

# Das DuoSept-Verfahren in der CIP-Reinigung

**DESINFEKTION** | Chlordioxid ist speziell für die in der CIP-Reinigung herrschenden Bedingungen das optimale Desinfektionsmittel. Es ist leicht biologisch abbaubar und produziert keine ökologisch bedenklichen Nebenprodukte. Umfassende klinische Untersuchungen zeigen, dass Chlordioxid in den Einsatzkonzentrationen des DuoSept-Verfahrens keine Gefahr für Mensch bzw. Tier darstellt. Der Beitrag beschäftigt sich mit den wirtschaftlichen, ökologischen und mikrobiologischen Vorteilen des Verfahrens.

**REINIGUNGS- UND DESINFEKTIONSMITTEL IN DER CIP** müssen den speziellen Anforderungen des automatischen Reinigungsprozesses gerecht werden. Die Reinigungsmittel arbeiten im vorgegebenen Temperaturbereich unter hoher mechanischer Belastung möglichst schaumarm und ermöglichen die Stapelung der Reinigungslösung durch ein großes Schmutzträgervermögen. Eine gelungene Reinigung ist der erste Schritt auf dem Weg zu einer einwandfreien Produktionsanlage. Nur durch anschließende Desinfektionsmaßnahmen kann der gewünschte Hygienestandard erreicht werden. Während für fast jeden erdenklichen Anwendungszweck bereits sehr gut geeignete Reinigungsmittel entwickelt wurden, ist man immer noch auf der Suche nach dem „idealen“ bioziden Wirkstoff für die CIP-Reinigung. Viele Eigenschaften eines „idealen“ Biozides weist Chlordioxid aus dem Asiral-DuoSept-Verfahren auf.

## Chlordioxid nach dem DuoSept-Verfahren

Ein Biozid wird nach seiner mikrobiologischen Wirksamkeit, der Umweltverträglichkeit und den daraus resultierenden

**Autoren:** Dr. Jens Greving, Dr. Bernhard Unrecht und Michael Weinkötz, Asiral Industriereiniger GmbH, Neustadt; Ulrich Lamberth, Bereichsleiter Technik, Kirner Privatbrauerei Ph. und C. Andres GmbH und Co. KG, Kirn

ökonomischen Vorteilen beurteilt. Chlordioxid aus dem DuoSept-Verfahren besitzt ein lückenloses Wirkspektrum, welches sogar sporulierende Hefen umfasst. Die Wirkung tritt bereits bei äußerst niedriger Einsatzkonzentration (1 ppm) und auch in der Kälte sehr schnell ein. Chlordioxid reagiert selektiver als Aktivchlor oder Ozon nur mit sehr reaktionsfreudigen organischen Substanzen, die z. B. reduzierte Schwefelgruppen, sekundäre oder tertiäre Amine enthalten. Die Effektivität von ClO<sub>2</sub> bleibt über einen breiten pH-Bereich erhalten und ist weitestgehend temperaturunabhängig. Diese Wirksamkeit des nach dem DuoSept-Verfahren erzeugten Chlordioxids in der Kälte (4 °C) wurde durch das Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt in Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Back

bestätigt. In einem quantitativen Suspensionstest wurde die Abtötungseffizienz gegenüber getränkenspezifischen Hefen und Bakterien (vornehmlich aus dem Brauereibereich) überprüft. Als Testkeime wurden *Pichia (Hansenula) anomala* (20% sporuliert), *Saccharomyces diastaticus* (70% sporuliert), *Lactobacillus frigidus*, *Pediococcus damnosus* und *Enterobacter cloacae* eingesetzt. Die Bakterien befanden sich in der lag-Phase, wo sie aufgrund fehlender Teilungsnarben eine erhöhte Desinfektionsmittelverträglichkeit aufweisen. Auch die eingesetzten sporulierenden Formen der Hefen sind besonders desinfektionsmittelbeständig.

Die Experimente zeigten, dass das DuoSept-Verfahren hervorragend geeignet ist zur Abtötung getränkerelevanter Bakterien bei einer Einwirkzeit von fünf Minuten. Eine vollständige Abtötung hartnäckiger, sporenbildender Hefen ist nach spätestens zehn Minuten selbst bei 4 °C zu erwarten. Damit ist dieses Verfahren für den desinfizierenden Gebrauch in der Getränkeindustrie auch bei Einsatztemperaturen um 4 °C geeignet (Tab. 1).

Untersuchungen am gleichen Institut zeigten, dass andere Desinfektionsmittel bei höheren Einsatzkonzentrationen bei weitem nicht so wirksam sind wie Chlordioxid aus dem DuoSept-Verfahren. Ein marktgängiges Salicylsäureprodukt erzielte bei 0,5%-iger Einsatzkonzentration nach 30 Minuten Einwirkdauer bei den verwendeten

## MIKROBIOLOGISCHE WIRKSAMKEIT DES ASIRAL DUOSEPT-VERFAHRENS IN DER KÄLTE

Mikroorganismus	ClO <sub>2</sub> -Konzentration in ppm	Kontaktzeit in min	Inaktivierung in %
<i>Saccharomyces diastaticus</i> (70% sporuliert)	ca. 5	10	99,999
<i>Pichia (Hansenula) anomala</i> (20% sporuliert)	ca. 5	5	99,999
<i>Lactobacillus frigidus</i>	ca. 5	5	99,999
<i>Pediococcus damnosus</i>	ca. 5	5	99,999
<i>Enterobacter cloacae</i>	ca. 5	5	99,999

Tab. 1

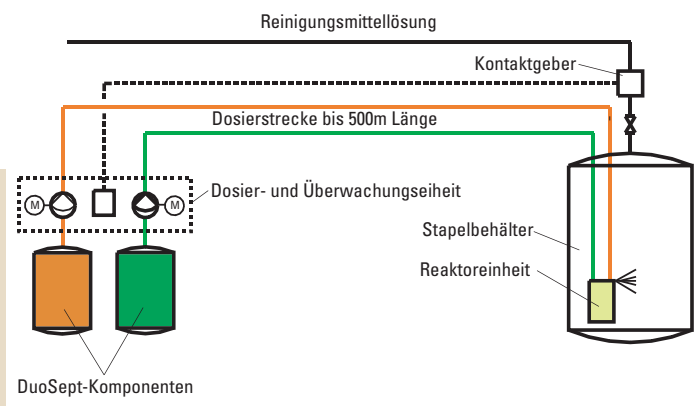


Abb. 1 Funktionsschema der DuoSept-Anlage mit Tauchreaktor

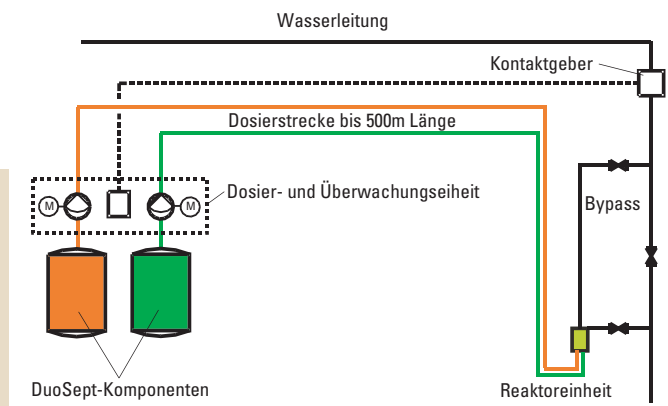


Abb. 2 Funktionsschema der DuoSept-Anlage mit Einschubreaktor

ten Mikroorganismen keine quantitative Abtötungsrate. Die getränkenspezifischen Schädlinge waren selbst nach 30 Minuten noch signifikant nachweisbar, lediglich *Enterobacter cloacae* wurde in diesem Zeitraum quantitativ erfasst. Auf Peressig- oder Bernsteinsäure basierte Produkte zeigten bei einer Einsatzkonzentration von 0,2 Prozent bzw. 0,5 Prozent zwar eine sehr gute bakterizide Wirkung bei einer Einwirkzeit von zehn Min., jedoch wurden sporenbildende Hefen bei diesen Temperaturen auch nach 30 Minuten nicht vollständig erfasst (Hefeloch).

### Anlagentechnik

Prinzipiell kann Chlordioxid in der CIP-Reinigung wie jedes andere Biozid eingesetzt werden. Es wird entweder in Kombination mit dem sauren Reinigungsschritt gefahren oder als reiner Desinfektionsschritt. Dem breiteren Einsatz von Chlordioxid in der CIP-Reinigung standen bislang ein paar Besonderheiten entgegen, die durch Weiterentwicklungen im Bereich der Reaktionsführung und Anlagentechnik kompensiert werden konnten.

Zum einen ist Chlordioxid aufgrund seiner großen Reaktivität in hoher Konzentration sehr instabil. Es muss deswegen immer

am Ort des Verbrauchs aus zwei Vorläuferkomponenten kurz vor seiner Verwendung hergestellt werden. Der Einsatz einer Erzeugungsanlage ist unumgänglich, da das Dosieren aus einem Vorratsbehälter nicht möglich ist. Bei Chlordioxid steigt die Stabilität in Lösung mit der Verdünnung. Das heißt, je konzentrierter eine Chlordioxidlösung ist, umso schneller erfolgt die Zersetzung. Während Anwendungslösungen von 2 ppm über Wochen stabil sind, zerfällt eine 2%ige Lösung innerhalb von Tagen. Dies ist dem Verhalten von Peressigsäure genau entgegengesetzt. Für die Stapelbarkeit einer sauren chlordioxidhaltigen Lösung ist dieses Verhalten geradezu ideal.

Zum anderen wurde bisher zur Herstellung von Chlordioxid fast ausschließlich Salzsäure verwendet, die ein überaus großes korrosives Potenzial, insbesondere das der Lochfraßkorrosion bei Edelstahl besitzt. Eine gestapelte Fahrweise in CIP-Prozessen war damit faktisch unmöglich. Die Verwendung von chloridfreien Säuren zur Erzeugung von Chlordioxid durch das DuoSept-Verfahren eliminiert das Korrosionsrisiko und macht die gestapelte Fahrweise beim Einsatz von Chlordioxid in der CIP-Reinigung möglich.

Das Asiral-DuoSept-Verfahren beruht neben dem Einsatz korrosionsfreier Säuren und Korrosionsinhibitoren auf einer Neu-

gestaltung der Erzeugungsanlagen, die auf die Bedürfnisse in Getränkebetrieben abgestimmt ist. Während klassische Chlordioxidherstellungsanlagen in der Regel direkt in die Trinkwasseraufbereitung integriert werden, trennt Asiral Reaktionsraum und Fördereinheit. Diese Bauweise ermöglicht es z. B. Chlordioxid direkt in einem CIP-Stapelbehälter zu erzeugen (Abb. 1).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Leitungsdosage (Abb. 2). Auch hier wird die Chlordioxidlösung direkt am Ort des Verbrauchs in einem Reaktor erzeugt.

Dosiert werden die zwei Erzeugungskomponenten genauso wie andere Desinfektionschemikalien (Peressigsäure o. ä.). Die Zugabe der Chlordioxidlösung erfolgt dabei abhängig vom jeweiligen Verfahren zeitgesteuert im Falle einer gestapelten Fahrweise bzw. mengenproportional bei Dosierung ins Nachspülwasser.

### Beispiel aus der Praxis

Das Asiral-DuoSept-System wird seit mehreren Jahren in zahlreichen Brauereien und Brunnenbetrieben in der CIP-Reinigung eingesetzt.

Exemplarisch sei die Kirner Privatbrauerei genannt, in Zusammenarbeit mit welcher das Projekt DuoSept in der CIP-Reinigung im Mai 2005 erfolgreich umgesetzt wurde. Hier sollte Monobromessigsäure durch ein moderneres Desinfektionsmittel ersetzt werden, welches nicht die bekannten Schwächen der Halogen-carbonsäuren aufweist. Als Alternative bot sich der Einsatz von Chlordioxid in Kombination mit einem salpetersauren Reinigungsschritt an.

Dazu wurde ein CIP-Stapelbehälter mit einem Reaktionsgefäß ausgestattet. Die Dosier- und Überwachungseinheit wurde im Chemikalienraum untergebracht. Von dort werden die Komponenten auf getrennten Wegen zum Reaktor transportiert und reagieren dort zur Chlordioxidstammlösung. Dadurch ist gewährleistet, dass zu keinem Zeitpunkt konzentrierte Chlordioxidlösung unkontrolliert in die Umgebung gelangen kann. Der Reaktor befindet sich in einem

REINIGUNGSABLAUF MIT MONOBROM-ESSIGSÄURE (ALT)	
Vorspülen mit Wasser	5 Min.
Alkalische Vorreinigung	15 Min.
Zwischenspülen mit Wasser	5 Min.
Alkalische Hauptreinigung + Additiv	30 Min.
Zwischenspülen mit Wasser	5 Min.
Salpetersaurer Reinigungsschritt	30 Min.
Zwischenspülen mit Wasser	5 Min.
Desinfektion mit Monobromessigsäure	30 Min.
Letzte Frischwasserspülung	5 Min.
<b>Zeit gesamt</b>	<b>130 Min.</b>

Tab. 2

REINIGUNGSABLAUF MIT CHLORDIOXID (AKTUELL)	
Vorspülen mit Wasser	5 Min.
Alkalische Vorreinigung	15 Min.
Zwischenspülen mit Wasser	5 Min.
Alkalische Hauptreinigung + Additiv	30 Min.
Zwischenspülen mit Wasser	5 Min.
Chlordioxidkompatible salpetersaure Reinigung + Desinfektion mit Chlordioxid	40 Min.
Letzte Frischwasserspülung	5 Min.
<b>Zeit gesamt</b>	<b>105 Min.</b>

Tab. 3

großen Puffertank, sodass selbst bei vollständiger unkontrollierter Entleerung keine Gefährdung des Bedienpersonals besteht.

Die Konzentrationseinstellung der Säure läuft wie gewohnt über eine Leitwertsteuerung; die Chlordioxidkonzentration wird über eine zeitabhängige Zudosierung bei jeder Reinigung auf einem vorher festgelegten Niveau von 1 - 2 ppm Chlordioxid gehalten. Der Chlordioxidgehalt wird über eine einfache, an die Bedingungen der Reinigungslösung angepasste colorimetrische Messung auf Basis DPD (Diphenyl-p-phenyldiamin) überprüft.

Kontinuierliche mikrobiologische Untersuchungen zeigen, dass sich das System in einwandfreiem Zustand befindet.

Dies beweist, dass die im Labormaßstab gefundenen hervorragenden bioziden Eigenschaften von Chlordioxid unter Verwendung unkomplizierter Technik in die Praxis übertragen werden können.

Ein weiterer Vorteil ist die Wirtschaftlichkeit des gesamten Desinfektionsverfahrens. Einem Jahresverbrauch von 5600 kg Monobromessigsäure steht heute ein Verbrauch von 240 kg DuoSept-Komponenten gegenüber (Tab. 2, 3). Die laufenden Kosten wurden durch die Verwendung von Chlordioxid um über 90 Prozent gesenkt. Durch die Kombination von Chlordioxid mit der salpetersauren Reinigung entfällt ein kompletter Schritt des CIP-Verfahrens, sodass zusätzlich die Einsparung von Zeit und Wasser zu nennen ist. Demgegenüber stehen die Kosten für die Erzeugungsanlage, die, je nach Rahmenbedingungen, innerhalb eines Jahres amortisiert sind.

## ■ Fazit

Um mikrobiologische Sicherheit zu gewährleisten, muss die Reinigung einer Produktionsanlage durch geeignete Desinfektionsmaßnahmen komplettiert werden. Als „ideales“ Biozid empfiehlt sich der Einsatz von Chlordioxid aus dem DuoSept-Verfahren, entwickelt von der Asiral Industriereiniger GmbH. Dieses besitzt ein umfassendes Wirkungsspektrum, ist ökologisch unbedenklich, bietet ökonomische Vorteile und ist universell einsetzbar. Zudem steht eine unkomplizierte, ökonomische und flexible Anwendungstechnik zur Verfügung. ■

## ■ Literatur

1. Gordon, G. et al.: The Chemistry of Chlorine Dioxide, *Prog. Inorg. Chem.* 15, S. 201-286, 1972, 15.
2. Masschelein, W. J. et. al.: Chlorine Dioxide, *Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*, Ann Arbor, MI, 1979.
3. Chlorine Dioxide, *Environmental and Technical Manual*; Council of Forest Industries, Vancouver, B. C., 1997.
4. von Rège, H.: Neuartige Wirkstoffkombination für die saure CIP-Desinfektion, *Brauwelt* 44, 2004, S. 1412-1414.
5. DVGW-Merkblatt W 203, „Begriffe der Chlorung“, Mai 1978.
6. Kühn, W.: Organisch gebundenes Chlor; Bestimmung, Differenzierung, Wertung; *Hydrochem. Hydrogeol. Mitt.* 4, S. 127-145, 1981.
7. Wallhäußer, K. H.: „Praxis der Sterilisation“, 1988.
8. Gates, D. J. et. al.: *The Chlorine Dioxide Handbook*, 2, 1998.
9. Homann, F. et. al.: Selbstreinigung und Desinfektion von Transportsystemen für Flaschen- und Dosenlinien, *Brauwelt* 45, 2004, S. 1466-69.