Begrenzung des Chloratgehaltes in Natriumhypochloritlösungen

WaBoLu- Fortbildungstagung für Wasserfachleute
am 05.11.2020 in Berlin

Dr. Burkhard Wricke, Katrin Bornmann

DVGW | TZW Technologiezentrum Wasser

Festlegung von Chlorat-Höchstwerten mit der 19. Änderung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren

- für die dauerhafte Dosierung von bis zu 1,2 mg/l Chlor bzw. 0,4 mg/l Chlordioxid: 70 µg/l
- für die zeitweise Dosierung, wenn anders der Desinfektionserfolg nicht gewährleistet ist: 200 µg/l
- beim Einsatz von Natrium- und Calciumhypochlorit für kurzfristige Notfälle: 700 µg/l

TZW

Ursachen für die Bildung und den Eintrag von Chlorat bei der Desinfektion

- **Natriumhypochlorit**
  - Gemäß DIN EN 901 zulässiger Chloratanteil 5,4 % bezogen auf Gehalt an freiem Chlor
  - Bildung als Folge des Chlorzerfalls bei der Lagerung im Wasserwerk, abhängig von Temperatur und Standzeit
- **Elektrolytisch hergestellte Chlor- oder Natriumhypochloritlösungen**
  - Bildung bei der Herstellung möglich, für Produkte gilt Reinheitsanforderung der DIN EN 901
  - Bildung als Folge des Zerfalls begrenzt, da nur kurze Lagerzeiten
- **Chlordioxid**
  - Bildung bei der Herstellung möglich
  - Bildung durch Zerfall von Chlordioxid abhängig von Konzentration und pH-Wert

TZW

Veranlassung/ Zielsetzung des DVGW-Forschungsvorhabens „Begrenzung des Chloratgehaltes in Natriumhypochloritlösungen“

- Ermittlung detaillierterer Informationen über auf dem Markt verfügbare Natriumhypochloritlösungen und den Chloratanteil der bei WVU angelieferten Produkte
- Erfassung der Chloratbildung auf den Lieferweg sowie Schwankungen in der Produktqualität beim Hersteller
- Durchführung von Messungen zur Abnahme des Chlorgehaltes und zur Bildung von Chlorat in Abhängigkeit von Temperatur und Standzeit im Labor
- Unterstützung des Normungsantrages

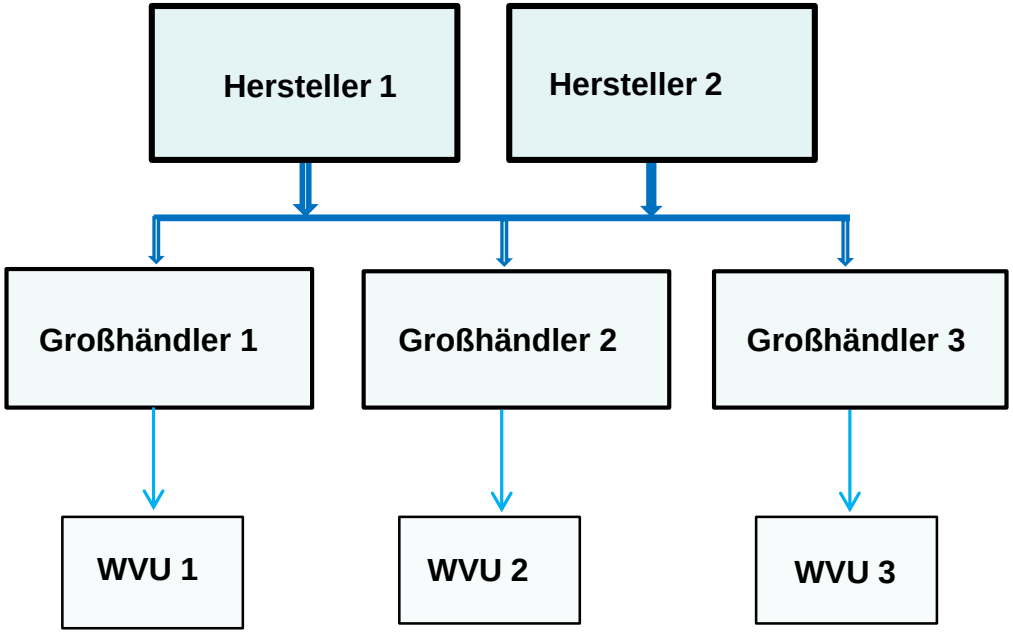
TZW

Erfassung der aktuellen Situation

Hersteller:

- BASF, Ludwigshafen
- Covestro AG, Leverkusen, Dormagen, Brunsbüttel
- Nouryon Industrial Chemicals GmbH, Bitterfeld, Frankfurt
- Vinnolit GmbH & Co KG, Gendorf, Knappsack
- CABB GmbH, Gersthofen
- INOVYN Deutschland GmbH, Rheinsberg
- VESTOLIT GmbH, Marl
- …

Lieferketten der in die Untersuchungen einbezogenen Hersteller, Großhändler und WVU



TZW

Erfassung der aktuellen Situation

Natriumhypochloritlösung beim Hersteller

Foto: Fa. Ohrem Spedition

Transport
Edelstahlauflieger

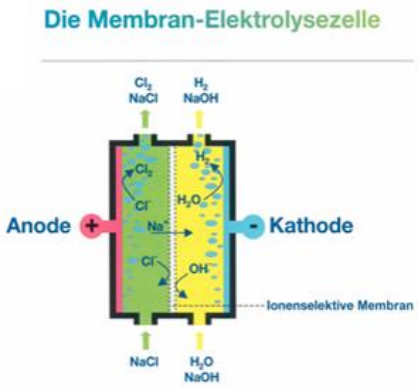
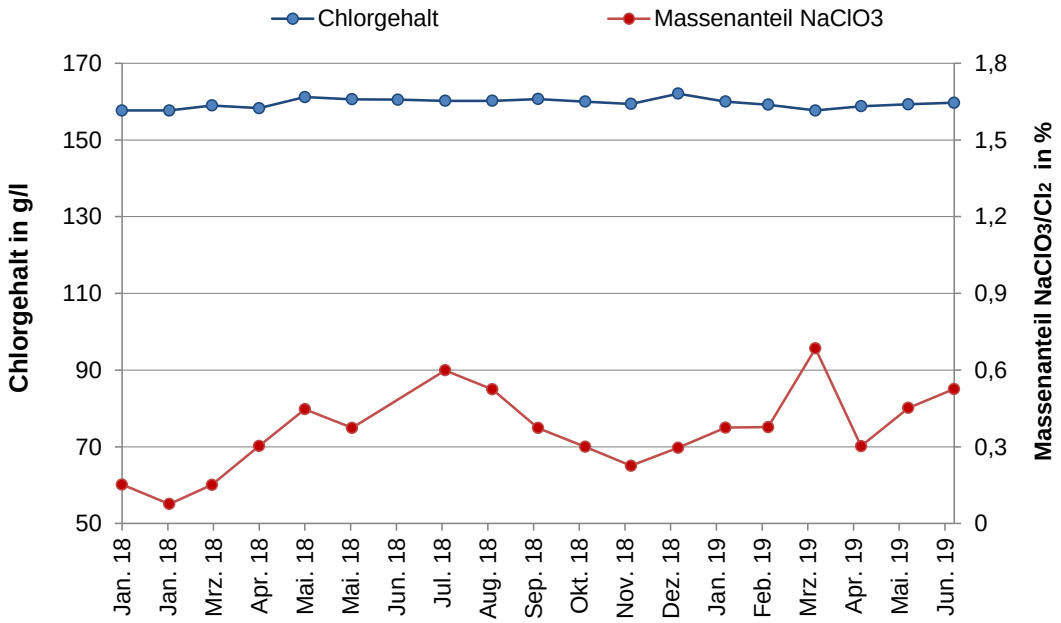


Foto: Fa. Nouryon

Tanks
Chlorbleichlauge

- kontinuierliche Produktion mittels Membranelektrolyse (20°C)
- Transport in ISO-Tank-Containern über gelistete Spedition

Monatsmittelwert der Chlorkonzentration und des Massenanteils an Natriumchlorat bezogen auf den Chlorgehalt in der frisch hergestellten Natriumhypochloritlösung (Angaben des Herstellers 1)



TZW

Erfassung der aktuellen Situation

Natriumhypochloritlösung beim Großhändler

Beispiel Tank

mit 30 m³,

Außenaufstellung

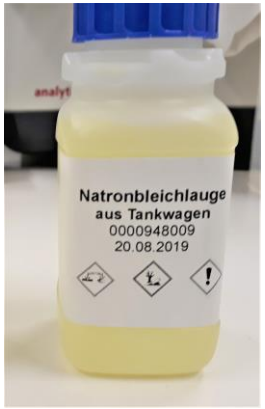
Befüllstation

- Anlieferung im Transporttank vom Hersteller (Werkszeugnis)
- Wareneingangskontrolle (Chlorgehalt, Dichte, pH)
- Befüllung des Lagertanks (ca. 3 m³ Sumpf)
- Auslieferung in IBC-Containern, 30, 60L-Kanister, 200L Fässer direkt aus Lagertank
- Auslieferung an WVU direkt, Fachhandel etc.

TZW

Natriumchloratanteil bei Anlieferung beim Großhändler

Probenahme	Cl_2*	$NaClO_3$ / Cl_2
	in g/l	in %
22.01.2019	160,3	2,1
26.02.2019	159,7	1,3
15.05.2019	159,4	0,7
19.07.2019	164,9	1,9
14.08.2019	157,4	1,2
21.08.2019	158,1	1,9
Mittelwert	*160,0*	*1,5*

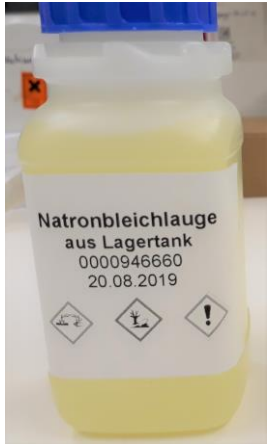


* Messungen Händler

TZW

Natriumchloratanteil in den Lagertanks der Großhändler

Großhändler 1			Großhändler 2		
Probenahme	**Cl_2***	**$NaClO_3$ / Cl_2**	**Probenahme**	**Cl_2***	**$NaClO_3$ / Cl_2**
	in g/l	**in %**		**in g/l**	**in %**
22.01.2019	164,8	3,0	**26.03.2019**	182,4	5,2
07.05.2019	170,1	1,1	**09.07.2019**	154,5	2,5
15.05.2019	174,3	2,5	**21.08.2019**	159,2	4,1
24.06.2019	165,8	4,0			
14.08.2019	160,5	4,1			
21.08.2019	167	3,4			
Mittelwert	*167,1*	*3,0*		*165,4*	*3,9*



* Messungen TZW

TZW

Natriumchloratanteil bei Anlieferung im Wasserwerk

WVU 1	Großhändler 1			
	Standort E1		Standort E2	
Probenahme	Cl_2 in g/l	$NaClO_3/Cl_2$ in %	Cl_2 in g/l	$NaClO_3/Cl_2$ in %
26.02.2019			132,7	2,8
28.03.2019	146,5	3,8		
15.05.2019			150	2,8
19.07.2019			159,2	2,5
WVU 2	Großhändler 2			
	Standort R1		Standort R2	
Probenahme	Cl_2 in g/l	$NaClO_3/Cl_2$ in %	Cl_2 in g/l	$NaClO_3/Cl_2$ in %
28.03.2019	132,9	5,2		
05.06.2019	147,8	17,0		
19.07.2019	132	15,2		
12.09.2019	132,3	12,6	164,7	4,4

TZW

Erfassung der aktuellen Situation

Natriumchloratanteil bei WVU

Massenanteil $NaClO_3$ / Cl_2 in %					
	Standort E1	Standort E2	Standort R1	Standort R2	Standort L
Maximum	16,9	17,1	**27,4**	20,9	14,0
Minimum	2,6	2,4	4,4	4,4	1,7
Mittelwert	8,3	6,7	14,6	13,0	7,2
Anzahl	12	12	12	7	12

Untersuchungsergebnisse nach vor-Ort-Probenahme beim WVU (5 Standorte)

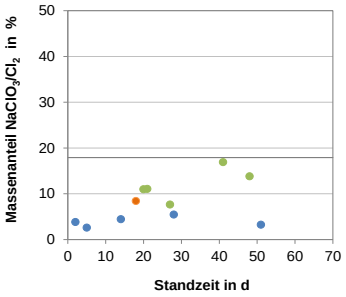
- im Vergleich aller Standorte – max. Massenanteile bei 14 bis 27,4%
- ein mittlerer Massenanteil von 7% an allen Standorten überschritten
- zwei Standorte im Mittel mit deutlich erhöhtem Massenanteil

TZW

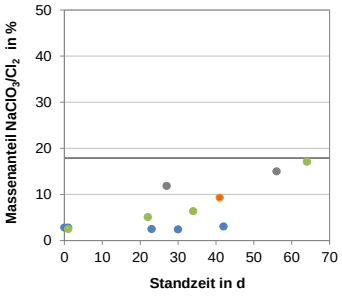
Einfluss der Temperatur und der Lagerzeit auf den Natriumchloratanteil in der Dosierlösung in den Wasserwerken

WVU 1

Standort E1



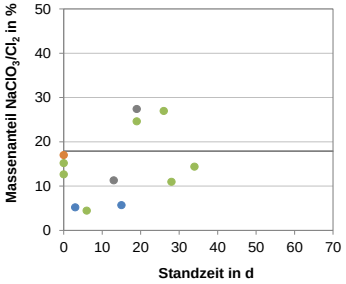
Standort E2



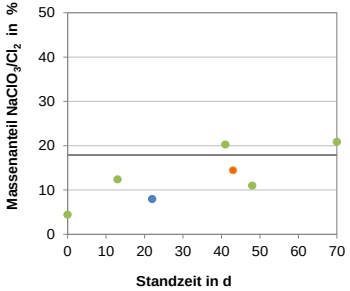
- 10°C
- 13°C
- 20°C
- 28°C

WVU 2

Standort R1

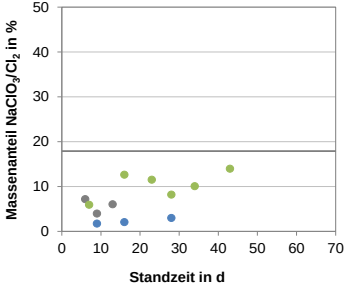


Standort R2



WVU 3

Standort L



TZW

Chloratbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Standzeit - Ergebnisse der Laborversuche

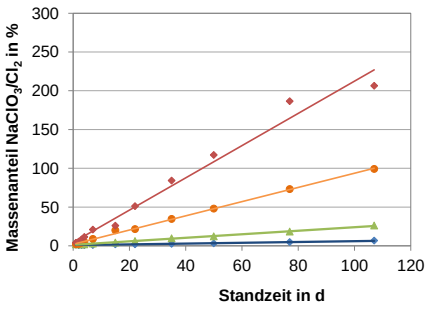
Ausgangswerte Natriumhypochloritlösung:

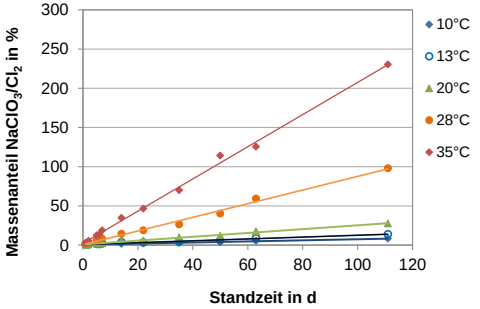
158,9 g/l Cl_2

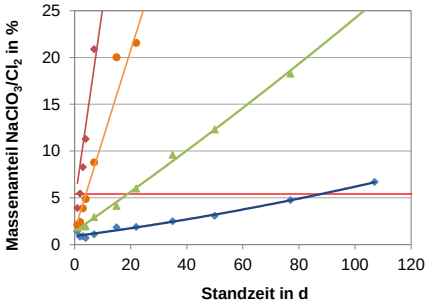
0,6 % $NaClO_3$/ Cl_2

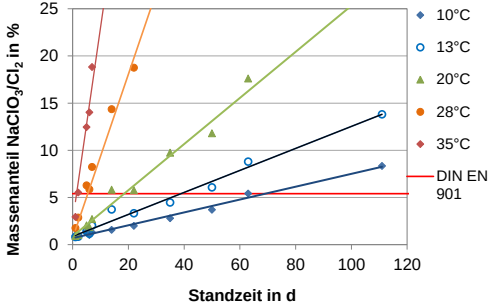
154,2 g/l Cl_2

0,7 % $NaClO_3$/ Cl_2









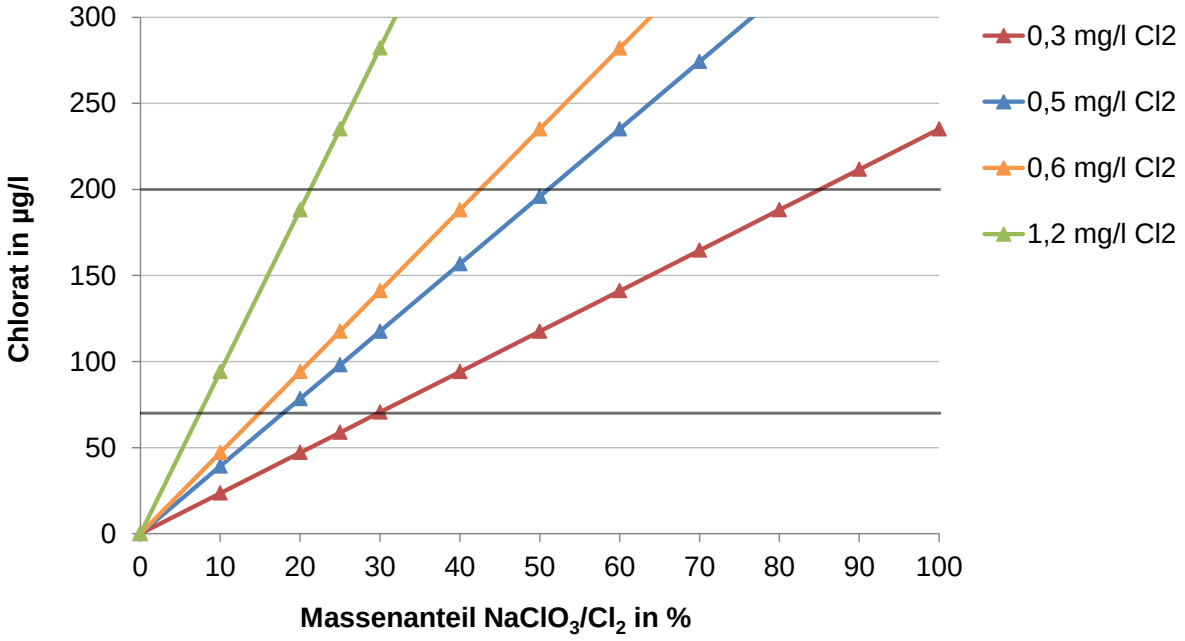
Diskussion der Ergebnisse

- Bei kontinuierlichen Produkten und entsprechender Logistik ist die Lieferung von Natriumchlorat durch den Hersteller an den Großhändler mit < 2 % Natriumchlorat möglich.
- Natriumchloratanteil bei Auslieferung an WVU wird maßgeblich von Lagerbedingungen und Umschlagsmanagement bestimmt. Auslieferung mit < 5,4 % möglich.

Temperatur in °C	mittlere Lager- bzw. Umschlagzeit (Stdabw) in d	rel.Stdabw in %
10 – 13	47 (19)	40
20	14 (1)	10
25 – 28	4 (0,4)	10

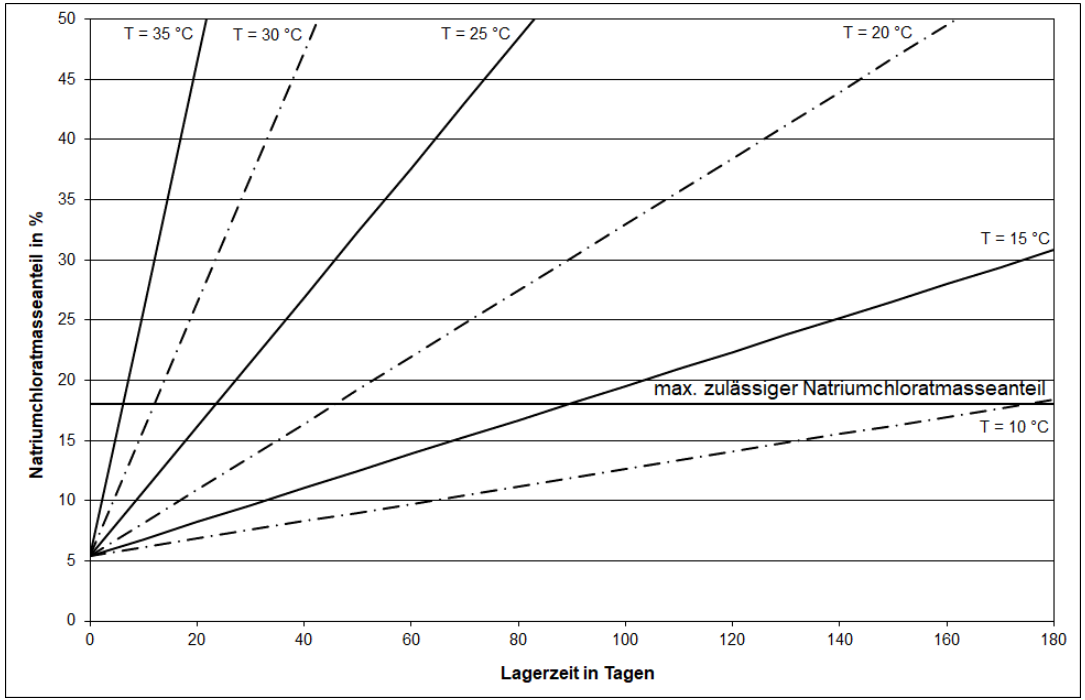
TZW

Einfluss des Natriumchloratanteils in der Natriumhypochloritlösung auf die Chloratkonzentration im Trinkwasser



TZW

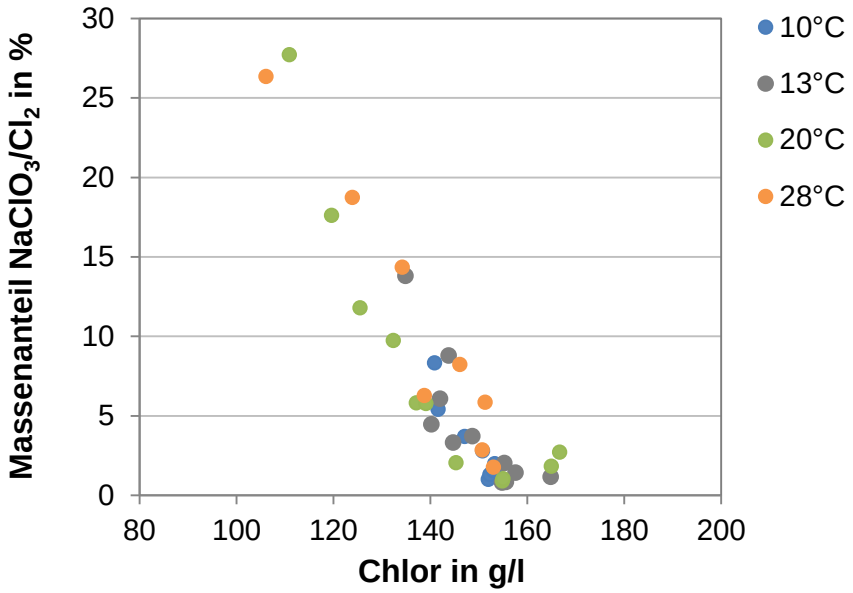
Chloratbildung in Natriumhypochloritlösungen in Abhängigkeit von Temperatur und Standzeit



(DVGW W 229, Entwurf 06/2020)

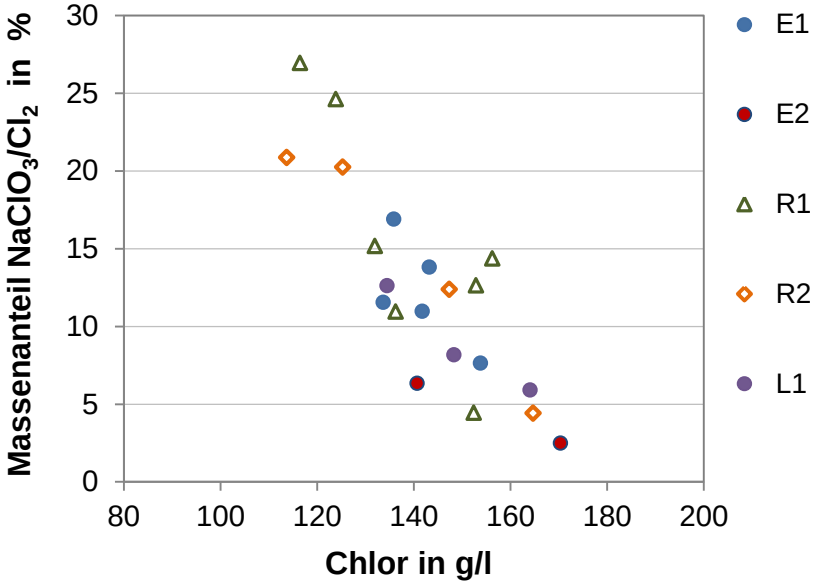
TZW

Zusammenhang zwischen Massenanteil an Natriumchlorat und der Chlorkonzentration – Auswertung der Laborversuche



TZW

Zusammenhang zwischen Massenanteil an Natriumchlorat und Chlorkonzentration in der Natriumhypochloritlösung – Auswertung der Ergebnisse der Messungen bei den WVU bei einer Probenahmetemperatur von 20 °C



TZW

Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen

- In der DIN EN 901 sollte festgelegt werden, dass der maximal zulässige Natriumchloratanteil bezogen auf Chlor von 5,4 % zum Zeitpunkt der Lieferung an den Anwender (WVU) einzuhalten ist. Ggf. ist zusätzlich ein maximal zulässiger Natriumchloratanteil von 2 % für den Zeitpunkt der Lieferung des Herstellers an den Großhändler aufzunehmen.
- Um die Kontrolle der Lagerzeit beim WVU zu verbessern, sollte jede Charge mit einem Auslieferungsdatum an den Abnehmer bzw. mit einem bei der Auslieferung festzulegenden Verfallsdatum in Abhängigkeit von der Lagertemperatur gekennzeichnet werden.
- Im Ergebnis des Forschungsprojektes resultieren von der Temperatur abhängige mögliche Lagerzeiten im Wasserwerk, vorausgesetzt das Natriumhypochlorit wird gemäß DIN EN 901 mit einem Natriumchloratanteil von < 5,4 % geliefert. Es wird empfohlen, diese Lagerzeiten in das Arbeitsblatt W 229 zu übernehmen

  (siehe DVGW-W 229, Entwurf 06/2020).

TZW

Dr.-Ing. Burkhard Wricke

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Außenstelle Dresden, Wasserwerkstr. 2
01326 Dresden
Burkhard.Wricke@tzw.de

TZW