

BRAUWELT

WOCHENZEITSCHRIFT FÜR DAS GETRÄNKEWESEN

43/14 | 23. Oktober | 154. JAHRGANG | NÜRNBERG | www.brauwelt.de



Sonderdruck

Chlordioxidlösungen in der Getränke-
industrie



Dr. Küke GmbH
Schaumburger Str. 11
30900 Wedemark

Chlordioxidlösungen in der Getränkeindustrie

KORROSIV | Der Einsatz von Chlordioxid zur Desinfektion von Trink-, Brauch- und Prozesswasser, zur Flaschendesinfektion und Desinfektion von Anlagen und Anlagenteilen ist in der Getränkeproduktion seit Jahrzehnten geübte Praxis. Durch das oxidierende Desinfektionsmittel kommt es aber zu Korrosionen auf metallischen Oberflächen. Das Korrosionsverhalten von austenitischem Chrom-Nickel-Stahl 1.4301 bei unterschiedlichen Konzentrationen Chlordioxid wurde jetzt im Labor der Dr. Küke GmbH, Wedemark, untersucht. Dabei kam zum einen salzsaure Chlordioxidlösung zum Einsatz, zum anderen pH-neutrale.

DIE ERGEBNISSE DER Untersuchungen sowie ein Vergleich der beiden Verfahren im Praxiseinsatz beim Hofbrauhaus Wolters, Braunschweig, werden im Folgenden dargestellt.

Das Normverfahren zur Herstellung pH-neutraler Chlordioxidlösungen aus der DIN EN 12671 „Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Vor Ort erzeugtes Chlordioxid“ ist eine Alternative zu den klassischen salzsauren Chlordioxidlösungen. Mit dem Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahren können als Containerware 3 g ClO_2/d in 1-l-Gebinden bis 3000 g ClO_2/d in 1000-l-Containern zur Verfügung gestellt werden. Die kontinuierliche Darstellung mit dem Verfahren ermöglicht zurzeit die Herstellung von 20,8 g ClO_2/h .

Korrosionsuntersuchungen

Da zur Abtötung von Bierschädlingen in Brauereien zum Teil mit Konzentrationen von 3 mg ClO_2/l [1] und zum Ausgleich von Zehrung, z. B. durch Bandschmiermittel, bis zu 6 mg ClO_2/l oder bei der sauren CIP-Anwendungen bis zu 30 mg ClO_2/l [2] Verwendung finden, ist eine vergleichende Betrachtung der zur Verfügung stehenden

Lösungen hinsichtlich ihrer Korrosivität besonders interessant. Dadurch lässt sich eine Einschätzung über die Lebensdauer von Anlagen, die mit Chlordioxid desinfiziert werden, abgeben. Der Versuchsaufbau nach DIN 50905 zur Korrosionsuntersuchung ist in Abbildung 1 dargestellt.

750 ml der Chlordioxidlösung werden in den Dreihalsrundkolben gegeben und der Prüfkörper, an einem Glashaken hängend, 1 cm unter die Flüssigkeitsoberfläche eingebracht. Die Lösung wird gerührt. Ein Rückflusskühler verhindert das Verdunsten des wässrigen Anteils der Lösung. Die Temperatur bei jedem Versuch liegt bei 25 °C.

Nach den Versuchen werden die Prüfkörper mittels einer sanften Bürste von Korrosionsprodukten befreit, mit Wasser und Ethanol gewaschen und mit Aceton getrocknet. Insgesamt wurden vier Versuche über die Dauer von jeweils 120 Stunden durchgeführt (Abb. 2 u. 3).

Die Daten zu den durchgeführten Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengefasst und in Abbildung 4 und 5 grafisch dargestellt.

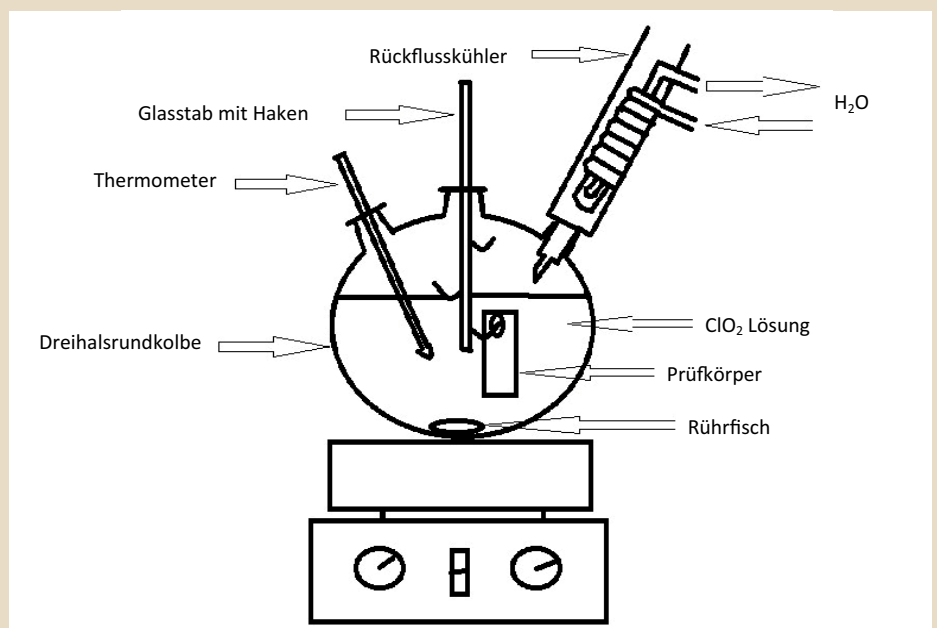


Abb. 1 Versuchsaufbau nach DIN 50905

Autoren: Maximilian Küke, Dr. Küke GmbH, Wedemark, Tanja Frickmann, Laborleitung Hofbrauhaus Wolters GmbH, Braunschweig, Dr. Fritz Küke, Geschäftsführer, Dr. Küke GmbH, Wedemark

Einsatz im Brauhaus

Im Hofbrauhaus Wolters GmbH in Braunschweig sind die meisten Anlagen und Anlagenteile unter Verwendung des Edelstahls 1.4301 gefertigt. Seit Herbst 2013 wird dort DK-DOX® Chlordioxid eingesetzt, das nach dem gleichnamigen Natriumperoxodisulfat-Natriumchlorit-Verfahren [3, 4] über den DK KONT® Chlordioxidgenerator hergestellt, aber auch als manuell anzusetzendes Zweikomponentensystem als Containerware dezentral am Pasteur bereitgestellt wird. Da neben dem Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren auch noch das bekannte Salzsäure-Chlorit-Verfahren im Brauhaus Anwendung findet, ist ein direkter Vergleich der beiden Einsatzsysteme unter Praxisbedingungen möglich.

Anforderungen aus Sicht der Praxis

Die Betriebssicherheit in einer Brauerei bedingt zwingend, dass der Generator zuverlässig und störungsfrei Chlordioxid in der benötigten Menge für mehrere Dosagestellen zur Verfügung stellt. Um schwankende Chlordioxid-Abnahmen und Stillstandszeiten des Betriebes, z. B. am Wochenende, abzudecken, ist das Chlordioxid idealerweise über einen gewissen Zeitraum stapelbar.

Ferner sollte die Anlage bedienerfreundlich gestaltet sein und keine Möglichkeit bieten, die Chemikalien, welche zur Chlordioxidherstellung verwendet werden, zu verwechseln und falsch an die Anlage anzuschließen. Die Anlage sollte weiterhin eine Chlordioxidlösung produzieren, die möglichst kein oder kaum überschüssiges Chlorid enthält und den pH-Wert des mit Chlordioxid beaufschlagten Wassers nicht oder kaum verändert. Dieses wird gefordert, um die mit Chlordioxid in Kontakt kommenden Materialien und Maschinen, welche meistens aus Edelstahl 1.4301 bestehen, möglichst nicht durch Korrosion zu beschädigen.

Die Bereitstellung der Chlordioxidlösung muss wirtschaftlich erfolgen, wobei ein geringer Aufpreis zugunsten einer höheren Arbeitssicherheit und einer geringeren Korrosivität bis zu einem gewissen Maß in Kauf genommen werden muss.

Verfahrensvergleich

Sowohl das Salzsäure-Chlorit- als auch das Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahren

Abb. 2
Prüfkörper I (salzsaure Chlordioxidlösung) und II (pH-neutrale Chlordioxidlösung) nach 120 h Einwirkzeit in Chlordioxidlösung ca. 1000 ppm

Quelle: Dr. Küke GmbH

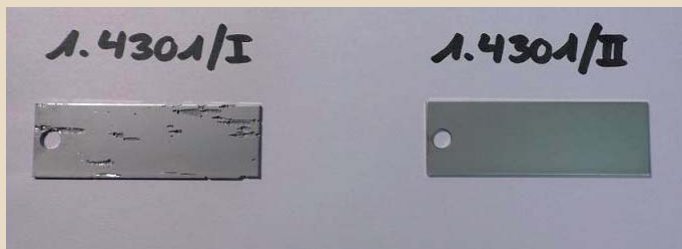


Abb. 3
Prüfkörper IV (salzsaure Chlordioxidlösung) und V (pH-neutrale Chlordioxidlösung) nach 120 h Einwirkzeit in Chlordioxidlösung ca. 50 ppm

Quelle: Dr. Küke GmbH

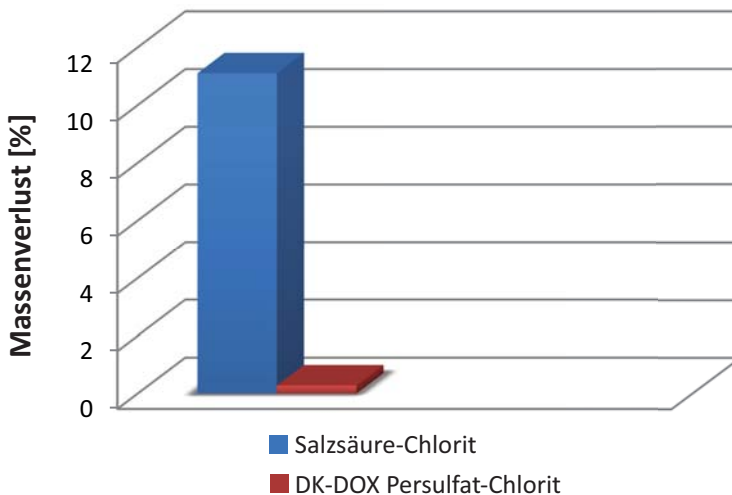
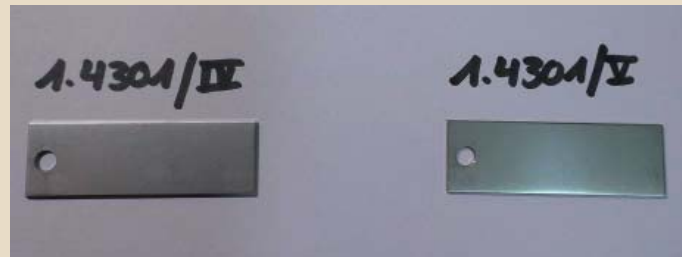


Abb. 4 Massenverlust bei Versuch 1 und 2

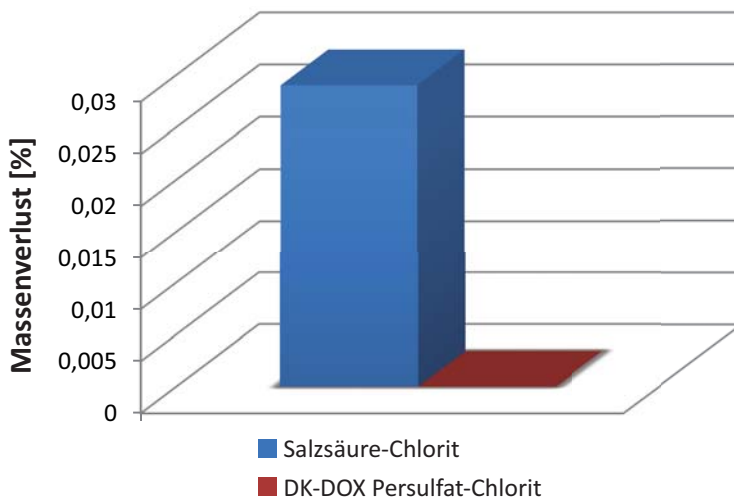


Abb. 5 Massenverlust bei Versuch 3 und 4

DATENSAMMLUNG VERSUCH 1 - 4

Versuch Nr.:	1	2	3	4
pH:	1,4	6,3	2,2	6,7
Konzentration [mg ClO ₂ /l]:	920	914	51	51
Massenverlust [%]:	11,1	0,28	0,029	0,00001

Tab. 1

können Chlordioxidlösung für mehrere Dosagestellen mit einer Anlage herstellen.

Beide Anlagen bieten die Möglichkeit für kürzere Stillstandzeiten das Chlordioxid, welches über einen gewissen Zeitraum stabil ist, ohne Probleme für den Wiederanlauf zu stapeln.

Allerdings weist die Chlordioxidlösung, die mittels des Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahrens hergestellt wird, je nach Umgebungstemperatur eine Stabilität von bis zu 30 Tagen auf. Sie ist damit länger stabil als die Chlordioxidlösung, die mit einem Verfahren mit Salzsäureüberschuss hergestellt wird.

Beim Salzsäure-Chlorit-Verfahren werden 9-prozentige Salzsäure und 7,5-prozentiges Natriumchlorit verwendet, welche beide als Flüssigkeiten vorliegen. Beim Verfahren der Dr. Küke GmbH kommen Natriumperoxodisulfat als Feststoff und Natriumchlorit als Flüssigkeit zum Einsatz.

Bei Wässern mit geringer Gesamthärte und Pufferkapazität bewirkt eine Dosage von Chlordioxid, das mit dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren und somit mit einem deutlichen Salzsäureüberschuss hergestellt wird, eine Absenkung des pH-Wertes. Im speziellen Anwendungsfall wird das Umfeld des Füllers mit einer 1,5 ppm Chlordioxidlö-

sung bedüst. Bei dem verwendeten Rohwasser mit einer Gesamthärte von 4 °dH konnte ein pH-Wert kleiner vier festgestellt werden. Dies führt zusammen mit dem vorliegenden Chlorid zu deutlichen Korrosionserscheinungen an den mit der Lösung in Kontakt kommenden Anlagenteilen, wie dem Pufferfunktank für Bedüsungswasser.

Da bei dem Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahren keinerlei pH-Wert Beeinflussung des mit Chlordioxid beaufschlagten Wassers stattfindet und kaum Chlorid vorliegt, ist die Korrosion bei gleicher Chlordioxidkonzentration ein weitaus geringeres Problem.

Die Dosage des mittels Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Verfahrens hergestellten Chlordioxids erfolgt beim Hofbrauhaus Wolters im Bereich der Bandschmierung.

Die Dosagemenge an Chlordioxid wird so eingestellt, dass an den Düsenstöcken für die Bandschmierung 1,5 ppm anliegen. Dieses entspricht der Konzentration, die auch zur Permanentbedüsung des Füllerrumfeldes verwendet wird. Aus diesem Grund können die Auswirkungen der beiden verschiedenen Chlordioxidlösungen miteinander verglichen werden.



Abb. 6 Schleimbildner im Kühlturm des Pasteurs

Foto: Hofbrauhaus Wolters



Abb. 7 Kühlturm des Pasteurs mit DK-DOX® Chlordioxid betrieben

Foto: Hofbrauhaus Wolters

Vergleich der Wirtschaftlichkeit beider Verfahren

Die Herstellung von Chlordioxid mit dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren kostet bei den aktuellen Preisen für Salzsäure und Natriumchlorit circa 6 Cent/g Chlordioxid. Ausgehend von 250 Produktionstagen und einem Bedarf von 500 g Chlordioxid pro Tag belaufen sich die Kosten für Chemikalien auf circa 7500 EUR/Jahr.

Die Chemikalienkosten zum Betrieb der Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Anlage betragen bei gleicher Produktionsmenge Chlordioxid circa 8000 EUR/Jahr. Somit liegen die Mehrkosten für eine solche Anlage bei etwa 500 EUR/Jahr bzw. circa bei 2 EUR/Produktionstag. Diese zusätzlichen Kosten sind aus dem Blickwinkel der Praxis mit der erhöhten Arbeitssicherheit und der geringeren Korrosivität aufzuwiegen.

Der tatsächliche Bedarf an Chlordioxid ist im realen Betrieb geringer als in dem Rechenbeispiel angenommen. Die vorhandene Kapazität der Anlage wird momentan umgerüstet, damit eine weitere Dosagestelle betrieben werden kann. Neben den beiden bereits bestehenden Dosagestellen für die Beaufschlagung des Kaltwassers

der Flaschenreinigungsmaschine und für die Bandschmierung soll aufgrund der positiven Erfahrungen eine dritte Dosagestelle für die Permanentbedüsung des Füllerumfelds ebenfalls von der Natriumperoxodisulfat-Chlorit-Anlage aus versorgt werden. Hierfür wird die vorhandene Salzsäure-Chlorit-Anlage außer Betrieb genommen.

■ Eine weitere Einsatzmöglichkeit

Darüber hinaus kann Chlordioxid im Bereich des Kühlwasserkreislaufs des Pasteurs zum Einsatz kommen. Bevor die Dosage von Chlordioxid einsetzte, wurde das Pasteurwasser mit einem Biozid auf Basis von Chlormethylisothiazol-Verbindungen beaufschlagt. Aufgrund des hohen Nährstoffeintrags durch zuckerhaltige Getränke, die in der Maschine pasteurisiert

werden, ist die biologische Belastung vergleichsweise hoch. Die Beschaffenheit des Kühlturmes, dessen Lamellen aus Kunststoff bestehen, lässt eine Reinigung mit heißer Lauge nicht zu. Kalte Reinigungen erzielten nicht das gewünschte Ergebnis. Besonders in den Sommermonaten war eine Biofilmbildung nicht zu vermeiden. Es bildeten sich Schleimbildner entlang der Lamellen, wie in der Abbildung 6 deutlich sichtbar ist.

Die Umstellung auf Chlordioxid erfolgte im Herbst 2013. Seitdem wird DK-DOX® eingesetzt, das, anders als in der Abfüllung, als fertige Gebrauchslösung im Container verwendet wird. Im Verlauf einiger Wochen war bei dem Kühlturm ein vermehrter Ausstrag an Biomasse feststellbar, bevor die Lamellen im ganzen Kühlturm gleichmäßig durchgängig waren. Dieses zeigt die Abbil-

dung 7, die im Frühjahr 2014 aufgenommen wurde. ■

■ Literatur

1. http://www.dk-dox-brau.de/fileadmin/head/110802_Desinfektionsmitteltest.pdf
2. Piklaps, H. M.: „Experimentelle Studien zur Bier- und Schankanlagenhygiene“, Hausarbeit 1, Staatsexamen für das Lehramt an berufsbildenden Schulen, Universität Hannover, 2006.
3. Küke, F.: „Die Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch“, Vom Wasser, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 103 (4), S. 18-22.
4. Küke, F.: „Preiswerte Chlordioxidherzeugung für den Einsatz zur Oberflächen-desinfektion in CIP Anlagen“, BRAUWELT, Nr. 17, 1997, S. 651-652.

IN KÜRZE – VERFAHRENSVERGLEICH

Der Einsatz von Chlordioxid in der Lebensmittelindustrie beschränkt sich auf die in der Trinkwasserverordnung 2001 zugelassenen Desinfektionsmittel und -verfahren.

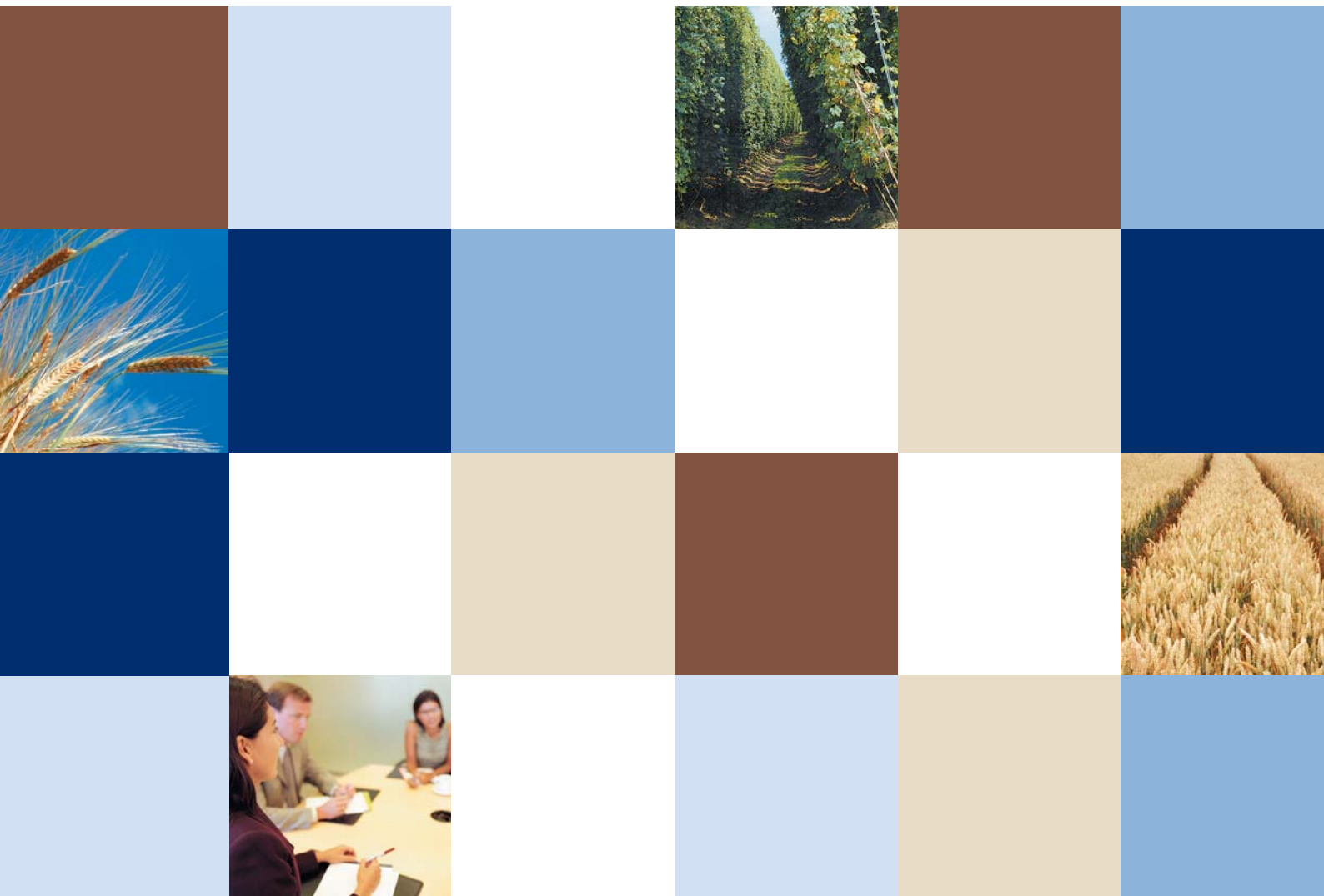
Zwei Verfahren zur Erzeugung von Chlordioxid finden in Brauereien zurzeit Anwendung:

1. Natriumchlorit – Salzsäure-Verfahren
 $5 \text{ NaClO}_2 + 4 \text{ HCl} \rightarrow 4 \text{ ClO}_2 + 5 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
2. Natriumchlorit – Natriumperoxodisulfat-Verfahren
 $2 \text{ NaClO}_2 + \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2 \text{ ClO}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Natriumchlorit – HCl-Verfahren	Natriumchlorit – Na2S2O8-Verfahren DK-DOX®, DK KONT® Verfahren
Theoretisch 80 Prozent Umsatz des Natriumchlorits zu Chlordioxid.	Theoretisch 100 Prozent Umsatz des Natriumchlorits zu Chlordioxid.
Herstellung von Chlordioxidlösungen mit circa 20 g ClO ₂ /l mit 300 Prozent überstöchiometrischem Salzsäureüberschuss. Herstellung von Chlordioxidlösungen ohne Verdünnung von 2 - 3 g/l mit 1000 Prozent überstöchiometrischem Salzsäureüberschuss	Herstellung von Chlordioxidlösungen zwischen 0 und 5 g/l nach Reaktionsgleichung (2).
Halbwertszeit von Chlordioxidlösungen mit circa 20 g ClO ₂ /l 6 - 12 Stunden je nach Umgebungstemperatur. Beständigkeit der Chlordioxidlösungen mit 2 - 3 g ClO ₂ /l bei 1000 Prozent Salzsäureüberschuss circa 2 Wochen. Chloratbildung; „Desinfektionslöcher“ möglich.	Chlordioxidlösungen sind über einen Monat stapelbar bei Verlusten an Chlordioxid < 10 Prozent p.m; keine Desinfektionslöcher.
Erzeugte Chlordioxidlösungen haben pH-Werte zwischen – 1 und 0,6, sind stark chloridhaltig und enthalten unmittelbar nach der Herstellung freies Chlor (Cl ₂).	Erzeugte Chlordioxidlösungen haben pH-Werte zwischen 6 und 7, haben einen sehr geringen Chlorid Gehalt und enthalten unmittelbar nach der Herstellung kein freies Chlor (weder HOCl noch NaOCl).
Vertauschen von Saugglanzen für die flüssigen Eduktstoffe Natriumchlorit und Salzsäure kann zu erheblichen Unfällen durch unkontrollierten Chlordioxidaustritt und damit zu Gefährdungen des Bedienpersonals führen.	Vertauschen und Gefährdungen sind nicht möglich. Der flüssige Eduktstoff Natriumchlorit wird durch eine Saugglanze und eine Pumpe in den Reaktor eingebracht, der feste Eduktstoff Natriumperoxodisulfat wird durch das Durchströmen einer Kartusche mit dem Verdünnungswasser in den Reaktor eingebracht.
Zwei Dosierpumpen zur exakten Dosierung gleicher Volumina Salzsäure (9 %) und Natriumchlorit (7,5 %) in Reaktor notwendig.	Eine einfache Schlauchpumpe zur Dosierung einer 10 %igen Chloritlösung. Vorkonfektioniertes Salz in Kartusche wird gelöst in Verdünnungswasser. Steuerung über Levelsensoren.



Dr. KÜKE GmbH
Schaumburger Str. 11
30900 Wedemark
Telefon +49 5130 3766-163
Fax +49 5130 3766-165
info@kueke.de
www.kueke.de



Fachverlag Hans Carl GmbH
Andernacher Str. 33a
90411 Nürnberg
Deutschland



www.brauwelt.de
www.hanscarl.com