

OXIDOVADLA NA BÁZI CHLORU PŘI ÚPRAVĚ ODPADNÍCH VOD NEPŘÍMOU ELEKTROOXIDACÍ

LIBOR DUŠEK, BARBORA VYSTRČILOVÁ
a LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice
libor.dusek@upce.cz

Došlo 14.6.12, přijato 12.10.12.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: chlorová oxidovadla, hydroxylový radikál, nepřímá elektrochemická oxidace, pokročilá oxidační procesy

Obsah

1. Historie používání chlorových činidel ve vodárenství
2. Činidla na bázi chloru, rizika a limity
3. Nepřímá elektrochemická oxidace *in-situ*
4. Efektivita nepřímé elektrochemické oxidace
5. Možnosti a omezení oxidovadel na bázi chloru
6. Závěr

1. Historie používání chlorových činidel ve vodárenství

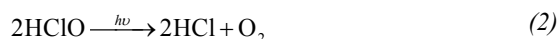
Používání chloru a jeho sloučenin má ve vodárenství a při úpravě odpadních vod dlouhou tradici, vyplývající z potřeby eliminace zdravotních rizik pocházejících z mikrobiologického znečištění a z potřeby desinfekce vody. Sloučeninu chloru pro tyto účely poprvé aplikoval roku 1773 Francouz Guyton de Morveau, konkrétně pro desinfekci katedrály v Dijonu¹ kyselinou chlorovodíkovou. Obdobný postup použil roku 1795 William Cumberland Cruikshank ve Woolwich Military Hospital². K desinfekci pitné vody chlorem přistoupil poprvé v roce 1854 lékař John Snow, který desinfikoval veřejnou pumpu a studnu v londýnské ulici Broad Street, lokalizovanou jako zdroj epidemie cholery^{3,4}. Soustavná desinfekce pitné vody, vodojemů a vodovodů kapalným chlorem byla představena odborné veřejnosti až v roce 1910 americkým profesorem chemie a učitelem vojenské lékařské školy Carlem Rogersem Darnallem⁵. V Čechách byla tato pokroková vodárenská technologie poprvé zavedena v pražské Vršovické vodárně v roce 1924 v rámci nepravidelných opatření po kontaminaci zdrojů pitné vody při povodních. K soustavné chloraci⁶ vody bylo přistoupeno až v létě 1925.

2. Činidla na bázi chloru, rizika a limity

V souvislosti s chlorováním pitné vody a s používáním oxidačních činidel obsahujících chlor je mezi laickou veřejností dosud rozšířeno množství zavádějících informací o nebezpečnosti těchto tradičních činidel. Dnes je však jejich aplikace podmíněna přísným dodržováním norem a vyhlášek, které garantují dlouhodobou nezávadnost jejich sublimitních koncentrací v příslušných typech vod. Nejvyšší přípustnou koncentraci volného chloru v pitné vodě stanovuje Vyhláška č. 252/2004 Sb. na 0,3 mg l⁻¹ a v případě povrchových vod je tento limit⁷ snížen na 0,005 mg l⁻¹. Podobně je oborovými předpisy legislativně ošetřena i maximální koncentrace jak volného chloru, tak celkového chloru v průmyslových odpadních vodách⁸. Zdrojem aktivního chloru bývají při tom kromě samotného Cl₂ také HClO, ClO⁻ nebo relativně nedávno zavedený a schválený biocid ClO₂. Jeho koncentraci v pitné vodě upravuje vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 293/2006 a tento parametr je v ČR dlouhodobě monitorován⁹.

Při chemické předúpravě a zpracování procesních a odpadních vod je kromě biocidních účinků výše zmiňovaných činidel důležitá jejich schopnost oxidovat přítomné organické polutanty. Jak je patrné z porovnání elektrochemických potenciálů běžně používaných oxidovadel obsahujících chlor, viz tab. I, patří samotný chlor mezi nejsilnější oxidační činidla.

Plynný nebo zkapalněný chlor stále představuje vysoce efektivní a ekonomický prostředek pro chemickou úpravu pitné, procesní i odpadní vody. Vážným aspektem jeho jednoduché aplikace je však vysoký stupeň jeho toxicity a s tím spojené vysoké nároky na zabezpečení jeho výroby i manipulace s ním. Také další sloučeniny chloru jsou spojeny se specifickými problémy či nároky. Například slabá kyselina chlorná je v čistém stavu nestálá a i její vodné roztoky, zejména koncentrovanější¹⁰, podléhají disproportionálnímu nebo fotolytickému rozkladu podle rovnic (1) a (2):



Podobně je tomu u chlornanů, které jsou v mnoha ohledech nestálými sloučeninami a jako silná oxidovadla v pevném stavu rovněž do značné míry rizikové. Ještě vyšší bezpečnostní riziko představují z tohoto pohledu chloritany, chlorečnany a chloristany¹¹.

Tabulka I
Elektrochemický potenciál oxidovadel na bázi chloru

Činidlo	Reakce	E^0 [V]
ClO_3^-	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,330
ClO_2^-	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,760
ClO^-	$\text{ClO}^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,890
$\text{ClO}_2(\text{aq})$	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0,954
ClO_3^-	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,152
$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1,360
HClO	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,490

3. Nepřímá elektrochemická oxidace *in-situ*

Ukázalo se¹², že řešením těchto problémů může být příprava potřebných oxidačních činidel *in-situ* přímo v místě spotřeby – tedy v upravované vodě – metodou nepřímé elektrochemické oxidace. K tomu kromě elektrolyzéry a zdroje elektronů (resp. elektrické energie) postačí roztok chloridu sodného o koncentraci cca 0,05 až 0,2 mol l⁻¹.

Při nepřímé elektrochemické oxidaci není anorganický či organický polutant oxidován přímo na povrchu anody, ale prostřednictvím oxidovadla, které je anodou kontinuálně generováno. V případě roztoku NaCl lze anodický děj¹² popsat reakčním schématem na obr. 1.

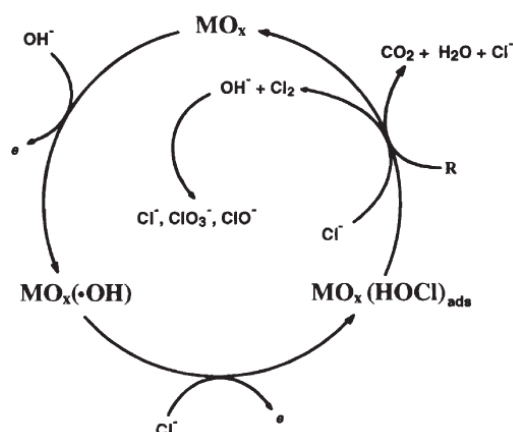
Na oxidovaném povrchu kovové anody MO_x dochází k elektrooxidaci OH^- na adsorbovaný hydroxylový radikál $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ (podobně jako v cit.¹³), resp. meziprodukt $\text{MO}_x(\text{OH})$, který dále v přítomnosti Cl^- přechází na produkt typu $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$. Díky němu dochází pak např. k oxidaci přítomných organických reaktantů R na CO_2 a H_2O a souběžně k elektrooxidaci Cl^- na plynný Cl_2 podle rovnice (3):



Proto lze též uvedenou nepřímou elektrochemickou oxidaci řadit do kategorie anodické oxidace polutantů, tzv. AOP-procesů, jež v tradičním pojetí využívají jako oxidovadlo zmiňovaný $\cdot\text{OH}$ (cit.¹⁴).

U jednokomorového elektrolyzéry, který je pro zmíněné účely často využíván^{15,16}, se současně mohou mísit (resp. vzájemně reagovat) anodické produkty s katodickými. Plynný chlor vznikající na povrchu anody se rozpouští

ve vodě za vzniku vodného roztoku, viz rovnice (4). Za běžných podmínek je jeho množství závislé na prošlém náboji, typu elektrod, proudové efektivitě elektrolyzéry, koncentraci Cl^- iontu, pH prostředí a na teplotní závislosti rozpustnosti chloru ve vodě, viz obr. 2a (cit.¹⁵), která činí při 20 °C cca 10 g l⁻¹. V případě otevřeného elektrolyzéry může proto během elektrolýzy dojít i při pouze lokálním přesycení $\text{Cl}_2(\text{aq})$ roztoku k uvolnění $\text{Cl}_2(\text{g})$ do okolí.

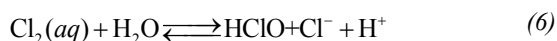


Obr. 1. Reakční schéma znázorňující nepřímou elektrochemickou oxidaci organických látek, zprostředkovanou elektroliticky generovaným aktivním chlorem

Ve vodném roztoku je $\text{Cl}_2(aq)$ transportován difuzí i konvencí, přičemž může reagovat podle rovnice (5) s přítomným Cl^- za vzniku nízkých koncentrací trichloridu Cl_3^- , stabilního pouze v oblasti $\text{pH} < 4$, viz obr. 2b (cit.^{17,18}).



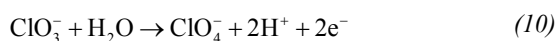
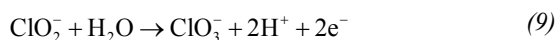
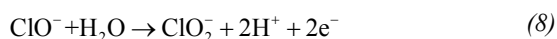
Významnou reakcí je hydrolyza $\text{Cl}_2(aq)$ s vodou, vedoucí k disproportionaci na kyselinu chlornou a Cl^- ion, rovnice (6):



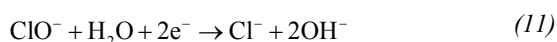
Vzniklá kyselina chlorná, jejíž $\text{pK}_a = 7,55$, disociuje v závislosti na pH prostředí (obr. 2a):



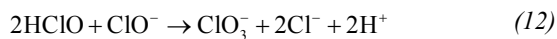
Avšak již v mírně alkalických prostředích při teplotách nad cca 30°C dochází k výrazné elektrochemické oxidaci vzniklých chlornanů postupně na chloritany, chlorčnany a chloristany:



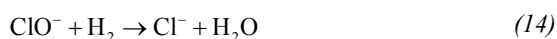
Kromě zmíněné oxidace na anodě může ion ClO^- podléhat též zpětné redukci na katodě (dostane-li se do její blízkosti):



Paralelně s tím probíhá v roztoku rovněž disproportionace ClO^- :



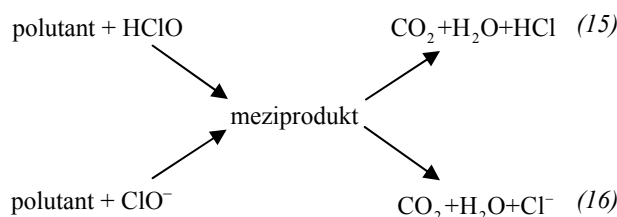
nebo i jiné vedlejší reakce např. podle rovnic:



Rychlost, s jakou probíhají reakce (3) až (14) závisí především na elektrokatalytické aktivitě anody, resp. na materiálu, ze kterého je vyrobena. Dnes jsou v praxi hojně využívány jak čisté kovy či jejich slitiny^{19–27}, tak oxidy kovů^{28–31}, různé formy grafitu^{32,33} nebo borem dopovaný

diamant – BDD (cit.^{34–36}). Mezi významné faktory při uplatňování popisovaných elektrolytických postupů patří též přítomné koncentrace chloridových ionů³⁷, intenzita míchání u vsádkových elektrolyzérů^{38–40}, rychlost proudění u průtokových cel^{41–42} a v neposlední řadě i použitá proudová hustota. Kinetika všech reakcí je přitom značně závislá i na teplotě. S rostoucí teplotou se ve větší míře uplatňují rozkladné reakce kyseliny chlorné a chlornanu sodného, tedy reakce (1), (2) a (12) až (14).

Z tab. I a (obr. 2a) je zřejmé, že právě kyselina chlorná a chlornan sodný se v rozmezí pH od 3 do 14 (v praxi týkající se naprosté většiny procesních i odpadních průmyslových vod) obvykle dominantně uplatňují při oxidaci organických látek podle rovnic:



Tím dochází k částečné nebo i úplné mineralizaci (rozkladu) přítomných organických polutantů. Za vhodných podmínek je rozklad generovaného oxidovadla minimalizován a nadbytek Cl^- iontu nejen že nelimituje jeho tvorbu, ale současně zajišťuje i dostatečnou vodivost elektrolytu.

Množství oxidovadla a tím i množství reakčních produktů je přímo úměrné proudové hustotě i . V ustáleném stavu, kdy rychlost transportu polutantu k anodě a tím i proudová hustota (i_{lim}) dosahují limitního stavu, je výkon elektrolyzérů maximální a platí vztah:

$$i_{\text{lim}} = k_m \cdot n \cdot F \cdot c_p \quad (17)$$

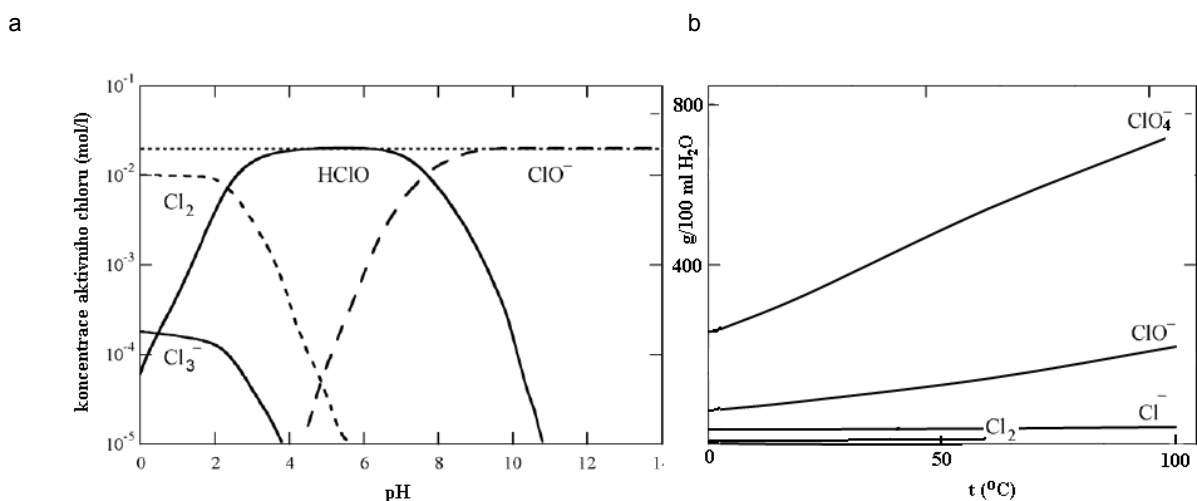
kde i_{lim} je limitní proudová hustota (A m^{-2}), k_m koeficient přenosu hmoty (m s^{-1}), n počet předaných elektronů, F Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$) a c_p koncentrace polutantu v čištěné vodě (mol m^{-3}).

V reálných odpadních a procesních vodách představují polutanty zřídka jednu organickou látku; zpravidla jde o jejich obtížně definovanou směs. Koncentrace organického polutantu např. typu $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ se pak vyjadřuje pomocí obecného parametru souvisejícího s totálním obsahem organického uhlíku – TOC nebo s množstvím kyslíku potřebného k jeho úplné oxidaci na CO_2 – CHSK podle rovnice:

$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + (2x - z)\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CO}_2 + (4x + y - 2z)\text{H}^+ + (4x + y - 2z)\text{e}^- \quad (18)$$

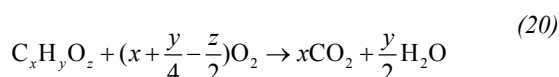
Zavedením substituce $n = (4x + y - 2z)$ a dosazením do výrazu (17) získáme vztah (19):

$$i_{\text{lim}} = (4x + y - 2z) \cdot k_m \cdot F \cdot c \quad (19)$$



Obr. 2. a) Diagram znázorňující koncentrační závislost aktivních činidel na bázi chlóru v závislosti na pH, vzniklých při nepřímé elektrooxidaci 0,1 M-NaCl v jednodukomorovém elektrolyzeru při teplotě 25 °C, (cit.⁴³), b) teplotní závislost rozpustnosti chloru a sodných solí aktivních činidel na bázi chlóru ve vodě při 101,3 kPa

Množství kyslíku potřebného k oxidaci 1 molu zmíněného organického polutantu $C_xH_yO_z$ lze vyjádřit rovnicí (20):



a pro koncentraci c_p je možno při zavedení termínu CHSK psát:

$$c_p = \frac{4}{(4x + y - 2z)} \text{CHSK} \quad (21)$$

Kombinace rovnic (19) a (21) pak pro proudovou hustotu i_{lim} vede k vyjádření:

$$i_{lim} = 4 \cdot k_m \cdot F \cdot \text{CHSK} \quad (22)$$

Ze vztahu (22) je patrné, že i_{lim} závisí přímo na hodnotě CHSK ($\text{mol } O_2 \text{ m}^{-3}$) odpovídající povaze a koncentraci rozpuštěných organických polutantů⁴⁴ a na hydrodynamických parametrech použitého elektrolyzéry.

4. Efektivita nepřímé elektrochemické oxidace

Při aplikaci nepřímé elektrochemické oxidace je kromě limitní proudové hustoty i_{lim} důležitým parametrem proudová efektivita elektrolyzéry Φ , která je definována vztahem:

$$\Phi = \frac{Q_p}{Q_c} \quad (23)$$

kde Q_p je Φ náboj spotřebovaný pro oxidaci polutantů a Q_c celkový náboj prošlý za stejnou dobu elektrolyzérem.

Kromě této tzv. proudové efektivity se pro vyjádření účinnosti zařízení používá ukazatel obecné proudové efektivity (GCE) vyjádřený změnou CHSK za časový úsek t podle rovnice:

$$GCE = F \cdot V \cdot \frac{(\text{CHSK}_0 - \text{CHSK}_t)}{8 \cdot I \cdot t} \quad (24)$$

kde V je objem elektrolytu (dm^3), I procházející proud (A) a CHSK_0 či CHSK_t je chemická spotřeba kyslíku v čase 0, resp. t (g dm^{-3}).

Někdy se využívá i ukazatele okamžité proudové efektivity (ICE) vyjádřeného výrazem:

$$\Delta \text{CHSK}_{ICE} = F \cdot V \cdot \frac{(\text{CHSK}_t - \text{CHSK}_{t+\Delta t})}{8 \cdot I \cdot \Delta t} \quad (25)$$

případně též ukazatele úbytku celkového organického uhlíku (TOC) v důsledku mineralizace, s uplatněním mineralizační proudové efektivity (MCE) definované vztahem (26):

$$MCE = \frac{\Delta(\text{TOC})_{\text{exp.}}}{\Delta(\text{TOC})_{\text{teor.}}} \cdot 100 \quad (26)$$

ve kterém indexy "exp" nebo "teor" označují experimentální nebo teoretickou hodnotu TOC. Proudovou efektivitu Φ lze využít při výpočtu specifické spotřeby elektrické energie E_{sp} ($\text{J mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pomocí rovnice:

$$E_{sp} = \frac{F \cdot U_c}{3600 \cdot 8 \cdot \Phi} \quad (27)$$

Napětí U_c je aditivním součtem rovnovážného potenciálu příslušného oxidačně-redukčního systému U_E , sumy přepětí na elektrodách $\Sigma|\eta|$ a ohmického spádu $R_c I$, při celkovém odporu v obvodu R_c a celkovém procházejícím proudu I , podle rovnice:

$$U_c = U_E + \Sigma|\eta| + R_c I \quad (28)$$

Hodnota E_{sp} vyjádřená v kWh/kg_{CHSK} udává množství elektrické energie potřebné ke snížení CHSK o 1 kg O₂ v m³ zpracovávané vody.

5. Možnosti a omezení oxidovadel na bázi chloru

Využívání Cl₂ a jeho sloučenin pro desinfekci pitné vody a oxidaci polutantů v procesních a odpadních vodách se po dlouhou dobu jevílo bezproblémovým, neboť vedlo např. k úspěšnému vymýcení řady epidemií, jako byly cholera či tyfus. Zajišťovalo dostatek mikrobiologicky nezávadné vody při minimálním nárůstu výrobních nákladů. V roce 1974 byla však poněkud překvapivě prokázána přítomnost chloroformu související s chlorováním pitné vody^{45,46}. Vedle CHCl₃ byly nalezeny i další halogen, dihalogen a trihalogenmethany. Postupně se ukázalo, že paleta halogenderivátů není omezena pouze na chlor, neboť i stopy Br⁻ či I⁻ se chlorem oxidují na Br₂ a I₂. Ty následně atakují organickou matici a vyvolávají haloformovou reakci, dokonce mnohdy snáz (obzvláště v alkalickém prostředí) nežli chlor.

V kyselé oblasti je sice vznik halogenmethanů potlačen, ale zato zde vznikají nižší alifatické halogenované karboxylové kyseliny, acetonitrily, aldehydy, ketony

i fenoly, a pokud chlorace probíhá za účasti NH₄⁺ ionů, může být vedlejším produktem dokonce chlorkyan⁴⁷. Situaci ztěžuje i stále pestřejší škála halogenovaných organických sloučenin přítomných jak v povrchových, tak i v podzemních vodách⁴⁸.

Řešením problémů může být kromě používání jiných oxidovadel, jako je ozon či peroxid vodíku, další sloučenína chloru – oxid chloričitý. Ten na rozdíl od chloru nepůsobí jako chlorační činidlo a přítomné organické látky pouze oxiduje (tab. I). Určitým technologickým a bezpečnostním problémem je však toxicita a výbušnost ClO₂ a dále nestabilita jeho vysoce koncentrovaných vodných roztoků. Z těchto důvodů se jeví výhodným zajistit přípravu ClO₂ *in-situ* a skladovat pouze jeho zředěné 0,3–0,5 % vodné roztoky. Přehled vhodných způsobů přípravy ClO₂ obsahuje tab. II (cit.⁴⁹).

6. Závěr

Chlor nebo jeho sloučeniny na bázi chlornanů, ClO₂ apod. jsou jak v ČR, tak i v zahraničí nejčastějšími činidly pro desinfekci pitné vody a tvoří obvyklou součást levných desinfekčních prostředků. Při jejich výrobě, podobně jako při čištění odpadních vod s vysokým obsahem Cl⁻ se technologicky často využívá nepřímá elektrochemická oxidace rozpuštěných chloridů, což přesvědčivě dokazuje rostoucí počet prací, publikovaných na toto téma. V případě, že se k uvedeným úpravám využívá ClO₂, bývá pozorován cca 10× vyšší efekt jeho desinfekčních účinků v porovnání s klasickým chlorováním, aniž by docházelo k tvorbě obávaných halogenderivátů. Vývoj moderních technologií v tomto směru naznačuje, že se s chlorem nebo jeho uvedenými sloučeninami budeme při úpravě vod setkávat

Tabulka II
Přehled dostupných způsobů přípravy oxidu chloričitého

Postup	Reakce, cit. ⁴⁹	Výtěžek [%]
Kyselino-chloritanový	$4 \text{ HCl} + 5 \text{ NaClO}_2 \rightarrow 4 \text{ ClO}_2(aq) + \text{ClO}_3^-$	80
Cl ₂ (aq)-chloritanový	$\text{Cl}_2(aq) + \text{NaClO}_2(aq) \rightarrow \text{ClO}_2(aq)$	95–98
Chlornano-chloritanový	$2 \text{ HClO} + 2 \text{ NaClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH}$	92–98
Cl ₂ (g)-chloritanový	$\text{Cl}_2(g) + \text{NaClO}_2(aq) \rightarrow \text{ClO}_2(aq)$	95–99
Elektrochemický	$\text{ClO}_2^-(aq) \rightarrow \text{ClO}_2 + e^-$	>95
Kyselino-peroxido-chloridový	$2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_2 + \text{NaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	90–95
Hydrogensíranochloritanový	$\text{NaClO}_2 + \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	~98

i v budoucnu. Nejspíše se tak stane v kombinaci s UV desinfekcí či ozonolýzou, přičemž je třeba upozornit na fakt, že tyto technologie nemají oproti chlorování vody reziduální charakter, přičemž však neposkytují pro pitnou vodu dlouhodobější ochranu. Na druhou stranu ani samotná chlorace již nezaručuje dostatečnou ochranu před prvoky *Giardia lamblia* nebo *Cryptosporidium parvum*, jak nás o tom přesvědčily nedávné novodobé epidemie kryptosporidiozy v tak vyspělých zemích, jako jsou USA (Milwaukee 1993 – 400 000 nemocných) (cit.⁴⁹) či Japonsko (Ogosa 1996 – 9000 nemocných) (cit.⁵⁰).

Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky, projekt TA01020730.

Seznam použitých zkratk

ICE	okamžitá proudová účinnost
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
TOC	celkový organický uhlík
MCE	mineralizační proudová efektivita
GCE	obecná proudová efektivita
AOP	advanced oxidation processes

LITERATURA

- Guyton de Morveau L. B.: *Traité Des moyens de désinfecter L'air*, Ch. Bernard, Paris 1801, <http://archive.org/details/traitedesmoyensde00guyt>, staženo 15. února 2012.
- Neild G. H.: *Nephrol Dial Transplantant* 11, 1885 (1996).
- Rideal S.: *Disinfection and Disinfectants*, London. 1895. <http://www.unz.org/Pub/RidealSamuel-1825>, staženo 15. února 2012.
- Rideal S.: *Water and its purification*. C. Lochwood and son, 1902.
- Darnall C. R.: *J. Am. Pub. Health Assoc.* 1, 783 (1911).
- Z expozice Muzea pražského vodárenství a vodárny v Podolí, 20.3. 2010 Praha, zřizovatel expozice Pražské vodovody a kanalizace a.s.
- <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/100075320.html>, staženo 20.5.2012.
- <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/100075322.html>, staženo 20.5.2012.
- Kožíšek F.: *Chem. Listy* 105, 237 (2011).
- Brezonik P. L., Arnold W. A.: *Water Chemistry*. Oxford University Press, New York 2011.
- Pitter P.: *Hydrochemie*. 3.vydání. VŠCHT, Praha 1999.
- Klikorka S., Hájek B., Votinský S.: *Obecná a anorganická chemie*. SNTL, Praha 1985.
- Novotný L., Polášková P.: *Chem. Listy* 104, 629 (2010).
- Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., Battisti A.: *J. Electrochem. Soc.* 147, 592 (2000).
- Dušek L.: *Chem. Listy* 104, 846 (2010).
- Rajkumar D., Kim J. G.: *J. Hazard. Mater.* 136, 203 (2006).
- Rajkumar D., Song B. J., Kim J. G.: *Dyes Pigments* 72, 1 (2007).
- Meyer M., Levert J. M., Vanclef A.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7-8, 187 (1983).
- Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O.: *J. Mol. Struct.* 424, 285 (1998).
- Vaudano P., Plattner E., Comninellis Ch.: *Chimia* 49, 12 (1995).
- Farmer J. C., Wang, F. T., Hawley-Fedder R. A., Lewis P. R., Summers L. J., Foiles L.: *J. Electrochem. Soc.* 139, 654 (1992).
- Bringmann J., Ebert K., Galla U., Schmieder H.: *J. Appl. Electrochem.* 25, 846 (1995).
- Ibanez J.G., Singh M. M., Szafran Z.: *J. Chem. Educ.* 75, 1040 (1998).
- Modirshahla N., Behnajady M. A., Kooshaiian S.: *Dyes Pigments* 74, 249 (2007).
- Lin S. H., Peng C. F.: *Water Res.* 28, 277 (1994).
- Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N.: *J. Hazard. Mater.* 129, 116 (2006).
- Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* 39, 1857 (1994).
- Li X. Y., Cui Y. H., Feng Y. J., Xie Z. M., Gu J. D.: *Water Res.* 39, 1972 (2005).
- Rajkumar D., Kim J. G., Palanivelu K.: *Chem. Eng. Technol.* 28, 98 (2005).
- Panizza M., Delucchi M., Cerisola G.: *J. Appl. Electrochem.* 35, 357 (2005).
- Malpass G. R. P., Miwa D. W., Machado S. A. S., Olivi P., Motheo A. J.: *J. Hazard. Mater.* 137, 565 (2006).
- Bonfatti, F., De Battisti A., Ferro S., Lodi G., Osti S.: *Electrochim. Acta* 46, 305 (2000).
- Korbahti Bahadir K., Tanyolac Abdurrahman: *Water Res.* 37, 1505 (2003).
- Musilová J., Berek J., Pecková K.: *Chem. Listy* 103, 469 (2009).
- Martin H. B., Argoitia A., Landau U., Anderson A. B., Angus J. C.: *J. Electrochem. Soc.* 143, 133 (1996).
- Montilla F., Michaud P. A., Morallon E., Vazquez J. L., Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* 47, 3509 (2002).
- Louhichi B., Bensalash N., Gadri A.: *Chem. Eng. Technol.* 29, 944 (2006).
- Nikolaevsky R., Monosov M., Monosov E., Sharony E., Gurevich D.: U.S., US 5792336 A 19980811.
- Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F.: *Water Sci. Technol.* 34, 17 (1996).
- Szpyrkowicz L., Cherbanski R., Kelsall G. H.: *Ind. Chem. Res.* 44, 2058 (2005).
- Raghu S., Ahmed Basha C.: *J. Hazard. Mater.* B139, 381 (2007).
- Mohan N., Balasubramanian N., Subramanian V.: *Chem. Eng. Technol.* 24, 749 (2001).
- Boxall C., Kelsall G. H.: *Int. Chem. Eng. Symp. Ser.*

- 127, 59 (1992).
44. Maljaei A., Arami M., Mahmoodi N. M.: *Desalination* 249, 1074 (2009).
 45. Rook J. J.: *J. Water Treat. Exam.* 23, 234 (1974).
 46. Bellar T. A., Lichtenberg J. J.: *J. – Am. Water Works Assoc.* 66, 739 (1974).
 47. Janda V., Švecová M.: *Chem. Listy* 94, 905 (2000).
 48. Vašek P., Bižová J., Janda V.: *Chem. Listy* 98, 985 (2004).
 49. USEPA: *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, EPA 815 R 99 014, 1999.
 50. Praus P.: *Sb. vědeckých prací VŠB – TU Ostrava.* XLIX, 95 (2003).

L. Dušek, B. Vystrčilová, and L. Novotný
(*University of Pardubice, Department of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Chlorinated Oxidants in Waste Water Treatment by Indirect Electrooxidation**

The review describes the history and importance of water disinfection, using chlorine gas and chlorinated compounds, in particular those based on hypochlorites and ClO_2 . It lists pros and cons of the substances and technologies, both in the relation to their desired biocide effects and to the formation of chlorinated hydrocarbons, chlorophenols and other undesirable compounds. The review also deals with the potential of electrochemical technologies for treatment of chloride-containing water, which are based on electrooxidation of Cl^- to Cl_2 . It also describes relations and quantitative relationships between the efficiency and energy requirement on the one hand and performance or other parameters (including chemical oxygen demand) on the other.