

# Pridobivanje klorovega dioksida za pripravo pitne vode

## The Generation of Chlorine Dioxide for drinking water treatment

F. KÜKE<sup>1\*</sup>, B. PEČENKO<sup>2</sup>

### POVZETEK

Poenotenje nacionalnih predpisov za pripravo vode zahteva uporabo evropskih normativov DIN EN 878 do DIN EN 14369. Za izdelavo klorovega dioksida za sanitarne namene DIN EN 12671 opisuje tri postopke po katerih lahko proizvedemo  $\text{ClO}_2$  kot vodno raztopino z ustrežno kvaliteto čistosti za obdelavo pitne vode. Za izdelavo raztopine klorovega dioksida s čim nižjo vsebnostjo neželenih produktov, je potrebno s klorovodikovo kislino/kloratom (III) oziroma klor/kloratom (III) proizvesti visoke koncentracije vmesnega produkta  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ , ki pospeši reakcijo v  $\text{ClO}_2$  in  $\text{Cl}^-$ . Proizvodnja  $\text{ClO}_2$  z reakcijo med natrijevim peroksidisulfatom z natrijevim kloratom (III) vodi do stabilnejše vodne raztopine klorovega dioksida v pH nevtralni vodni raztopini.

### KLJUČNE BESEDE:

priprava vode, pitna voda, dezinfekcija, klorov dioksid.

### ABSTRACT

The standardization of the European national drinking water rules requires the common use of the European standards from DIN EN 878 to DIN EN 14369. In DIN EN 12671 the generation of chlorine dioxide for human application is described. There are three procedures for generating the pure chlorine dioxide solutions. For the generation of chlorine dioxide solutions which is poor in byproducts from the hydrochloric acid – chlorite procedure or from the chlorine – chlorite procedure there must be a high concentration of the intermediate  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  to accelerate the reaction to  $\text{ClO}_2$  and  $\text{Cl}^-$ . The generation of chlorine dioxide by the reaction of sodium peroxodisulphate with sodium chlorite solutions results in more stable chlorine dioxide solutions in a pH-neutral milieu.

### KEY WORDS:

water treatment, drinking water, disinfection, chlorine dioxide.

Prispelo: 13.10.2011

Sprejeto: 15.12.2011

<sup>1</sup> Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 3 30167 Hannover

<sup>2</sup> Envitec Technologie GmbH 9161 Maria Rain

\* *Korespondenčni avtor:*  
F. Küke, Envitec Technologie GmbH  
Tel: +43 4227 84550  
Fax: +43 4227 84544  
E-mail address: office@envitec.co.at

## 1. UVOD

S spremembo Predpisa o pripravi vode dne 5. 12. 1990 in s sprejetjem novega Predpisa za pripravo vode (TVO 2001) z dnem 28. 05. 2001, ki je stopil v veljavo 01. 01. 2003 v Zvezni republiki Nemčiji, je postala celotna vrsta predpisov "Produkti za pripravo vode za sanitarne namene" od DIN EN 878 do DIN EN 14369 osnova za kontrolo dovoljenih snovi glede na § 11 TVO 2001 [1].

Postopki in reaktanti za proizvodnjo klorovega dioksida za sanitarne namene so opisani v smernici DIN EN 12671. Kot reaktanti za proizvodnjo  $\text{ClO}_2$  so navedeni klor (EN 937), klorovodikova kislina (EN 939), natrijev klorat (EN 938), natrijev peroksidisulfat (EN 12926), natrijev klorat (I) (EN 901) in žveplova(VI) kislina (EN 899).

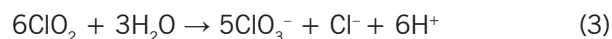
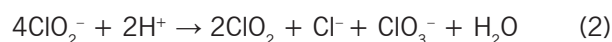
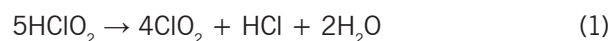
Naštete spojine uporabljamo v naslednjih postopkih za proizvodnjo klorovega dioksida:

1. Postopek s klorovodikovo kislino in kloratom (III).
2. Postopek s klorom in kloratom (III).
3. Postopek z natrijevim peroksidisulfatom in kloratom (III).
4. Postopek z žveplovo (VI) kislino, kloratom (I) in kloratom (III).

V nadaljevanju je predstavitev opisanih postopkov 1 – 4 po DIN EN 12671. Postopek 4 je modificiran klor/kloratni postopek. Za uporabo klorovega dioksida za pripravo pitne vode so za doseganje čiste raztopine klorovega dioksida postavljene zelo stroge zahteve pri kemičnih postopkih za proizvodnjo klorovega dioksida. Osnova za pravilen izbor naprav in postopkov za proizvodnjo klorovega dioksida je upoštevanje poteka in kinetike posameznih reakcij.

## 2. POSTOPEK S SOLNO KISLINO IN KLORATOM (I)

Za pridobivanje klorovega dioksida uporabimo 7,5 % raztopino natrijevega klorata in 9 % raztopino klorovodikove kisline [2]. Obe raztopini zmešamo v prostorninskem razmerju 1:1 in nastane vodna raztopina klorovega dioksida po naslednjih kemičnih reakcijah 1, 2 in 3.

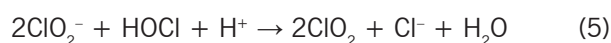
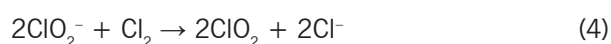


Teoretično lahko po enačbi (1) proizvedemo, glede na klorat (III), 80 % klorovega dioksida. Vendar to velja samo v primeru, če imamo 1.000 % prebitok klorovodikove kisline [2]. Praktično poteka pridobivanje klorovega dioksida po tem postopku s prebitkom klorovodikove kisline od 200 % do 300 %. Glede na klorat (III) nastane 68 % klorovega dioksida in istočasno pride do povečanja koncentracije klorata (V) kot stranskega produkta po reakciji (2). Klorov dioksid v koncentrirani raztopini (15 g/L – 18 g/L  $\text{ClO}_2$ ) razpade po reakciji (3) delno v klorat (V) in klor-

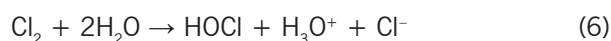
id. Zaradi teh reakcij koncentrirana raztopina klorovega dioksida hitro pade na koncentracijo 2 g/L–3 g/L  $\text{ClO}_2$  oziroma ga dodamo v vodo v želeni koncentraciji.

### 3. POSTOPEK S KLOROM IN KLORATOM (V)

Pri tem postopku uporabimo klorovo (III) kislino ( $\text{HOCl}$ ) in tudi klor ( $\text{Cl}_2$ ). Obe spojini burno reagirata z raztopinami natrijevega klorata  $\text{NaClO}_2$ . Pri tem postopku iz plinastega klora in vode najprej nastane visoko koncentrirana kisl raztopina klora. Ta se zmeša v reaktorju z alkalno raztopino natrijevega klorata  $\text{NaClO}_2$ . Klor in klorat (III) reagirata po enačbah 4 in 5.



Ker so raztopine natrijevega klorata na trgu zaradi stabilnosti običajno dosegljive v alkalnem območju, raztopino stabiliziramo s presežkom klora. Klor reagira v vodi po enačbi 6.



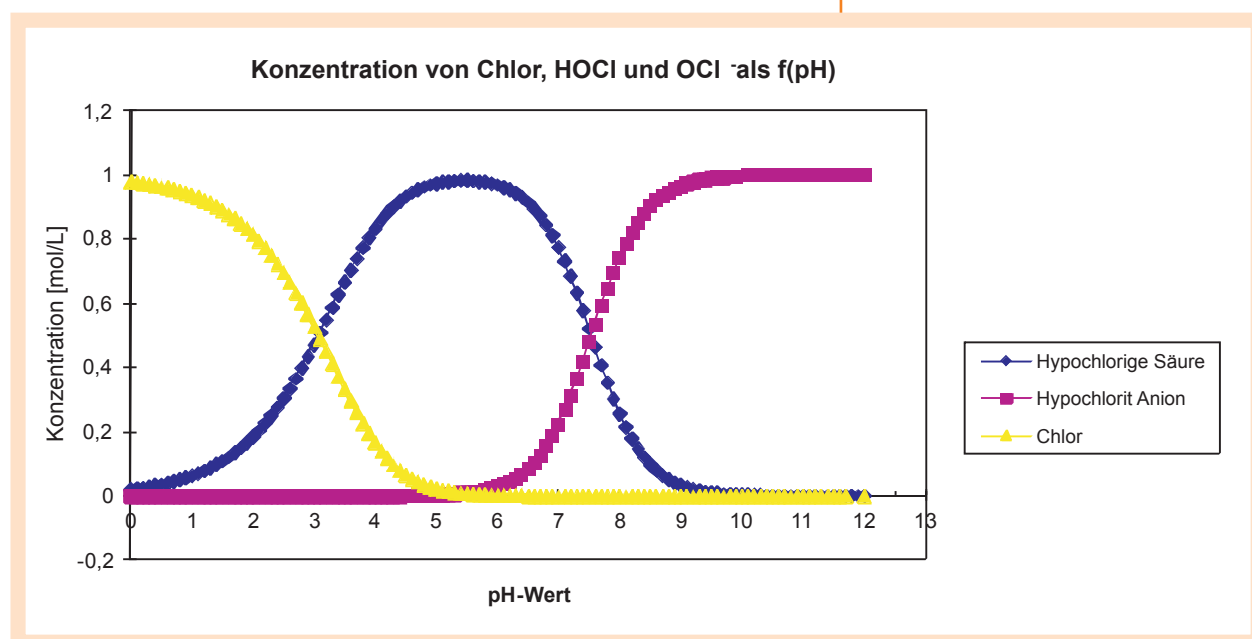
Zaradi tvorbe klorovodikove kisline se pH vrednost zniža, ker klorova (III) kislina in klor reagirata s kloratnimi (III) ioni.

Iz **slike 1** je razvidno, da je potrebno reakcijo voditi pod pH vrednostjo 6. Tvorba klorata pri reakciji med kloratom (III) in kloratom (I) pri pH vrednosti nad 6 poteka po enačbi 7 in vodi do povečanja koncentracije klorata (V) [3].

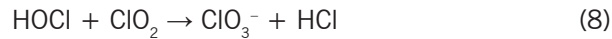


V praksi delamo s 30 % presežkom klora zaradi doseganja želenega kislega območja pH in doseganja tvorbe klorovega dioksida nad kon-

**Slika 1:** Koncentracija klora,  $\text{HOCl}$  in  $\text{OCl}^-$  kot funkcija pH vrednosti.



centracijo 97 %, glede na klorat (III) [2]. Previsoka koncentracija klora po enačbi 8 vodi do povišanega tvorjenja klorata (V) [4.1].



Pridobivanje klorovega dioksida po klor/kloratnem postopku dobimo iz treh reaktantov: natrijevega klorata (I), klorata (III) in in žveplove (VI) kisline (postopek A) in iz klora, klorata (III) ter kisline (postopek B).

### Postopek A

V alkalni raztopini natrijevega klorata (I) (NaOCl) in natrijevega klorata (III) z žveplove (VI) kislino nastavimo optimalno pH vrednost med 3,5 in 4. Alkalnosti (pogojeno z natrijevo lužino in natrijevim karbonatom) alkalnih reaktantov ne znižamo z uvajanjem plinastega klora v vodo in pretvorbo v klorovodikovo ter klorovo (I) kislino ampak z dodatkom žveplove (VI) kisline, tako da prebitek klora ni potreben. Stranske reakcije, kot npr. tvorbo kloratov na ta način preprečimo.

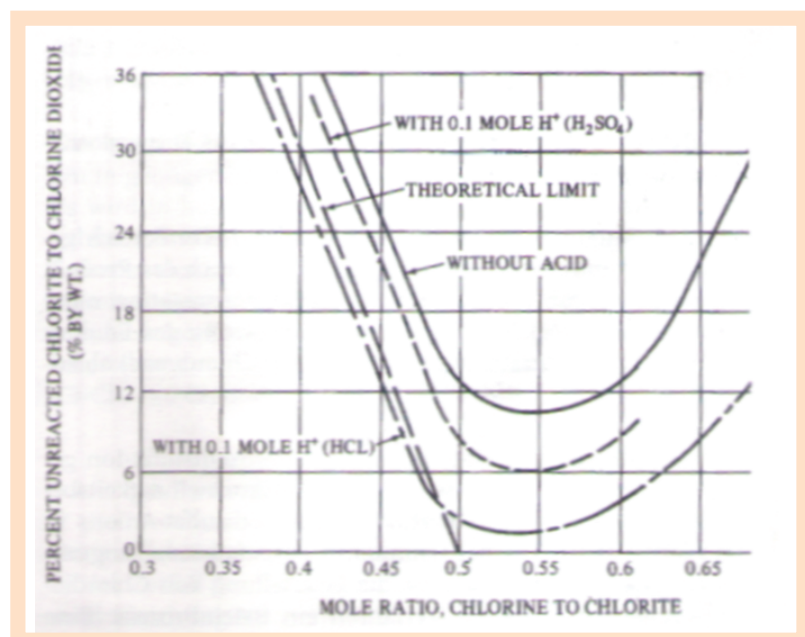
### Postopek B

Ta postopek je modifikacija postopka pridobivanja klorovega dioksida s klorom in kloratom (III). Pri kemični reakciji med klorom in kloratom (III) v reakcijsko raztopino dodamo majhno količino klorovodikove ali žveplove (VI) kisline. S tem znižamo prebitek klora za znižanje alkalnosti raztopine natrijevega klorata (III), ki vodi do povečane tvorbe klorata (V). Istočasno pri uporabi klorovodikove kisline reakcijski mešanici dodamo Cl katalizator že na začetku sinteze.

### Pridobivanje klorovega dioksida.

Vpliv katalizatorja na reakcijo je razviden iz **slike 2**. Reakcija alkalnih raztopin klorata (III) samo s plinastim klorom povzroči, da nad 10 % klorata (III) klor ne preide v klorov dioksid. Nastane klorat (V) kot stranski produkt. Zato dodamo žveplove (VI) kislino, zagotovimo minimalni

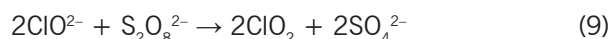
**Slika 2:**  
Tvorba klorovega dioksida glede na klorat (III) kot funkcija molarne razmerja klor – klorat (III) [4].



prebitek klorata za znižanje alkalnosti in zato se samo 6 % klorata (III) spremeni v klorat (V). Pri dodatku klorovodikove kisline praktično ne pride do stranske reakcije tvorbe kloratov (V) [4].

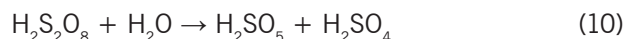
#### 4. PRIDOBIVANJE KLOROVEGA DIOKSIDA S PEROKSIDISULFATOM IN KlorATOM (III)

Po tem postopku se kloritni ion spremeni v klorov dioksid z peroksidisulfatom [5, 10] po enačbi 9.



Nastane čista raztopina klorovega dioksida, ki ne vsebuje klorata (III) in klorida ampak samo nizke koncentracije klorata (V). Reakcija mora potekati v pH območju v katerem so produkt klorov dioksid kot tudi reaktanta klorat (III) in peroksidisulfat stabilni, to je v pH območju med 5,5 in 8.

Pri pH območju nad 5,5 je koncentracija klorovega dioksida, klorata (V) in klorida nizka, ker je vsebnost klorove (III) kisline, (ki ima kislinsko vrednost 2), izredno nizka. Prav tako je reaktant natrijev peroksidisulfat v tem pH območju relativno stabilen. Pri nižjih pH vrednostih natrijev peroksidisulfat razpade v prosto peroksi (II) žveplovo kislino, kar vodi do hidrolize v peroksi (II) žveplovo kislino in žveplovo (VI) kislino [7], kot kaže enačba 10.



Prav tako je produkt klorov dioksid v nevtralnem vodni raztopini zelo stabilen [8, 9], v alkalnem območju razpade po enačbi 11.



Pri pH vrednostih pod 8, težnja k razpadu klorovega dioksida ni prisotna [6]. Če je reakcijska raztopina v pH območju, kjer sta reaktant (klorat (III)) kakor tudi produkt (klorov dioksid) stabilna, poteka oksidacija brez motečih stranskih produktov (razpad klorata (III) in klorovega dioksida).

Reakcija kloratnega (III) iona z ionom peroksidisulfata po enačbi 9 je zelo počasna, ker je korak, ki določa hitrost reakcije – razpad iona peroksidisulfata v dva  $\text{SO}_4^-$  radikala pri sobni temperaturi zelo počasna. Zaradi tega je proizvodnja vodne raztopine klorovega dioksida po tem postopku šaržna. Spontana tvorba klorovega dioksida ni možna. Do eksplozijske meje klorovega dioksida (6 g/L – 8 g/L  $\text{ClO}_2$ ) lahko proizvedemo poljubno koncentracijo klorovega dioksida. Zaradi zahtev varnosti pri delu je priporočena proizvodnja raztopin klorovega dioksida v koncentracijah pod 3 g/L. Po veljavni zakonodaji o varnem delu z nevarnimi snovmi do te koncentracije raztopine klorovega dioksida še ni potrebno deklarirati kot nevarno snov. Zato je ta postopek pridobivanja klorovega dioksida glede na zahteve o varnosti in zdravje pri delu neproblematičen [13]. V nasprotju s postopkoma s klorovodikovo kislino in kloratom (III) ter klorom in kloratom (III) je možno proizvajati čisto raztopino klorove-

ga dioksida iz nizko koncentrirane raztopine klorata (III). Koncentracije klorovega dioksida iz obeh omenjenih postopkov za pridobivanje klorovega dioksida v vmesnih stopnjah dosežejo koncentracije med 15 g/L in 20 g/L, medtem ko je koncentracija po postopku z natrijevim peroksidisulfatom vedno pod eksplozijsko mejo.

Za pridobivanje vodne raztopine po postopku s peroksidisulfatom in kloratom (III) zmešamo vodno alkalno raztopino klorata (III) s kisloto raztopino natrijevega peroksidisulfata. Alkalni raztopini natrijevega klorata (III) primešamo puferno sredstvo (npr. binatrijev hidrogensulfat ali natrijev karbonat) za stabiliziranje pH vrednosti okrog vrednosti 7.

Pri šaržnem procesu vedno zmešamo določeno prostornino kloratne (III) raztopine z določeno koncentracijo klorata (III) skupaj z določeno količino natrijevega peroksidisulfata določene koncentracije. Natrijev peroksidisulfat zmešamo z določeno količino vode in jo kot vodno raztopino dodamo kloratni (III) raztopini.

Izkoristek procesa proizvodnje klorovega dioksida je skoraj 100 % glede na klorat (III) [10]. Koncentracija klorovega dioksida je po reakciji določena glede na vstopno koncentracije kloratnega (III) reaktanta. Mešanje obeh reaktantov mora opravljati usposobljeno osebje po navodilih proizvajalca. Če sta oba reaktanta popolnoma zmešana, nastane raztopina brez kloratov (III). Pri temperaturi 30 °C po 24 urah nastane raztopina klorovega dioksida in po tem času lahko klorov dioksid doziramo v zato predviden sistem.

Če uporabnik pridobiva klorov dioksid iz dvokomponentnega sistema, mora zagotoviti avtomatsko določevanje prehoda klorata (III) v klorov dioksid. Čas prehoda je možno meriti fotometrično pri valovni dolžini 360 nm. Fotometrični postopek je uporaben do meje detekcije 0,02 mmol/L klorovega dioksida, kar ustreza masni koncentraciji med 1 mg/L in 2 mg/L ClO<sub>2</sub> [8]. Ko dosežemo predpisano koncentracijo klorovega dioksida, naprava signal meritve posreduje krmilniku in ta lahko vklopi dozirno črpalko. Tako zagotovimo, da v pripravljene raztopine ni klorata (III).

Dolgoročna stabilnost po tem postopku pridobljenega klorovega dioksida je odvisna od temperature in skladiščenja (v temnih prostorih). Ugotovljeno je, da se v običajnih HD-PE posodah s koncentracijo 2,86 g/L klorovega dioksida v roku 30 dni njegova koncentracija zniža za 10,5 % in sicer na 2,56 g/L. Temperatura skladiščenja je v tem primeru znašala povprečno 5 °C. Tvorbe kloratov (III) ni bilo. Znižanje koncentracije klorovega dioksida je bilo 36 % zaradi difuzije plina skozi steno posode in oksidacije 35 % raztopine v klorat (V) (tvorba klorata (V) je bila omogočena s prebitkom natrijevega peroksidisulfata) in ker se je 29 % klorovega dioksida spremenilo v prosti klor [10].

Lastne raziskave avtorjev so pokazale, da se koncentracija klorovega dioksida v običajnih HD-PE posodah pri temperaturi 30 °C v roku 30 dni zniža iz 2,62 g/L na 1,69 g/L oz. za 35,5 %. Pri doziranju raztopin klorovega dioksida v pitno vodo do, v Nemčiji dovoljene koncentracije 0,2 mg/L klorovega dioksida po 30 dneh in pri temperaturi 5 °C kon-

centracija klorovega dioksida v vodi pade na 0,18 mg/L in pri temperaturi 30 °C celo na 0,13 mg/L.

Dezinfekcijo vodovodnih napeljav s klorovim dioksidom pridobljenim po postopku s peroksidisulfatom in kloratom (III) kljub vsemu lahko dosežemo v roku enega meseca. Glede na dokazano stabilnost je ta način pridobljene raztopine klorovega dioksida v času najmanj meseca dni za uporabo za dezinfekcijo pitne vode ustrezen, saj lahko raztopino po kontroliranju koncentracije, direktno uvajamo v sistem. Doziranje na ta način pridobljenega klorovega dioksida poteka po smernicah DVGW-Arbeitsblatt W624 [12].

## 5. KINETIKA KEMIČNIH REAKCIJ

Za zagotovitev čistih raztopin klorovega dioksida kot produkta za pripravo vode za sanitarne namene je nujno potrebno poznati reakcijske mehanizme in k temu spadajočo kinetiko kemičnih reakcij. Čiste raztopine naj bi vsebovale čim manj ionov klorata (III) in klorata (V) kakor tudi čim manj prostega klora. Kljub temu se v teh raztopinah tvorijo klorati (V) kot prikazuje enačba 8.

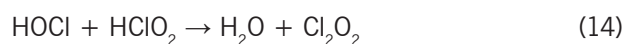
### 5.1 Postopek s (solno) kislino-kloratom (V)-in s klorom-kloratom (III)

Enačba 12 opisuje začetno reakcijo klorove (III) kisline ko niso prisotni kloridni ioni kot katalizator, npr. takrat ko poteka kisljenje raztopine z žveplovo (VI) kislino. Reakcija poteka v pH območju med 0,5 in 2 [14]. Enako velja za enačbo 13.

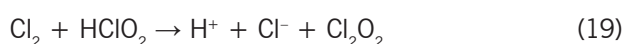
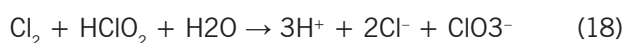
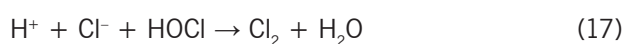
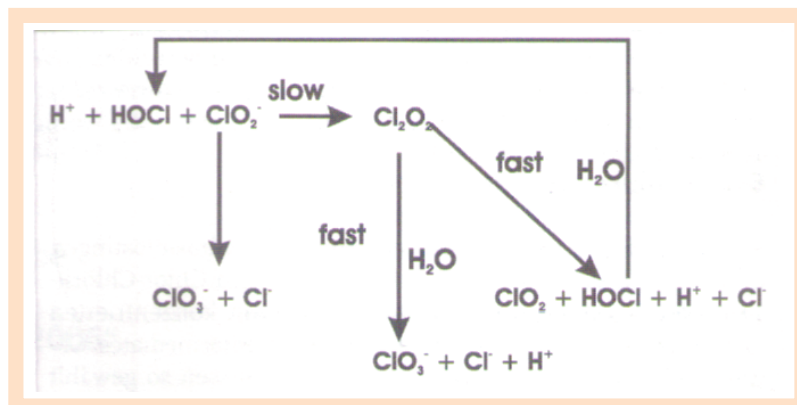


Po enačbah 12 in 13 nastala klorova (III) kislina reagira po enačbi 14 v vmesni produkt  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  [9]. Ta vmesni produkt razpade po enačbi 15 v klorov dioksid in klor [15]. Ta razpad je odvisen od koncentracije vmesnega produkta  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Klor reagira v koncentriranih raztopinah klorove (III) kisline po enačbi 19 v kloridne ione, ki delujejo kot katalizator v nadaljnjem poteku reakcije. V raztopinah z nizko koncentracijo klorove (III) kisline reagira klor s  $\text{HClO}_2$  in tvori klorate (V) po enačbi 18.

Enačbi 16 in 17 opisujeta tvorbo klora in kako klor v primeru dovolj visoke koncentracije klorove (III) kisline v raztopini reagira (enačbi 18 in 19). Iz tega je razvidno, da enačbe 16, 17, 18, 19 in 15 opisujejo postopek pridobivanja klorovega dioksida s klorovodikovo kislino in kloratom (III): medtem ko enačba 18 opisuje pot do povečanega tvorjenja kloratov (V) v nizko koncentriranih raztopinah. Enačbe 14, 19, 15 in kot katalizirana reakcija iz enačbe 17 opisujejo pridobivanje klorovega dioksida po postopku klor-klorat (III). Mehanizem reakcij je v obeh variantah poteka preko vmesnega produkta  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ .



**Slika 3:**  
Mehanizem reakcije nastanka  
in razpada vmesnega produkta  
 $\text{Cl}_2\text{O}_2$  [16].



Vmesni produkt  $\text{Cl}-\text{ClO}_2$  se tvori samo, če reaktanti dosežejo dovolj visoko koncentracijo in sicer za kratek čas pri koncentracijah približno 100 g/L. Pri takšnih koncentracijah pride do samokondenzacije po enačbi 15 ali do reakcije s prisotnim kloratom (III) v klorov dioksid in klorid. Če med seboj reagirajo reaktanti v nizkih koncentracijah, pride do razpada slabo koncentriranega intermedijata  $\text{Cl}-\text{ClO}_2$  v klorat (III) in klorid (slika 3) [17].

## 5.2 Postopek peroksidisulfat-klorat (III)

Korak, ki je odločilen za hitrost reakcije po tem postopku je razpad peroksidisulfatnega iona in dveh  $\text{SO}_4^-$  radikalov po enačbi 20.



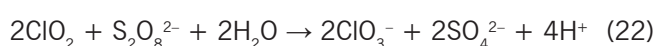
### Pridobivanje klorovega dioksida

Po tvorbi tega radikala kloratu (III) odzvamemo elektron (enačba 21).



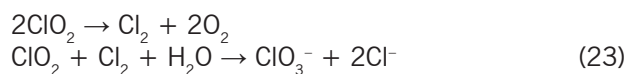
Za preprečevanje nastajanja prostega klora zaradi prisotnosti močnega oksidanta  $\text{SO}_4^-$ , ki lahko vodi do tvorbe klorata (V) s klorovim dioksidom, mora potekati reakcija v okolju, kjer ni kloridov.

Za pospešitev postopka opisanega v enačbi 20 poteka reakcija s stehiometričnim prebitkom peroksidisulfatnega iona. Za pospešitev reakcije lahko reakcija poteka tudi pri višjih temperaturah. Upoštevati je potrebno tudi dejstvo, da lahko previsoka koncentracija peroksidisulfata vodi do oksidacije klorovega dioksida v klorat (V), kot opisuje enačba 22.

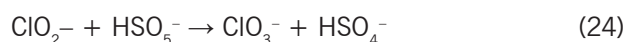




Prav tako lahko tudi višja temperatura zaradi termolize [8] po enačbi 23 vodi do razpada že nastalega klorovega dioksida.



Poleg tega mora potekati reakcija v pH nevtralnem območju zaradi preprečitve razpada peroksidisulfatnega iona v peroksomonosulfat in žveplove (VI) kisline, ker vodi reakcija peroksomonosulfata s kloratom (III) v klorat (V) [18].



## 6. ZAKLJUČEK

Pridobivanje čimbolj čiste raztopine klorovega dioksida po postopku klorovodikova kislina-klorat (III) in po postopku klor-klorat(III) zahteva uporabo koncentriranih reaktantov za doseganje visoke koncentracije vmesnega produkta  $\text{Cl}-\text{ClO}_2$ . Ta koncentracija mora biti taka, da v reaktorju ne dosegamo koncentracije klorovega dioksida pod 15 g/L in da ne presežemo koncentracije klorovega dioksida 20 g/L. Pridobivanja raztopin klorovega dioksida iz nizko koncentriranih mešanic klorat (III)-klorovodikova kislina ne uporabljamo zaradi prej omenjenih stranskih reakcij, ki vodijo do povečanja tvorbe klorata. pH področje nastavimo tako, da je  $\text{Cl}_2$  v presežku glede na  $\text{HOCl}$ .

Koncentrirane raztopine klorovega dioksida moramo (zaradi preprečevanja tvorjenja kloratov (V) po enačbi 3) hitro znižati na koncentracijo pod 3 g/L. Te vrste raztopin v kislem območju niso stabilne, ter jih je potrebno porabiti v nekaj urah.

Kloratne (III) raztopine za pridobivanje klorovega dioksida po peroksidisulfat-kloratnem (III) postopku naj bi imele koncentracijo pod 6 g/L, da po 100 %-tni pretvorbi klorata (III) v klorov dioksid dosežemo eksplozijsko mejo klorovega dioksida pri sobni temperaturi. Presežek natrijevega peroksidisulfata je potreben, da povečamo reakcijsko hitrost in da zagotovimo čim manjšo tvorbo kloratov (V), kot kaže enačba 22. Reakcija naj poteka v območju pH vrednosti med 5,5 in 8.

## 7. LITERATURA

- [1] [www.umweltdaten.de/daten/trink11.pdf](http://www.umweltdaten.de/daten/trink11.pdf)
- [2] W. Kaschke et.al.: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid ( $\text{ClO}_2$ ), Wasser und Boden 1990, 4, 231–244.
- [3] G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: The chemistry of chlorine dioxide, Prog. Inorg. Chem. 1972, 15, 201–286.
- [4] C. White: The Handbook of Chlorination, 2. Aufl., Van Nostrand Reinhold, New York, 1986, S. 847.
- [5] *ibid.*, S.854–857
- [6] F. Küke: Chlordioxid in der Trink- und Prozesswasser-behandlung, Nachr. Chem. 2000, 48 (4), 544–546.
- [7] DIN EN 12671 "Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Chlordioxid", 2000.

- [8] Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., S. 598, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [9] W. J. Masschelein: Chlorine Dioxide, Ann Arbor Science Publisher, Michigan, 1979, S. 50.
- [10] *ibid.*, S. 98.
- [11] *ibid.*, S.26.
- [12] G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: The chemistry of chlorine dioxide, *Process Inorg. Chem.* 1972, 15, 252.
- [13] *ibid.*, 219.
- [14] D. Schwesig: Untersuchung und Beurteilung des Zwei-Komponenten-Systems DK-DOX zur Herstellung von Chlor-dioxidlösungen für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Dezember 2003.
- [15] DVGW-Arbeitsblatt W 291 "Reinigung und Desinfektion von **Wasserverteilungsanlagen**", 2000, S. 14 ff.
- [16] DVGW-Arbeitsblatt W 624 "Dosieranlagen für Desinfektionsmittel und Oxidationsmittel: Dosieranlagen für Chlordioxid". 1996, Kapitel 10.5 und 10.6.
- [17] Schreiben der Berufsgenossenschaft der Gas-, Fernwärme- und Wasserwirtschaft, Juli 1999.
- [18] F. Böhmländer: Entwicklung von Chlordioxyd aus Natriumchlorit mit Hilfe von Schwefelsäure, *Wasser – Abwasser* 1963, 104 (18), 518.
- [19] R. G. Kieffer, G. Gordon: Disproportionation of Chlorous Acid I. *Stoichiometry, Inorg. Chem.*, 1968, 7, 238.
- [20] L. Granstrom, M. Israel: The formation of chlorine dioxide from the reaction between chlorite and hypochlorous acid, *Division of Water, Air, and Waste Chemistry, Am. Chem. Soc., Mineapolis*, 1969, S. 137.
- [21] D. Gates: *The chlorine dioxide handbook*, 2. Aufl., S. 15–16, American Water Works Association, Denver, 1998.
- [22] R. W. Johnson, J. O. Edwards: The Nucleophilic Reactivity of Chlorite Ion as Indicated by its Reaction Rate with Peroxymonosulfuric Acid, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 2073–2074.