

# Zukunftssicheres Desinfektionsverfahren

**KORROSIONSFREIE CHLORDIOXIDLÖSUNG ERZEUGEN** | Nachdem die Desinfektionsverfahren in der Produktion und in der Abfüllung immer mehr auf den Prüfstand gerieten und das Wassernetz überarbeitet wurde, sondierte die Brauerei Schimpfle GmbH & Co. KG aus Gessertshausen den Markt nach einem zukunftssicheren Desinfektionsverfahren, welches für Prozesssysteme wie CIP-Anlagen geeignet ist und zudem eine Zulassung für die Trinkwasserkonditionierung bietet.

**SEIT ÜBER 150 JAHREN** betreibt die Familie Schimpfle ihre Privatbrauerei in alter Familientradition. Das mittelständische Unternehmen mit Sitz in Gessertshausen beschäftigt rund 50 Mitarbeiter, die täglich Produkte von höchster Qualität erzeugen. So ist es nur konsequent, dass an die Desinfektion besondere Anforderungen gestellt werden. Voraussetzung war, dass neben einer lückenlosen Wirksamkeit keine schwerwiegenden Nachteile wie z.B. Korrosion oder Bildung von unerwünschten Nebenprodukten entstehen.

## Desinfektionsnebenprodukte

Die Deutsche Trinkwasserverordnung lässt nur wenige Aufbereitungsstoffe und Verfahren [1] für die Trinkwasseraufbereitung zu.



**Autoren:** Daniel Geck (li.), Andreas Buschbeck (re.), Dr. Bertram Schmid; alle Asiral GmbH & Co. KG, Neustadt/Weinstraße; Josef Micheler, Schimpfle GmbH & Co. KG, Gessertshausen

Dazu gehören Natriumhypochlorit, Chlorgas, Chlordioxid und Ozon. Alle genannten Stoffe sind seit vielen Jahren erfolgreich im Einsatz.

Durch die Verwendung von Desinfektionsmitteln gelangen auch Nebenprodukte ins Trinkwasser und damit eventuell in die Produkte, die zum Teil schon bei der Herstellung des Desinfektionsmittels entstehen oder auch erst beim tatsächlichen Einsatz gebildet werden. Dazu gehören sowohl Oxidations- und Chlorierungsprodukte (AOX – Adsorbierbare Organische Halogene), die durch Reaktion mit Wasserinhaltsstoffen gebildet werden, als auch unerwünschte Abbauprodukte der verwendeten Desinfektionsmittel wie Chlorid, Chlorat oder Perchlorat. Mit der 19. Änderung (Stand Dezember 2017) der vom Umweltbundesamt geführten Liste der zugelassenen Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren wurde in Teil 1 c ein Höchstwert für Chlorat festgelegt (§11 der Trinkwasserverordnung).

Da die am Markt verfügbaren Desinfektionsmittel und -verfahren dem gegenwärtigen Stand der Technik entsprechen, nimmt man das Auftreten von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) als gegeben hin und akzeptiert, dass neben der gewünschten Desinfektionswirkung auch Effekte durch die eingetragenen Nebenprodukte entstehen. Die bekannten Erzeugermethoden der genannten Desinfektionsmittel genügen al-

lerdings aus heutiger Sicht nicht mehr den gestiegenen Ansprüchen – insbesondere, da sich mit der stetigen Weiterentwicklung der Analytik ein genaueres Bild der Belastung mit Desinfektionsnebenprodukten [2] ergibt. Gezielt werden heute Produkte mit Kontakt zum Endverbraucher von verschiedenen Organisationen auf möglicherweise gesundheitsgefährdende Substanzen untersucht [3] und positive Befunde medienwirksam verbreitet. In diesem Umfeld sind innovative Verfahren gefragt, um sich den Herausforderungen der Zukunft zu stellen und nachhaltig sichere Lebensmittel herzustellen.

## Chlordioxid als Desinfektionsmittel

In der Desinfektion ist auch das Korrosionspotential der angewendeten Desinfektionsmittel ein wichtiger Faktor, dabei ist die Konzentration von Chloriden, die die in den Anlagen verbauten rostfreien Stähle angreifen, insbesondere bei sauren pH-Werten, ein entscheidender Parameter [4].



**Abb. 1** Chlordioxidgas im Gleichgewicht über einer Chlordioxidlösung

Bei der Synthese von Chlordioxid aus Natriumchlorit und Salzsäure nach dem Säure/Chlorit-Verfahren, entsteht neben dem gewünschten Reaktionsprodukt Chlordioxid auch Kochsalz. Zudem muss ein großer Überschuss an Salzsäure verwendet werden, um die vollständige Umsetzung des Natriumchlorits sicherzustellen und die Reaktionszeit zu verkürzen. Die überschüssige Säure wird bei diesem Verfahren zusammen mit allen Nebenprodukten (Chlorid, Chlorat, Perchlorat) in das zu behandelnde Wasser oder Medium dosiert.

Chlordioxid hat als Desinfektionsmittel hervorragende Eigenschaften, es hat die kleinste Einsatzkonzentration der gängigen Desinfektionsmittel. Dabei ist das Chlordioxidgas sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln sehr gut löslich, kann dadurch Biofilme gut durchdringen und wirkt nicht nur oberflächlich. Beim Versprühen in Tanks erreicht das mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Chlordioxidgas (siehe Abb. 1) jede Oberfläche. Da dem Wirkungsmechanismus keine Chlorierung zugrunde liegt, sondern Mikroorganismen durch Oxidation zerstört werden, bilden sich deutlich weniger halogenierte Verbindungen (AOX).

### Das Asiral Pure XF Verfahren

Die optimalen Eigenschaften von Chlordioxid als Desinfektionsmittel können nur genutzt werden, wenn die oben genannten Anwendungseinschränkungen (hoher Chloridgehalt, saurer pH-Wert, Nebenprodukte) wegfallen.

Mit dem neuen Pure XF Chlordioxid-system ist es der Asiral GmbH & Co. KG aus Neustadt an der Weinstraße gelungen, eine reine, korrosionsfreie Chlordioxidlösung zu erzeugen. Das patentierte Reinigungsverfahren [5], das unerwünschte Nebenprodukte abtrennt, macht sich zunutze, dass Chlordioxid bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, welches aber gleichzeitig auch sehr gut wasserlöslich ist. Die Abbildung 2 zeigt das Funktionsprinzip der Anlage.

Über eine aktive Kreislaufführung von Luft durch ein patentiertes Reaktorkammersystem wird das im Reaktor gebildete Chlordioxid direkt nach Entstehung durch den Luftstrom mitgerissen und in einer neutralen Stammlösung wieder in die Flüssigphase überführt.

Dabei werden alle nichtflüchtigen Bestandteile, Reaktionsnebenprodukte (Chlorid, Chlorit, Chlorat, Perchlorat) und die im

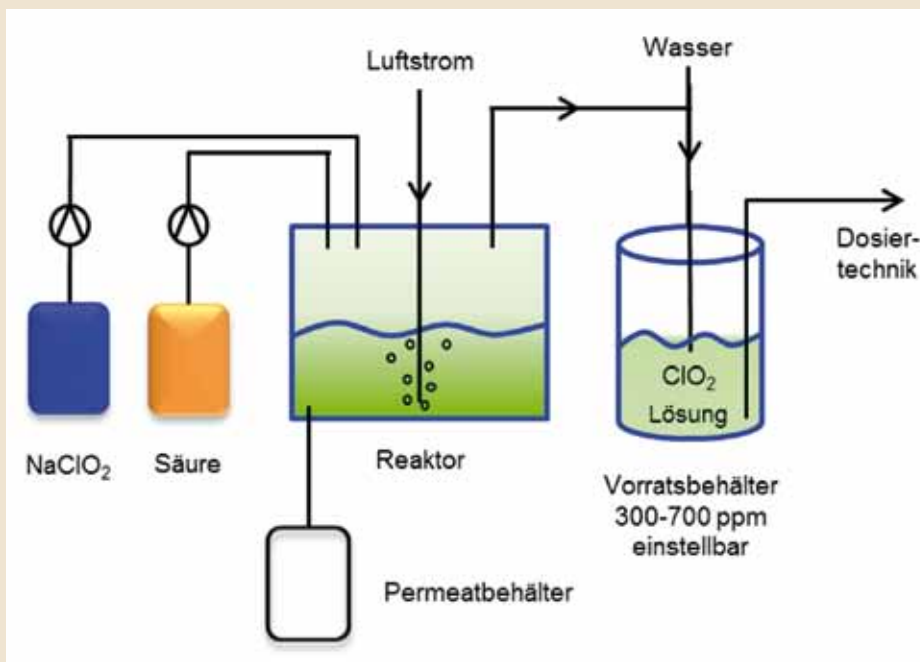


Abb. 2 Funktionsprinzip Pure XF



Abb. 3 Pure XF Chlordioxidanlage mit Dosierpaneel

### LEITWERT REINER CHLORDIOXIDLÖSUNGEN IM VERGLEICH ZUR KLASSISCHEN ERZEUGERMETHODE

Leitwertvergleich	Leitwert
Leitungswasser	280 µS
Pure XF Chlordioxidlösung	246 µS (500 mg/l)
Klassische Erzeugermethode	16 mS (1000 mg/l)

Tab. 1

## HÄUFIG IN DER PRAXIS EINGESETZTE DESINFEKTIONSPRODUKTE

Wirkstoff	Vorteile	Nachteile
Saurer Reiniger inkl. Desinfektionskomponente	fertige Lösung, technisch einfach einsetzbar	Wirkspektrum eingeschränkt; hohe Kosten; hohe Anwendungskonzentration; Adaption, Produkt kann nicht auf Dauer eingesetzt werden; Wirkung abhängig vom pH-Wert
Natriumhypochlorit über Elektrolyse von NaCl	frische Lösung	erhöhter Chloridgehalt, dadurch Korrosionsgefahr; Anlagentechnik notwendig; angelegte Spannung ermöglicht keine selektive Oxidation; undefinierte Mischung an Radikalen, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat; Bildung von AOX; Wirkung pH-Wert-abhängig
Peressigsäure	relativ gute Wirksamkeit; keine Anlagentechnik nötig	sehr hohe Anwendungskonzentrationen notwendig (meist > 300 mg/l); hohe Kosten; korrosiv gegen Edelstahl bei hoher Konzentration; Angriff auf Schlauch- u. Dichtungsmaterial; Wirkungslücken in der Kälte, insbesondere bei Hefen und Schimmel; oxidiert Chloride, damit AOX Bildung; schwer ausspülbar aufgrund hoher Mengen
Monobromessigsäure	gute Wirksamkeit; keine Anlagentechnik nötig; technisch einfach einsetzbar	hohe Kosten; Arbeitssicherheit (Geruch, MAK-Wert, GHS Kennzeichnung toxisch, flüchtige Ester); Rückstandsproblematik; teils schlechte Materialverträglichkeit; schlechte Verfügbarkeit
Chlordioxid klassisch erzeugt (Salzsäure-Chlorit Verfahren)	in kleinsten Mengen wirksames Biozid; keine Wirkungslücken; deutlich geringere Bildung von AOX; Wirkung weitgehend pH-Wert-unabhängig; keine Chloraminbildung; Chlordioxid baut Chlorphenole ab; baut Biofilme besonders gut ab; kann bei Einhaltung der Grenzwerte auch im Trinkwasserbereich zum Nachspülen verwendet werden und verhindert Rekontamination	schlechte Lagerstabilität, muss frisch erzeugt werden; Anlagentechnik notwendig; enthält Säureüberschuss aus Herstellung; hoher Chloridgehalt und damit Korrosionsgefahr; Arbeitssicherheit (Kontakt Natriumchlorit mit Säure setzt Chlordioxid frei); Chlordioxid als Gas toxisch
Chlordioxid nach dem Pure XF Verfahren	wie Chlordioxid nach dem klassischen Verfahren; neutrale Desinfektionslösung, da überschüssige Säure abgetrennt wird; vielseitig einsetzbar, auch in hohen Konzentrationen ohne Korrosionsgefahr; reine Lösung, dosiert wird nur der biozid wirkende Bestandteil; nochmals deutlich geringere Bildung von AOX; nahezu keine Nebenprodukte wie Chlorid, Chlorat, Perchlorat, etc.	schlechte Lagerstabilität, muss frisch erzeugt werden; Anlagentechnik notwendig; Arbeitssicherheit (Kontakt Natriumchlorit mit Säure setzt Chlordioxid frei); Chlordioxid als Gas toxisch

Tab. 2

Überschuss vorliegende Säure abgetrennt. Die reine, verdünnte Chlordioxidlösung, einstellbar von 300-700 mg/l, wird aus einem Vorratsbehälter in die verschiedenen Prozesse des Kunden dosiert. Die unerwünschten Abbauprodukte und der Säureüberschuss werden in einem separaten Behälter gesammelt.

Den Reinigungseffekt erkennt man direkt am Leitwert der erhaltenen Lösung. Der Leitwert der reinen Chlordioxidlösung liegt im Bereich des verwendeten Betriebswassers, im Mikrosiemens-Bereich, während eine nach klassischen Verfahren erzeugte Chlordioxidlösung, aufgrund der gelösten Salze und Säure, Leitwerte im Millisiemensbereich zeigt (siehe Tab. 1).

Durch die Reinigung enthält die Vorratslösung nur reines, gelöstes Chlordioxidgas, so dass ausschließlich der reine Wirkstoff dosiert wird. Damit minimiert Asiral die eingesetzten Chemikalien bei voller Wirksam-

keit. Die Gefahr der Einschleppung möglicher gesundheitsschädlicher Rückstände wie Chlorate und Perchlorate wird deutlich reduziert.

### Umsetzung bei der Brauerei Schimpfle

Im Bereich der Wasserkonditionierung und der Kaltwasserzone der Flaschenreinigungsmaschine setzte die Brauerei Schimpfle bereits in der Vergangenheit Chlordioxid nach dem herkömmlichen Verfahren ein. Durch den hohen Chlorideintrag kam es allerdings dort zu Korrosion. Aus diesem Grund entschied sich die Familie Schimpfle zusammen mit ihrem Braumeister Josef Micheler für die Implementierung des Pure XF Chlordioxidsystems (siehe Abb. 3).

In folgenden Bereichen wird Chlordioxid aus dem Pure XF System eingesetzt:

- Desinfektion CIP Sudhaus;

- Desinfektion CIP Lagerkeller;
- Desinfektion CIP Abfüllung;
- Betriebswasser Konditionierung nach TrinkwV;
- Füllerschwallung;
- Bandschmierung;
- Kaltwasserzone der Flaschenreinigungsmaschine.

In den CIP-Anlagen kann die Desinfektion in einem separaten Schritt realisiert oder, wie beim Beispiel der Brauerei Schimpfle, direkt mit dem sauren Reinigungsschritt kombiniert werden. Dabei wird die Pure XF Lösung in die Säure dosiert und mittels einer  $\text{ClO}_2$ -Messung auf einen Wert von 0,8-1,0 mg/l eingestellt. Dadurch ist eine konstante Konzentration und somit die Prozesssicherheit gewährleistet.

In allen drei CIP-Anlagen wird diese Kombination (Säure + Pure XF Chlordioxid) angewandt. Neben der Reinigungszeit reduziert sich auch ein erheblicher Teil an

Frisch- und Abwasser, da die Zwischenspülung nach der Säure und vor der Desinfektion entfällt. Die zusätzliche Konditionierung des Betriebswassers verhindert eine mögliche Rekontamination im letzten Spülschritt unter Einhaltung der Trinkwasserverordnung.

Durch die Einführung des Pure XF-Systems und Umstellung der Desinfektionsverfahren konnte bei der Brauerei Schimpfle die Menge an bezogenen Reinigungs- und Desinfektionsprodukten in diesem Bereich um ca. 1/3 verringert und die Jahreskosten um ca. 65 Prozent gesenkt werden.

Diese Einsparung ist natürlich immer abhängig von den Bereichen, eingesetzten Produkten und deren Konzentrationen. Beispielsweise steht 1 mg/l Pure XF Chlordioxid einer Peressigsäure-Konzentration von 300-500 mg/l gegenüber, wobei die reine Chlordioxid-Lösung keine Wirkungs-

lücken hat (siehe Tab. 2). Weiterhin wurde in praktischen Testläufen festgestellt, dass die Frischwassermenge im letzten Spülschritt nach der Desinfektion im Vergleich zur Peressigsäure um bis zu 30 Prozent reduziert werden konnte, da eine bessere Ausspülbarkeit gegeben ist.

### ■ Fazit

Durch die gute Ausnutzung der Asiral Pure XF Chlordioxidherstellungsanlage haben sich die Anschaffungskosten für die Brauerei Schimpfle in kürzester Zeit amortisiert. Braumeister Josef Micheler und seine Mitarbeiter haben in sieben Bereichen ein verlässliches System implementiert, welches die Produktsicherheit jeden Tag aufs Neue gewährleistet. Somit können in Gessertshausen auch in den nächsten Jahren Getränke von höchster Qualität hergestellt werden. ■

### ■ Literatur

1. Trinkwasserverordnung § 11: Liste der für Trinkwasser zugelassenen Aufbereitungsstoffe.
2. Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Richardson, S. D.; Pastor, S. J.; Chinn, R.; Scrimanti, M. J.; Onstad, G. D.; Thruston Jr., A. D.: „Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts“, *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), 2006, S. 7175-7185.
3. o. A.: „Alkoholfreies Bier im Test: Fast jedes zweite ist gut“, *Stiftung Warentest* Juni 2018, S. 10-16.
4. Jessen, C. Q.: „Stainless Steel and Corrosion“, *Damstahl*, ISBN 978-87-92765-00-0, 2011.
5. Schmid, E.: *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Chlordioxid*, EP 2 662 328 B1, 15.08.2018.