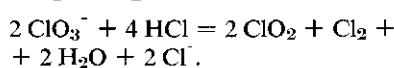
TABEL 1 - Restchlor in Stedelijk voorzieningsgebied.

periode	chloordosering mg/l	restchlor in mg/l		
		0	0,01—0,1	0,1—1
zomer 1965	1 NH <sub>2</sub> Cl	4 %	27 %	69 %
winter 1965	1 NH <sub>2</sub> Cl	3 %	14 %	83 %
zomer 1967	0,3 vrij	46 %	53,5 %	0,5 %
winter 1967	0,3 vrij	11 %	87 %	2 %

is de langere houdbaarheid aan de hand van praktijkmetingen goed te zien. Het desinfectievermogen is laag, zie afb. 1.

### 2.3. Bereiding van ClO<sub>2</sub>

Om chloorvrije ClO<sub>2</sub>-oplossingen te bereiden, moeten speciale condities worden gekozen. Chloorhoudende gekonsentreerde oplossingen van chloordioxide kunnen worden bereid uit chloraat en een reductiemiddel, of uit chloraat en sterk zuur. Dit berust op het uiteenvallen van HClO<sub>3</sub> in ClO<sub>2</sub> en Cl<sub>2</sub>.



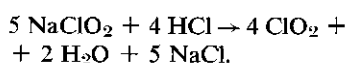
In de praktijk blijkt de verontreiniging met chloor nog groter te zijn dan volgens de reactievergelijking. Op de uitvoering van de reactie bestaan een aantal oktrooien, die vooral gericht zijn op het gebruik van ClO<sub>2</sub> als industrieel bleekmiddel. Deze reacties vereisen tamelijke investeringen in apparatuur.

In de waterzuiveringstechniek wordt veeleer het chloriet als grondstof gebruikt, hetgeen ClO<sub>2</sub> levert in eenvoudige doseerapparaturen. Ook hier zijn er weer verschillende mogelijkheden,

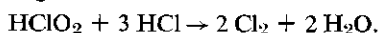
- oxidatie van chloriet met Cl<sub>2</sub>;
- aanzuring van chloriet.

Reactie a. is eenvoudig te schrijven als:  
 $2 \text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{NaCl}$   
 In de praktijk krijgt men géén chloorvrij produkt. De reactie met zuur biedt, bij zorgvuldige uitvoering, mogelijkheden.

Hier geldt als hoofdreactie:



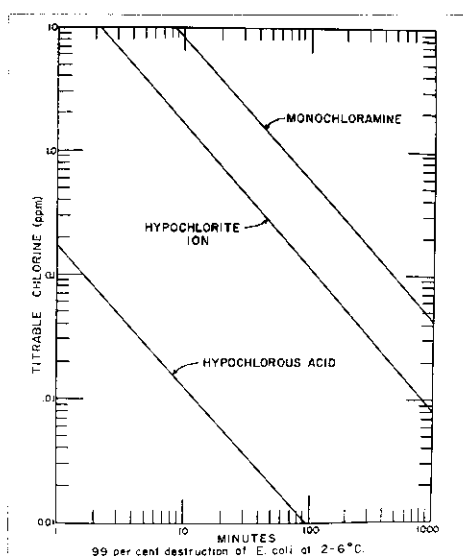
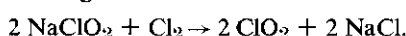
Echter zijn er twee nevenreacties die toch nog chloor leveren zoals:



De beste rendementen verkrijgt men met zoutzuur bij pH kleiner dan 0,5.

Het is mogelijk het onzuivere ClO<sub>2</sub>-gas met lucht of stikstofgas uit het reactiemengsel uit te blazen en daarna van begeleidend chloorgas te bevrijden door het gas te wassen in een oplossing van NaClO<sub>2</sub>.

Hierin reageert het te verwijderen chloor als volgt:

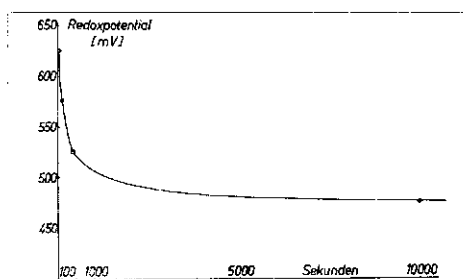


Afb. 1 - Vergelijking van kiemdodend effect van onderchlorig zuur, hypochloriet-ion en monochlooramine, ontleend aan White [15].

### 3. Verschillen in desinfecterende werking tussen chloor, chlooramines en chloordioxide

Wij behandelen deze drie anorganische chloorverbindingen. De organische vinden beperkt toepassing in zwembaden. Zoals te verwachten berust desinfectie op beschadiging van essentiële delen van levend materiaal. Vele enzymen zijn zeer gevoelig voor oxidatieve beschadiging. Het is dan ook niet verwonderlijk dat een aantal onderzoekers verband legt tussen de redoxpotentiaal en desinfecterende werking. Een stof die een lagere redoxpotentiaal heeft zal minder effectief bacteriën doden dan een stof met een hoge redoxpotentiaal. Op die wijze bezien, is het duidelijk dat chlooramines minder effectief werken dan chloor in de vorm van HClO. Ook de

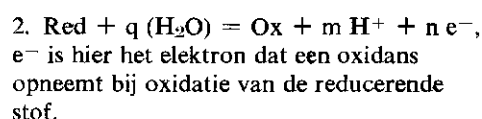
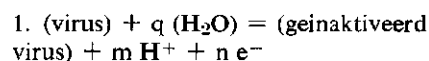
Afb. 2 - Sterilisatietijd voor E.coli als functie van de E; ontleend aan Carlson [8].



redoxpotentiaalverlaging van chloor in water bij pH-verhoging, is in overeenstemming met de minder steriliserende werking van het hypochloriet-ion dan van het onderchlorigzuur HClO.

Een illustratie hiervan geeft afb. 2, ontleend aan Carlson [8]. De experimenten over de afdodingstijd van E. coli met chloor bij verschillende pH kan Carlson uitstekend verklaren als een door redoxpotentiaal bepaald effect.

Geheel analoge waarnemingen, maar nu met de desaktivering van virussen, verkreeg de deense virologe E. Lund [9]. Viruseiwit kan overigens een aantal bijwerkingen doorstaan die bacteriën de dood kosten; zo verdragen virussen gemakkelijk diepvriezen en uitdroging. Ebba Lund stelde experimenteel vast, dat voor de redoxpotentiaal van het systeem virus + oxidans geldt:



$$3. E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} - \frac{mRT}{nF} \text{pH}$$

De hoogte van de oxidatiepotentiaal E bepaalt de concentratie der elektronen in (2). Lund geeft voor het verband tussen E en de virus-inaktiveringssnelheid K een exponentiële functie:

$$K = k \cdot e^{cE}$$

De vergelijking van de inaktivering kan als reactie van de eerste orde worden geschreven:

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot y \cdot e^{cE}$$

of na integratie:

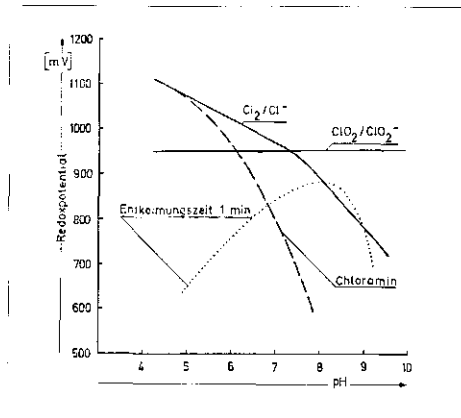
$$\ln \frac{y_0}{y} = k \cdot e^{cE} \cdot t$$

Hierin is  $y_0$  beginkoncentratie der virusdeeltjes en  $y$  de concentratie op tijd  $t$ . Een dergelijk 1e orde verband voor afsterving van bacteriën onder invloed van afdodingsbepalende milieufactoren wordt in leerboeken — wat simplistisch — onder de naam wet van Chick gepresenteerd. Vgl. 3 geeft de waarde van E voor verschillende concentraties en pH. Men ziet bijv. voor chloor de werking afnemen bij pH-verhoging. Lund vond experimenteel, dat reoviren (respiratory enteric organisms) door een bepaalde redoxpotentiaal even snel werden geïnactiveerd als enteroviren (bekende zijn Polio- en Cocksackie virussen). De oxidatie inaktivering van adenoviren blijkt ook van de redoxpotentiaal afhankelijk, maar hier vond Lund 'k' groter. Het

proces verloopt sneller. Lund beveelt dan ook voor de beoordeling van afvalwater-desinfektie aan, uitsluitend te letten op enteroviren, bijv. Polio- of Coxsackie-virus. De analoge wetten die voor de verbanden tussen redoxpotentiaal en het afdoden van virussen en bacteriën gelden, zouden wijzen in de richting van een eiwit-destrukctie door oxidatie.

Tevens wordt door de genoemde wetten duidelijk, dat er niet één bepaalde concentratie algemeen geldig is, hetzij van chloor of ozon, KMnO<sub>4</sub> of ClO<sub>2</sub>, die afdoende garantie geeft voor desinfectie van alle watersoorten. Immers andere waterinhouddsstoffen vormen onderling verschillende en konkurrerende redox-systemen. Voor afvalwater met meer reducerende stoffen, moeten hogere concentraties en langere contacttijden in acht worden genomen. Voor drinkwater geldt dat humusrijk (bruingeleurd) water meer oxidans zal verbruiken alvorens een voldoende hoge redoxpotentiaal kan ontstaan voor de desinfectie dan kleurloos water. Eigen ervaring in de proefinstallatie van DWL-Rotterdam heeft geleerd dat voor spaarbekkenwater binnen 30 seconden aan de chloorvraag is voldaan. Dit water heeft een totaal organisch koolstofgehalte van rond 6 mg/l, in hoofdzaak uit fulvinezuren bestaand. Het chloorverbruik bij de eerste maal doseren blijft beperkt tot ca. 2 mg/l. In de praktijk stelt men een restchloorgehalte van 0,5 tot 2 mg/l voor de desinfectie die in een 30 minuten contact wordt gehandhaafd. Het voordeel van chloor is dat het eigen verval voldoende traag is om een half uur lang de gewenste concentratie te kunnen houden. Zoals uit het onderzoek van Carlson met bacteriën, en dat van Lund met virussen naar voren is gekomen, is een hoge redoxpotentiaal gunstig voor de desinfectie. Een oriënterende vergelijking van de hoogte van de redoxpotentiaal van een systeem geeft de normaalpotentiaal E<sub>0</sub>, dat is de potentiaal die ontstaat bij 1 normaal concentraties gemeten t.o.v. waterstof. De hoogste oxidatiepotentiaal (onder deze tamelijk gekoncentreerde omstandigheden) heeft ozon met 2,07V, dan volgt chloor met 1,36V, broom met 1,07V, jodium met 0,58V.

ClO<sub>2</sub> heeft wel een hoge potentiaal van 1,9V als men de reactievoorwaarden zo kiest (sterk zuur) dat 5 elektronen worden opgenomen, maar dat geldt slechts voor laboratoriumomstandigheden. In het water neemt ClO<sub>2</sub> slechts 1 elektron op, de redoxpotentiaal is dan 0,95V. Omdat met dit éne elektron zonder tussenkomst van H<sup>+</sup>-ionen het chlorietion ontstaat, blijft de redoxpotentiaal onafhankelijk van de pH. Bij chloor en chlooramine daalt die



Afb. 3 - Redoxpotentiaal van chloor en chloordioxyde als functie van de pH; ontleend aan Axt [10].

potentiaal bij hogere pH. Het konstant zijn van de oxidatiepotentiaal van ClO<sub>2</sub> is een voordeel voor waters die een pH groter dan 8 hebben. Zie de aan dr. Axt [10] ontleende grafiek in afbeelding 3. Terugkerend naar de onderlinge verschillen in de waterzuivering gebruikelijke chloorverbindingen, moet nog iets worden gezegd over de chlooramines. Bekend is, dat ammonium in water door een passende hoeveelheid chloor wordt omgezet in chlooramines, in eerste instantie monochlooramine. Dit heeft een lagere oxidatiepotentiaal dan chloor, maar heeft als voordeel de veel langere levensduur dan vrij chloor. Men kan met enkele tienden milligram per l chlooramine gemakkelijk meetbare concentraties aan tappen handhaven na 24 uur verblijftijd. Een dosering van enkele tienden mg/l chloor is maar enkele uren houdbaar. Daartegenover staat, dat de desinfectie door chlooramine veel minder werkzaam is, zie afbeelding 3. De onderbroken curve laat zien dat de redox-potentiaal veel lager is dan die van chloor, ja zelfs zo laag, dat bij pH 7 tot 8 het gebied wordt bereikt, waarin volgens de proeven van Carlson [8] de bacteriën een contacttijd van 1 minuut ruim kunnen overleven. Zie het door de gestippelde kromme aangegeven gebied. Daarbij komt dat chlooramine toch altijd nog een chloor-smaakbezwaaar heeft. Dit smaakbezwaaar heeft ClO<sub>2</sub> niet. Hier is voor het ogenblik echter nog niets bekend over mogelijke toxische effecten bij langdurig gebruik. Zo heeft, wat sterilisatie betreft, elke chloorverbinding zijn eigen specifieke voor- en nadelen. Als voordeel van ClO<sub>2</sub> zou eventueel nog genoemd kunnen worden, dat het niet door ammonium wordt verbruikt.

#### 4. Oxidatie en nevenreacties van organische stoffen in water

4.1. Masschelein [11] geeft een uitgebreid literatuuroverzicht over de oxidatie van

organische stoffen door chloordioxyde, waaraan wij de volgende reacties ontleenen: Voor de oxidatie van fenol en monochloorfenolen in de concentraties van 0,01 tot 0,1 millimol/l (0,94 tot 9,4 mg/l) worden per molekule fenol twee molekulen ClO<sub>2</sub> verbruikt. Interessant is, dat het oxidans voor 90 % als chlorietion ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> wordt teruggevonden. Ook hier weer blijkt dat ClO<sub>2</sub> per mol slechts één electron heeft opgenomen. Masschelein citeert Pools onderzoek waaruit bleek dat als oxidatie-eindprodukten van fenol, via het intermediair chinon, in hoofdzaak dicarbonzuren ontstaan doch de laatste pas na landurig contact en bij overmaat ClO<sub>2</sub>. Als nevenreactie zou toch nog enige chloorsubstitutie plaatsvinden.

Bij ondermaat ClO<sub>2</sub>-dosering blijft de reactie steken bij chinonen, zodat er dan niets gewonnen is, chinonen zijn ook ongewenste stoffen.

Ook W. v. d. Meent [12], die de oxidatieprodukten van fenol met ClO<sub>2</sub>, dat hij zorgvuldig van vrij chloor had gereinigd, kreeg uit fenol chinon, met als bijprodukten rond 1 à 2 % gechlloreerde chinonen, 3 % orthochloorfenol, parachloorfenol, en ca. 0,5 % 2, 4, 6, -trichloorfenol. Bij deze proef was echter géén overmaat ClO<sub>2</sub> toegepast (0,8 mol ClO<sub>2</sub> op 1 mol fenol). In een proef met 3 fenol ClO<sub>2</sub> per mol fenol ontstonden, na ½ uur reaktietijd bij neutrale pH, vooral chinon, en sporen mono- en dichloorchinonen.

De oversimplifikatie dat fenol de enige smaakbedervende stof was die bestreden moest worden, heeft tot ver in de zestiger jaren nagewerkt. Pas na 1965 is, dankzij de gaschromatografie en massaspektrometrie, duidelijk geworden dat rivierwater, dat met een uitdrukking van W. Stumm 'zivilisatorisch' is belast, enkele honderden onnatuurlijke organische stoffen bevat van zeer uiteenlopende aard.

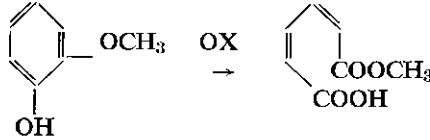
Alleen al een stof als p-dichloorbenzeen die geregeld in 1 tot 3 ppb concentraties in de Rijn voorkomt, geeft minstens zoveel smaakbezwaren. Het is een utopie te denken dat allerlei gesubstitueerde aromaten door oxidatie, bij de lage temperatuur van het reaktiemengsel rivierwater en oxidans, met de begrensd concentraties en contacttijden, tot de eenvoudige eindprodukten koolzuur en water zouden zijn te oxideren. De organische chemie leert dat temperatuurverhoging tot ver boven die van de waterzuivering nodig is om de benodigde aktiveringsenergie voor zulk een reactie, zelfs als die exergoon verloopt, op te brengen. Toepassing van katalysatoren zal in het zeer verdunde waterige milieu nauwelijks een oplossing bieden. Welke organische stoffen, die in het te zuiveren water voorkomen, zijn dan wel

te oxideren? De Duitse geleerde, Prof. dr. H. Sontheimer [13] met zijn medewerkers, slaagde erin, met nieuw ontwikkelde analysemethoden, een verdeling van de opgeloste organische stof in de Rijn bij Düsseldorf in hoofdgroepen te geven. Bij hoogwaterafvoeren in 1974 vond men, dat de totale hoeveelheid organische stof gebonden koolstof (DOC) à 5,5 mg/l, samengesteld was uit 36 % biologisch afbreekbare stof, 42 % humuszuren, 10 % ligninsulfonaten, 7 % gesulfoneerde aromaten, 5 % organische chloorverbindingen, inclusief 1 % apolaire zoals PCB. Hiervan zijn alleen een deel van de afbreekbare stoffen en de humuszuren *natuurlijke* stoffen. Bij laagwaterafvoeren verdubbelde de DOC-waarde, en nam het gehalte aan onnatuurlijke stoffen toe tot 53 %.

In minder verontreinigde rivierwaters maakt het humuszuur het grootste bestanddeel uit, evenals in grondwater. De kleur van het water wordt vooral bepaald door het humuszuurgehalte, met name door de subgroep fulvinezuren, dat zijn de kleinste en best oplosbare humusmolekulen. Het is een bekend feit dat oxidatieve behandeling een natuurlijke kleur bleekt: ozon, chloor en in mindere mate chloordioxide worden al lang daarvoor toegepast. Nu zijn humuszuren, lignine en cellulose qua hoeveelheid de voornaamste semi-stabiele plantaardige stoffen in de natuur. Daarvan komt de best oplosbare groep, de fulvinezuren, in hoofdzaak in het water opgelost voor. Lignine bindt de cellulosevezels tot hout. De mens ontsluit de cellulose uit hout tot eigen nut, door omzetting van het oplosbare lignine in ligninesulfonzuren, die wel wateroplosbaar zijn en in de rivier worden afgevoerd. Deze uiteenzetting is van belang, omdat fulvinezuren (FZ) en lignine uit aan elkaar verwante natuurlijke bouwstenen, nl. vooral polyhydroxybenzenen, zijn opgebouwd. Een en ander komt erop uit, dat het overgrote deel van de organische stof in ruw water, uit FZ en ligninesulfonaten bestaat. Deze zijn verantwoordelijk voor het chloor-, ozon- of chloordioxideverbruik. In de bekende laboratoriumproef van de oxydeerbaarheid van water veroorzaken zij het overgrote deel van het 'permanganaatverbruik'.

Wat is de oorzaak dat deze stoffen zo gemakkelijk in verdunde oplossing zeer verdunde oxidatiemiddelen in de koude reduceren? Als bouwstenen van de humuszuren zijn een relatief groot aantal ingebouwde reductoren bekend: phloroglucinol, pyrogallol, catechol, hydrochinon, resorcinol, guajacol enz. Deze stoffen zijn zo sterk reducerend dat zij als werkzaam bestanddeel in fotoontwikkelaars zilverionen tot metallisch zilver reduceren. In eerste

instantie ontstaan dan chinonen. Verdere oxidatie door langere contacttijd of hogere pH geeft ringopening. Een voorbeeld is de oxidatie van guajacol door  $\text{ClO}_2$  tot muconzuur:



Men heeft gevonden, dat dergelijke ring-opening plaatsvindt óók als deze kernen zijn ingebouwd in lignine, bij de bleking met  $\text{ClO}_2$  van niet ligninevrije houtpulp.

Op analoge wijze worden ringen opengebroken in fulvinezuren door  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$  of chloor. Alleen treedt bij  $\text{HClO}$  als nevenreactie een  $\alpha$ -chlorering op, die bij ozon niet kan optreden en bij  $\text{ClO}_2$  in zeer geringe mate.

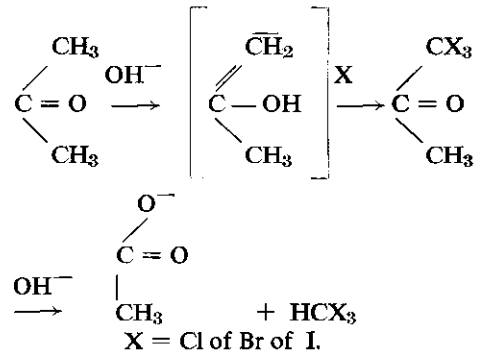
#### Nevenreacties bij de chloring van humushoudend water

4.2. Wat is de oorzaak van het vermogen tot het aanhechten van chlooratomen aan koolstof, of juist het substitueren van Cl voor H, door  $\text{HClO}$ ?

Reeds opgemerkt werd, dat huminezuren bij de lage temperatuur van de oxidaties in de waterzuivering vrij snel worden geoxideerd onder bleking. Het verlies van kleur is het gevolg van het verbreken van het systeem van gekonjugeerde dubbele bindingen. Gekonjugeerde dubbele bindingen wil zeggen dat de  $\pi$ -elektronen die de dubbele band veroorzaken, met geringe energie kunnen alterneren tussen de naburige C-atomen, zodat daardoor in het zichtbare licht-spectrum energie wordt geabsorbeerd. Door oxidatie worden een aantal van die dubbele bindingen, ófwel in glykolstructuren, óf tot dicarbonzuren omgezet waarmee het systeem wordt doorbroken. Van de genoemde oxidatiemiddelen hebben de halogenen, die in water als onderhalogenig zuren voorkomen, naast oxidatieve eigenschappen óók nog het vermogen elektrofiële *substituties* uit te voeren. Daarbij wordt aan een relatief negatief geladen plaats in een gesubstitueerd benzeen, zoals de genoemde humusbouwstenen zijn: polyhydroxybenzenen, methoxybenzenen, hydroxybenzeencarbonzuren of mengvormen daarvan, een H-atoom van de benzeenkern vervangen door chloor. Er zijn aanwijzingen dat dit chloor daartoe een positieve lading moet hebben, hetzij in de vorm van chloriniumion of  $\text{ClOH}_2^+$ , en analoog daaraan broom of jodium. Nu leert de organische chemie dat de O-substituenten activeren. In sterkere mate nog doet dat het fenolaation. Zo wordt fenol sterker tot chloorfenolen omgezet bij

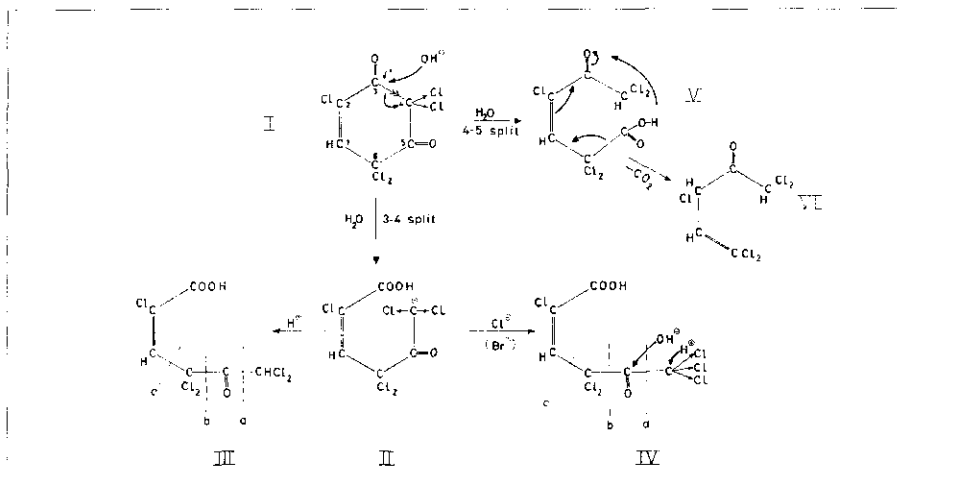
hogere pH, en wel tot 2, 4, 6, trichloorfenol, derhalve ortho en para-gesubstitueerd t.o.v. de hydroxylgroep.

In de praktijk van de chloorbehandeling van natuurlijk gekleurd water heeft de oxidatie wel de overhand, maar een aantal ortho-chloor substituties treedt op tijdens en na de eerste verzadiging van het 'chlorine demand'. De rest-chloor levert dan met de organische stof  $\alpha$ -haloogeketonen en haloformen op. De vorming van haloformen uit ketonen is in de organische chemie vooral als jodoformreactie bekend. Dit is een kenmerkende reactie voor alifatische methylketonen. Broom of chloor geven de reactie ook, maar dan wordt het overeenkomstige bromoform resp. chloroform gevormd. Zo is de reactie algemeen als '*haloformreactie*' bekend.



De auteur stelt nu voor, dat de genoemde reactie ook kan optreden aan de 2-waardige fenol resorcine, dat als chemische naam 1, 3-dihydroxybenzeen heeft. Zoals eerder opgemerkt, activeert de OH-groep sterk het naburige C-atoom, dus in dit geval het atoom tussen de beide hydroxylgroepen in. Hieraan worden chlooratomen gehecht, onder gelijktijdige oxidatie van de hydroxylen tot ketogroepen; zie afbeelding 4, I. Dit intermediaire product I wordt analoog aan de alifatische haloformreacties door de elektronenzuigende werking van het sterk elektronegatieve chloor opengesplitst, tot het carbanion II. Dit heeft dezelfde configuratie als de voorlaatste stap in de bekende alifatische haloformreactie. Een snelle aanhechting van een derde chloor tot IV of indien aanwezig van broom, doet met  $\text{H}^+$  en  $\text{OH}^-$  een haloform en een carbonzuur ontstaan, zie splitsing IVa. Bij onderzoek van de snelheid van de chloroformvorming van een aantal hydroxybenzenen, die als modelstoffen voor humusbouwstenen mogen worden beschouwd, vond Rook [14] dat de 1, 3-positie van twee hydroxylgroepen de beste configuratie is om  $\text{CHCl}_3$  te leveren.

Het gewone parahydrochinon (dus 1,4 positie) en catechol (1,2 positie) leverden géén chloroform op bij pH 7 tot 8. Als aanvulling moet worden gezegd dat bij



Afb. 4 - Reactieschema voor het ontstaan van gechloreerde producten uit een humuszuur bouwsteen.

hogere chloordoseringen en langere contacttijden alle precursorstoffen worden gechloreerd en tot brokstukken van twee of meer koolstofatomen worden afgebroken. Zo ontstaan trichloorethyleen, tetrachloorethaan, dichloormaleïnezuur, tetrachlooraceton en vele andere gechloreerde ketonen en carboxzuren. De gebruikelijke chloorbehandeling van water levert in hoofdzaak chloroform op, en bij aanwezigheid van bromide in het water ook nog  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ .

Het onderzoek naar de invloed van deze stoffen op de gezondheid is nog niet afgesloten. Er is daarom nog geen grenswaarde voor de concentratie vastgesteld. Het ziet ernaar uit, dat door aanpassing van het zuiveringsstelsel zodanig dat de chloring plaatsvindt na efficiënte verwijdering van de organische stof, de haloformvorming goed in de hand kan worden gehouden. Daarmee kunnen de positieve eigenschappen van chloor als desinfectans behouden blijven.

#### Literatuur

1. Handbook; Water Quality and Treatment (1971), prepared by AWWA, 3rd Edn. McGraw Hill.
2. Houston, A. C., 1913, Studies in Water Supply McMillan, London.
3. Houston, A. C., 1919, 13th Annual Report, Metrop. Water Board, London.
4. Adams, B. A., Water and Water Eng., 33 (1931) 387.
5. Griffin, A. E. and Chamberlin, Journ. New England WWA 55, (1941), 371.
6. Rook, J. J., Water Treatment and Exam. 23, (1974), 234.
7. Symonds, J. M., Bellar, T. A., Carswell, J., DeMarco, J., Kropp, K. L., Robeck, G. C., Seeger, D. R., Slocum, C. J., Smith, B. L., Stevens, A. A., Jour. AWWA, 67 (1975) 634.
8. Carlson, S., 3. Vortragsreihe Wassertechnologie, Nov. 1968, Schriftenreihe des Vereins Wasser-Boden- u. Lufthygiene, 31, Gustav Fischer Verlag, 1970.
9. Lund, E., 1968, ibidem. p. 41.

10. Axt, G., ibidem, p. 105.
11. Masschelein, W., Les oxides de chlore et le chlorite de sodium, Dunod, Paris, 1969.
12. Meent, W. van de, Pers. mededeling.
13. Sontheimer, H., Relationship between Water Supply and river Rhine, 11th IWSA-congress, Amsterdam 1976.
14. Rook, J. J., Envir. Sc. and Technol. 11 no. 5, (1977), 478.
15. White, G. C., Handbook of Chlorination, Van Nostrand Reinhold Cy, New York 1972.



#### Agenda

8 - 10 maart 1978, Essen; Symposium 'Sicherung der Wasserversorgung durch Gewässerverbund'. Inl.: Haus der Technik e.V., Postfach 767, 4300 Essen 1, BRD.

10 t/m 12 april 1978, Zürich; Arbeitstagung 'Moderne Fernwirktechnik und Prozesssteuerung in der Gas- und Wasserversorgung'. Inl.: SVGW, Grütlistrasse 44, 8027, Zürich.

10 - 13 april 1978, Oxford; Congres Utilization of sewage sludge on land'. Inl.: WRC, Medmenham Laboratory Henley Rd, Medmenham, PO Box 16, Marlow, Bucks, SL7 2HD, England.

24 t/m 27 april 1978, Delft; Symposium 'Aspects of navigability of constraint waterways including harbour entrances'. Inl.: Waterloopkundig Laboratorium, postbus 177, 2600 MH Delft, tel. (015) 569353.

9 t/m 11 mei 1978, Luik; CEDEBEAU-BECEWA-colloquium 'Interaction of water with materials'. Inl.: 2 rue A-Stévert, B-4000 Luik, België.

12 mei 1978, Gent; CEDEBEAU-BECEWA-Studiedag over gebruik actieve kool in waterbehandeling. Inl.: 2 rue A-Stévert, B-4000 Luik, België.

5 - 10 juni 1978, München; 5e IFAT- en 4e Europäische Abwasser- und Abfall-Symposium EAS. Inl.: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, München 12, Postfach 122009, BRD.

8 en 9 juni 1978, München; Workshop 'Schwefelwasserstoff-Korrosion bei Zementgebundenen Werkstoffen'. Inl.: Münchener Messe u. Ausstellungsgesellschaft mbH, Postfach 121009, D-8000 München 12, BRD.

12 - 15 september 1978, Groningen; FLOMEKO congres 'Flow measurement'. Inl.: FLOMEKO 1978, postbus 19, Groningen.

19 t/m 21 september 1978, Amsterdam; IAWPR congres 'Beluchting'. Inl.: dr. W. C. Witvoet, Paulus Potterlaan 54, Woudenberg.

19 t/m 23 september 1978, RAI-gebouw, Amsterdam; Aquatech '78. Inl.: Waalhaven ZZ 44, Rotterdam, tel. (010) 299655.

25 - 29 september 1978, Jönköping; 4e Int. trade fair for water conservancy, air pollution and noise abatement. Inl.: Elmia AB, box 6066, S-550 06 Jönköping, Zweden.

30 okt. - 4 nov. '78, Utrecht; Machevo-Milieu '78. Inl.: Jaarbeurs, Utrecht, tel. (030) 914914, tst. 494.

9 - 11 mei 1979, Basel; zesde Arbeitstagung IAWR.