

Enkele aspecten van de toepassing van chloordioxide ter voorkoming van nagroei in het distributienet

1. Inleiding

Bij de bereiding van drinkwater staan ons een aantal desinfectiemiddelen ter beschikking. De meest toegepaste middelen zijn:

- chloor
- chlooramine
- chloordioxide
- kaliumpermanganaat
- ozon

Deze middelen worden behalve voor desinfectie ook toegepast ter verbetering van de reuk en smaak van het water. De desinfectie van drinkwater is te verdelen in twee fasen, n.l. een eerste fase die het doden, dan wel het verwijderen van ziekteverwekkende (micro)organismen omvat en een tweede fase, die de conservering van het gezuiverde water betreft. De zuivering van grondwater en geïnfilterd rivierwater behoeft doorgaans geen eerste desinfectiefase, daar dit water meestal reeds in bacteriologisch opzicht betrouwbaar is. Het oppervlaktewater behoeft daarentegen doorgaans beide behandelingen van desinfectie, daar deze watersoort meestal sterk verontreinigd is.

De bovengenoemde middelen zijn allen geschikt voor toepassing in de eerste fase. Voor de conservering komen slechts de chloorprodukten in aanmerking.

Daar de conservering in de praktijk de meeste problemen met zich brengt, zullen we ons tot dit facet van de desinfectie beperken.

De conservering van drinkwater in het distributienet levert

meer problemen naarmate het gehalte aan voedingsstoffen in het water voor bacteriën toeneemt en de temperatuur hoger is. Zo treden er reuk- en smaakbezwaren op door componenten, ontstaan tengevolge van bacteriële activiteiten. Doch ook het voorkomen van bruin water moet, althans voor een deel, terug te voeren zijn op bacteriële nagroei in het distributienet.

Het meest voor de hand liggende middel, chloor, heeft als nadelen, dat het vrij snel ontleeft, vooral bij hogere temperaturen en reeds bij geringe concentraties reuk- en smaakbezwaren geeft.

Chlooramine heeft de genoemde bezwaren van chloor niet of in mindere mate. De desinfecterende werking van chlooramine is echter vrij gering, terwijl de toepassing hiervan tevens de introductie van een voedingsstof voor bacteriën met zich brengt.

Chloordioxide is daarentegen een sterk desinfectiemiddel, is stabiel en is in staat reuk- en smaakstoffen, zoals chloorfenolen, te oxideren [1, 2, 3, 4].

De desinfecterende werking van chloordioxide is te vergelijken met die van chloor, doch door haar stabiliteit kan met een lagere dosering volstaan worden.

De reukgrens van chloor en chloordioxide is respectievelijk ongeveer 0,08 en 0,04 mg/l [5].

Het bovengenoemde verschil in eigenschappen tussen chloor en chloordioxide was aanleiding om na te gaan, of de nagroei die in het distributienet van Dordrecht optrad, met chloordioxide voorkomen kon worden.

Het afgeleverde reine water bestaat zowel uit gezuiverd grond- als oppervlaktewater. Het zuiveringsstation Oranjestaan, dat grondwater als grondstof heeft, omvat de volgende zuiveringsfasen:

- beluchting
- coagulatie
- ontharding
- sedimentatie
- droogfiltratie
- snelfiltratie
- ozonisatie
- nachloring.

Het zuiveringsstation Baanhoek zuivert oppervlaktewater van de rivier de Rijn. De zuivering bestaat uit:

- spaarbekken
- breekpuntschloring
- coagulatie
- ontharding
- opwaartse filtratie
- neerwaartse filtratie
- ozonisatie
- nachloring

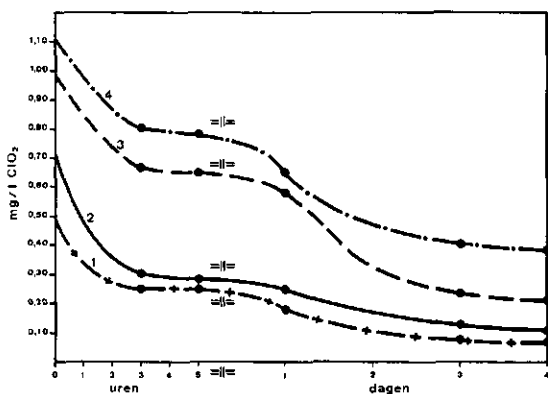
De conservering van het reine water van deze stations met chloor voldoet in het winterhalfjaar goed, doch in het zomerhalfjaar treden, in de minder goed doorstroomde delen van het distributienet, problemen op. Deze uit zich als smaakbezwaren en bruin water, terwijl het kiemgetal, bepaald bij 22 °C, een stijging vertoont van 50 p.ml tot 10.000 à 100.000 p.ml. Het kiemgetal bepaald bij 37 °C blijft echter beneden 50 p.ml.

De smaakbezwaren ontstaan behalve door nagroei, ook door de aanwezigheid van waarneembare hoeveelheden chloor in het water, dat in de nabijheid van het pompstation wordt getapt.

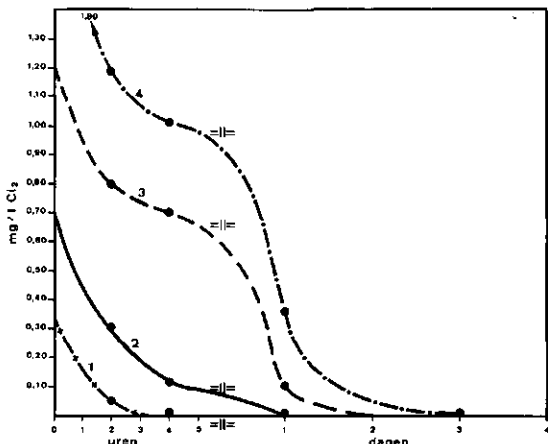
De verhoogde nagroei van kiemen, kweekbaar bij 22 °C, ontstaat mede door de toepassing van ozon. Ozon breekt kennelijk een deel van de organische stoffen open tot assimileerbare stoffen, die als voedsel voor deze bacteriën dienen [6, 7].

2. Het gedrag van chloor en chloordioxide in het reine water

De stabiliteit van het conserveringsmiddel in het gezuiverde



Afb. 1 - Afname ClO_2 in gezoniseerd grondwater.



Afb. 2 - Afname Cl_2 in gezoniseerd grondwater.

water is van doorslaggevende betekenis voor de toepasbaarheid van het desinfectiemiddel. Om de stabiliteit van chloor en chloordioxide in het gezuiverde grond- en oppervlaktewater vast te stellen bij 20 °C, zijn verschillende hoeveelheden desinfectiemiddel toegevoegd en de afname en concentratie bepaald. De afb. 1, 2, 3 en 4 geven een overzicht van de resultaten, terwijl afb. 5 en 6 een indruk geven van de stabiliteit van chloordioxide en chloor in „superwater”. („Superwater” is water, dat tweemaal met kaliumpermanganaat gedestilleerd is.)

De resultaten geven duidelijk weer, dat chloor, ook in water dat vrij is van oxideerbare stoffen, bij 20 °C vrij snel ontleedt. Chloordioxide blijkt in dit water zeer stabiel te zijn. De snelheid waarmee chloor in het reine water ontleedt, is zo groot, dat chloor bij 20 °C verre van toereikend is.

Chloordioxide geeft echter een veel gunstiger beeld. Een dosering van 0,2 à 0,4 mg/l is zowel voor het gezuiverde grond- als oppervlaktewater reeds voldoende om na 4 dagen nog een restgehalte van 0,05 mg/l te geven. Hierbij komt, dat de afname aanvankelijk zeer snel is en later nauwelijks meer optreedt. De reuk- en smaakbezwaren in de nabijheid van de pompstations zullen hierdoor dan ook beperkt zijn. Een restgehalte van 0,05 mg/l ClO_2 bij de tapkraan is blijkens de literatuur meer dan voldoende om nagroei te voorkomen [8]. Wanneer met de dosering van chloordioxide begonnen wordt, zal het echter enige tijd duren voor dit effect resulteert. Deze vertraging wordt veroorzaakt doordat chloordioxide aanvankelijk verbruikt wordt door de organische stoffen, zoals bacteriën, die zich op de wanden van de buizen in het distributienet bevinden.

3. Het gedrag van chloordioxide in spaarbekkenwater

De afname van het gehalte aan chloordioxide in het gezuiverde oppervlaktewater is gering, doch wel aanwezig. De werking van chloordioxide zou nog aan effect winnen, indien het verbruik in het reine water nog verder terug te brengen zou zijn. Een mogelijkheid om dit te bereiken zou kunnen zijn, de dosering van chloordioxide bij de aanvang van de zuivering te laten plaatsvinden. De breekpuntchloring zou dan tevens achterwege gelaten kunnen worden. Chloordioxide reageert immers in het geheel niet met de ammoniak in het water. Afb. 7 laat echter zien, dat de reactie van chloordioxide met de organische stoffen in het spaarbekkenwater veel tijd vergt, zodat deze toepassing in deze vorm weinig aantrekkelijk is.

4. De verbetering van de reuk en de smaak van het drinkwater

Behalve voor desinfectie wordt chloordioxide ook toegepast voor de verbetering van de reuk en de smaak van het water, vooral ter verwijdering van chloorfenolen. Chloordioxide kan, wanneer het toegevoegd wordt, als conserveringsmiddel dus tevens de reuk en de smaak verbeteren.

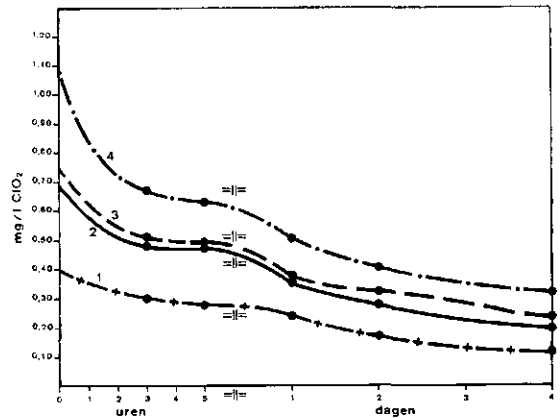
Enkele experimenten op laboratoriumschaal met toevoegingen aan resp. spaarbekken- en gezuiverd oppervlaktewater, leerden dat reeds toevoeging van resp. 0,5 mg/l en 0,2 mg/l een belangrijke verbetering van de smaak met zich brengt. Het smaakgetal van het spaarbekken- en gezuiverde oppervlaktewater daalde hierbij van resp. 5,0 en 3,5 tot 3,5 en 2,5. Het reukgetal bepaald door middel van extractie, daalde hierbij van resp. 16 en 4 tot resp. 8 en 2.

Deze resultaten zijn slechts een aanduiding van het te bereiken effect, daar deze metingen de situatie in de zomer van 1972 beschrijven.

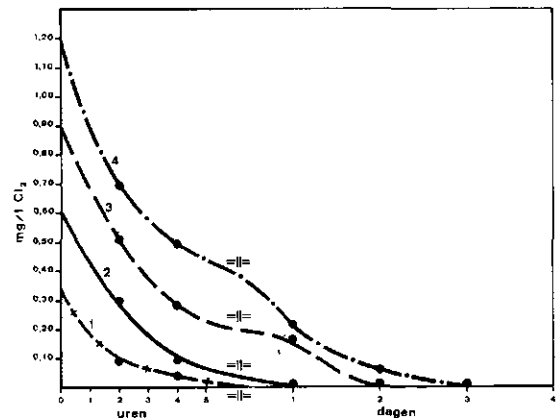
5. De bereiding van chloordioxide

Chloordioxide is een geel gekleurd gas met een kookpunt van 10 °C bij 1 atmosfeer druk. Het gas is explosief wanneer de concentratie in de lucht hoger is dan 10 vol %.

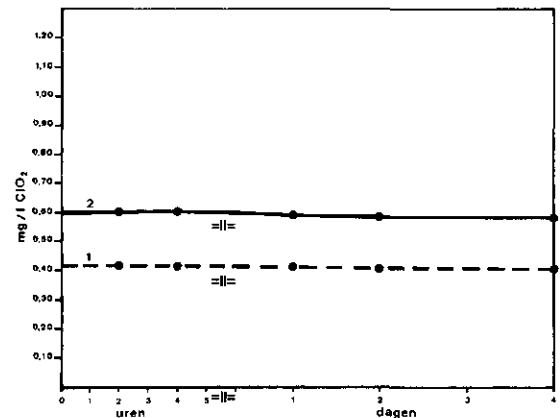
Bovengenoemde eigenschappen van chloordioxide brengen met zich mee, dat de aanvoer van de fabriek naar de plaats van toepassing nauwelijks mogelijk is. En zijn dan ook een drietal procédés ontwikkeld, waarmede chloordioxide-



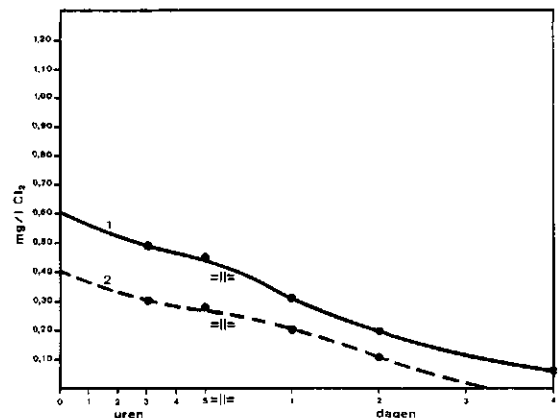
Afb. 3 - Afname ClO_2 in geozoniseerd oppervlaktewater.



Afb. 4 - Afname Cl_2 in geozoniseerd oppervlaktewater.

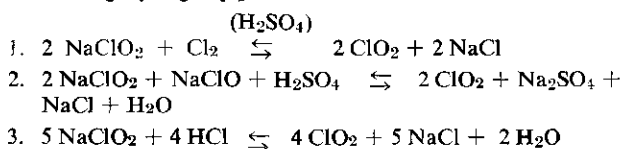


Afb. 5 - Afname ClO_2 in „super” water.



Afb. 6 - Afname Cl_2 in „super” water.

oplossingen ter plaatse uit chlorietoplossing gemaakt kunnen worden. Deze bereidingswijzen berusten op de volgende reactievergelijkingen [5]:



Het nadeel van de eerste methode is, dat er ongeveer 2 à 3 maal de stoichiometrische verhouding aan chloor nodig is om tot een goede omzetting te komen. Dit houdt in, dat bij een dosering van 0,4 mg ClO₂/l er tevens 0,2 à 0,4 mg Cl₂/l toegevoegd wordt. Hiermede kan echter tevens een belangrijk voordeel van ClO₂ verloren gaan.

De dosering van zuur verhoogt weliswaar het rendement van de omzetting, doch geeft het praktische nadeel, dat drie chemicaliënstromen op elkaar afgestemd moeten worden om een goed resultaat te verkrijgen.

De bereiding, waarbij van een natriumchloriet- en een zoutzuuroplossing uitgegaan wordt, biedt de genoemde nadelen niet. Het rendement bij deze bereidingswijze is afhankelijk van de overmaat zoutzuur, de chlorietconcentratie, de temperatuur en de reactietijd.

Om een omzetting van ongeveer 80 % te verkrijgen en tevens veilig te werken, kan bijv. uitgegaan worden van:

- oplossingen van natriumchloriet 7,5 % en zoutzuur 9 %;
- gelijke volumina van deze oplossingen in een reactiekolom gebracht;
- de overmaat zoutzuur bedraagt dan 300 %;
- een contacttijd in een reactiekolom van minimaal 15 minuten bij 14 °C of hoger.

Er zijn echter ook systemen, waarbij uitgegaan wordt van natriumchlorietoplossing 24,2 % en zoutzuur 30 %.

6. De bepaling van het chloordioxidegehalte in het drinkwater

De controle van het gehalte aan chloordioxide in het water kan uitgevoerd worden met behulp van de spectrofotometrische bepaling met ACVK.

Acid Chrome Violet K — 1,5-bis (-4-methylphenyl-amino-2-sodium sulfonat) — 9,10 — anthraquinone [9].

Het principe van deze analyse berust op de ontkleuring van ACVK in een NH₄Cl — NH₃ buffer, gevolgd door extractie met hexanol. De gevoeligheid van de methode is ongeveer 0,01 mg ClO₂/l.

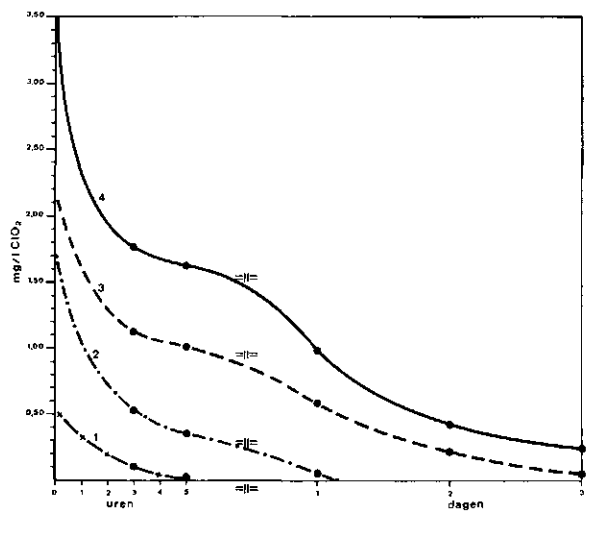
Een continue meting is ook mogelijk met behulp van een elektrochemische methode met een koper- en een goud-elektrode. Hierbij wordt een constante polarisatiespanning tussen de elektroden aangebracht; de ontstane stroomsterkte is hierbij een maat voor het gehalte. De apparatuur die in de handel is, is echter ontwikkeld voor de meting van chloor. Daar de gevoeligheid van deze apparatuur voor chloordioxide ongeveer even groot is als voor chloor, is deze apparatuur ook toepasbaar voor de controle van de dosering van chloordioxide.

7. De chemicaliënkosten

De chemicaliënkosten voor de bereiding van chloordioxide bedragen ca. f 7,20 per kg. Hierbij wordt er van uitgegaan, dat de bereiding plaatsvindt met behulp van natriumchloriet en zoutzuuroplossingen in een molaire verhouding van 1 : 3. De prijs van zoutzuur 30 % en natriumchloriet 24,2 % is gesteld op resp. f 150,— en f 725,— per ton.

De toepassing van chloordioxide als conserveringsmiddel in het beschouwde drinkwater, zal gezien de uitgevoerde experimenten, succesvol kunnen zijn bij een dosering van 0,2 à 0,4 mg/l.

De chemicaliënkosten voor deze dosering bij een jaarproductie van 10.10⁶m³ vergen een bedrag van f 14.000,— à f 28.000,—.



Afb. 7 - Afname in ClO₂ in spaarbekkenwater.

8. Samenvatting

- De toepassing van chloordioxide als conserveringsmiddel ter voorkoming van ongewenste nagroei in het distributienet, biedt voor het beschouwde drinkwater goede mogelijkheden.

De dosering van 0,2 à 0,4 mg ClO₂/l zal voldoende effect kunnen resorteren zonder dat de reuk en de smaak van het water hieronder zullen lijden.

Een bijkomend voordeel hierbij is zelfs, dat chloordioxide — wanneer de waterkwaliteit daartoe aanleiding geeft — een verbetering van de reuk en de smaak van het drinkwater kan bewerkstelligen.

- De toepasbaarheid van chloordioxide is in het algemeen afhankelijk van het organisch stofgehalte en in het bijzonder van de snelheid waarmee deze stoffen door chloordioxide worden geoxideerd.

Wanneer een snelle oxidatie optreedt, dan is de toepassing van chloordioxide zinvol, terwijl bij een langzamere oxidatie het effect matig zal zijn.

- De jaarlijkse chemicaliënkosten die toepassing van een dosering van 0,2 à 0,4 mg ClO₂/l bij een productie van 10.10⁶ m³ per jaar met zich brengt, bedragen bij de beschreven bereidingswijze f 14.000,— à f 28.000,— per jaar.

Literatuur

- Synan, J. F., Mac Mahon, J. D., Vincent, G. P. *Tastes and odors removed by chlorine-dioxide treatment*. Water Works Engineering 21 (1945) 210.
- Synan, J. F., Mac Mahon, J. D., Vincent, G. P. *A Variety of Water problems Solved by chlorine-dioxide treatment*. JAWWA 37 (1945) 869.
- Thielemann, H., *Zur Problematik der Chloordioxidbehandlung phenolverunreinigter Trink- und Oberflächenwässer*. Gesundheits-Ingenieur 10 (1971) 295.
- Widemann, O. *4 Jahre praktische Erfahrung mit Chloordioxyd*. Vom Wasser XXIV 50 (1957).
- Stäheli, Th. *L'Utilisation pratique de bioxyde de chlore pour la stérilisation de l'eau potable*. Extrait du bulletin mensuel de la société suisse de l'industrie du gaz et des eaux 12 (1964).
- Schalekamp, M., *Die Wasserversorgung der Stadt St. Gallen*. Gas-Wasser-Abwasser 49 191 (1969).
- Snoek, O. I. *Enige chemische en bacteriologische aspecten van de toepassing van ozon bij de drinkwatervoorziening*. H₂O 3 190 (1971).
- Ridinour, G. M. and Armbruster, E. H. *Bactericidal effects of chlorine-dioxide*. JAWWA 537 (1949).
- Masschelein, W., *Spectrofotometric Determination of chlorine-dioxide with ACVK*. Anal. Chemist 38 (13) 1839 (1966).