

Desinfektion mit Chlordioxid – Minimierung der Korrosion

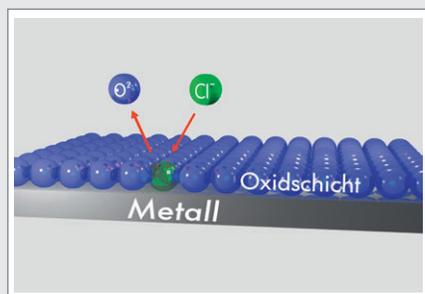
Das hohe Redoxpotenzial von Oxidationsmitteln macht diese zu guten Desinfektionsmitteln. So sind Ozon, Chlor und Chlordioxid aufgrund dieser Eigenschaft die einzigen zugelassenen Desinfektionsmittel nach der deutschen Trinkwasserverordnung (TVO 2001). Da Chlor als Gas, als Natriumhypochloritlösung und auch elektrolytisch hergestellt, im Rahmen des ECA Verfahrens als Hypochlorige Säure, immer zur Bildung von Trihalogenmethanen (THM) und geschmacksbeeinträchtigenden Chlorphenolen und anderen chlorierten organischen Produkten führt, wird es zusehends durch das wesentlich effektivere Chlordioxid in der Desinfektion abgelöst. Das hohe Oxidationspotenzial der genannten Oxidationsmittel bedingt allerdings auch immer eine hohe Korrosionsrate.

Das in der desinfizierenden Wirkung bewährte Chlordioxid lässt sich auf drei mögliche Arten nach TVO 2001 herstellen. Im Einzelnen sind dies die Verfahren Chlor – Chlorit, Salzsäure – Chlorit und Natriumperoxodisulfat – Chlorit. Während das Chlor – Chlorit Verfahren auf den Wasserwerks- und Kühlturmeinsatz beschränkt ist, werden in der Lebensmittelindustrie das Salzsäure – Chlorit und das Natriumperoxodisulfat – Chlorit Verfahren eingesetzt.

Voraussetzungen der Korrosion

Metalle werden normalerweise durch eine Oxidschicht insofern passiviert, als das diese den weiteren oxidativen Angriff auf das darunter liegende Metall verhindert.

Abb.: Lochkorrosion



Sind vermehrt Chloridionen in dem wässrigen Medium vorhanden, welches mit dem Metall in Kontakt kommt, so können diese die Oxidschicht partiell (Lochkorrosion, Spaltkorrosion) aufbrechen. Das darunter liegende Metall kann dann oxidiert werden, bildet mit dem Chlorid ein Salz, welches dann den Metallverband verlassen kann. Ein saures Milieu erhöht das Redoxpotenzial und damit den gesteigerten Angriff des Oxidationsmittels auf das nicht geschützte Metall. Die kritischen Bedingungen für das Auftreten von Lochkorrosion sind:

- hoher Chloridgehalt im korrosiven Medium
- hohe Temperaturen
- niedriges Elektrodenpotential des Werkstoffs
- niedriger pH-Wert des Elektrolyten
- geringe Sauerstoffkonzentration im Elektrolyt (dadurch keine Repassivierung)
- niedrige Strömungsgeschwindigkeit des Mediums (z.B. in Wasserkreisläufen) [1]

Die anaerobe Biokorrosion

Hierbei handelt es sich um die Verstoffwechselung von Sulfaten unter Freisetzung von Metallionen durch sauerstoffunabhängige Mikroorganismen. Sulfate werden zu Sulfiden reduziert und z.B. Eisen zu Eisen – II – Ionen oxidiert. Das Eisen-II-sulfid setzt sich als schwarzer Niederschlag auf der Eisenoberfläche ab. Die sauerstoffarme Umgebung für die Anaerobier wird durch einen Biofilm sichergestellt, der das gesamte System oft flächendeckend überzieht. Hierbei sind im oberen Segment Aerobier angesiedelt, die die darunter siedelnden Anaerobier vor elementarem Sauerstoff schützen. „Erwiesenermaßen bewirkt anaerobe Biokorrosion im Vergleich zur atmosphärischen Korrosion eine 10-fach höhere Oxidationsrate.“ [2]. Diese Korrosionsart erzeugt in der Bundesrepublik Deutschland jährlich Schäden im zweistelligen Milliardenbereich.

Chlordioxid dringt aufgrund seiner geringeren Reaktivität als Chlor in den Biofilm ein, tötet die Aerobier und Anaerobier ab und

mobilisiert den Biofilm durch Oxidation der Bindungsstellen Biofilm – Oberfläche. Im Gegensatz zu Chlor werden wesentlich weniger chlororganische Verbindungen (AOX) erzeugt. Auch Reaktionen mit Aminen, Zuckern und organischen Säuren finden nicht statt.

Um die nachfolgende Aerobe Lochkorrosion auf ein Mindestmaß zu begrenzen, sind ein niedriger pH-Wert und die Anwesenheit von erhöhten Konzentrationen von Chloridionen zu vermeiden.

Korrosion durch saure Chlordioxidlösungen

Bei Chlordioxidanlagen, die nach dem Salzsäure – Chlorit Verfahren Chlordioxid erzeugen, werden je 20 g erzeugter Chlordioxidlösung 36 g Salzsäure benötigt und 23 g Natriumchlorid erzeugt [3]. Dies entspricht einer Gesamtchloridmenge von 49 g Cl⁻. Somit werden bei einer vorgegebenen Chlordioxidkonzentration das 2,5 fache dieser Konzentration an Chloridionen mit in das zu behandelnde Wasser gegeben. Da es erst bei einem 1000%igen Salzsäureüberschuss im Salzsäure – Chlorit Verfahren zu einem stöchiometrischen Umsatz des Chlorits zu Chlordioxid kommt [4], werden die Chlordioxidanlagen zur Ausbeuteerhöhung oftmals mit der dreifachen Menge an der oben genannten Salzsäuremenge gefahren. Dies bedeutet die Steigerung von 36 g auf 108 g Salzsäure und damit der Gesamtchloridmenge auf 119 g Cl⁻. Die Chloridfracht wird dann um das 6 fache im Bezug auf die zugegebene Chlordioxidkonzentration gesteigert.

Aufgrund dessen kommt es, gerade bei erhöhten Chlordioxidkonzentrationen, die für die Abtötung von Mikroorganismen im Prozesswasser der Lebensmittelindustrie notwendig sind, zu vermehrter Korrosion.

So werden bei einer notwendigen Chlordioxidkonzentration von ca. 3 mg Chlordioxid/l zur Abtötung von Lactobazillen, Pediokokken und Hefen [5] bis zu 18 mg Chlorid/l mit in

das Spülwasser z.B. einer Flaschenwaschanlage eingebracht.

Während die erhöhten Chloridfrachten im Salzsäure – Chlorit Verfahren unumgänglich sind, zumal Chlorid bei der Reaktion $5 \text{ NaClO}_2 + 4 \text{ HCl} \rightarrow 4 \text{ ClO}_2 + 5 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ als Katalysator wirkt [4], verzichtet ein Alternativverfahren zur Herstellung von trinkwasserzugelassenem Chlordioxid gänzlich auf den Einsatz von Chloriden.

Korrosionsminimierung durch das Natriumperoxodisulfat – Chlorit Verfahren (DK-DOX®)

Die zugrunde liegende Reaktion für dieses Chlordioxidherstellverfahren ist $2 \text{ NaClO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2 \text{ ClO}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ [6]. Durch die Oxidation des Chloritons mit Natriumperoxodisulfat in einem pH neutralen Milieu wird hierbei Chlordioxid erzeugt. Da weder die hierbei verwendeten handelsüblichen Natriumchloritlösungen noch das Natriumperoxodisulfat Chloridionen beinhalten noch Chloridionen nach obiger Reaktionsgleichung erzeugt werden und auch der pH – Wert des zu behandelnden Wassers bei Verwendung der pH – neutralen DK-DOX® Chlordioxidlösungen nicht abgesenkt wird, führt dies zu einer deutlich verminderten Korrosionsrate.

Gefahrenminimierung im Betrieb durch DK-DOX® Verfahren

Die Verwendung von 7,5%igen Natriumchloritlösungen und 9%igen Salzsäurelösungen zur Erzeugung der sauren, korrosiven Chlordioxidlösungen bedingt Gefahren in der Handhabung dieser Technik.

Die Verwechslung der Sauglanzen – d.h. das die Natriumchloritsauglanze versehentlich in die Salzsäure eingebracht wird oder umgekehrt die Salzsäuresauglanze in die Natriumchloritlösung – führt letztendlich zu einem

unkontrollierten Chlordioxidgasausbruch, der bis zu einer Explosion führen kann.

Die Erzeugung von Chlordioxidlösungen mit einem Gehalt von 20 g Chlordioxid/l führt zu einem schnellen Zerfall derselben. 5 – 7 Stunden beträgt die Halbwertszeit dieser Chlordioxidlösungen. Desinfektionslöcher aufgrund fehlender Chlordioxidkonzentration nach Anlagenstillstandszeiten in diesem Zeitraum können zu Kontaminationen führen.

Manuelle Verfahren der Umsetzung von Chloritlösungen mit Säuren führen zu Spontanreaktionen, so dass der durchführende Mitarbeiter gefährdet werden kann.

Im Gegensatz dazu wird durch die Verwendung von flüssigen Natriumchlorit und festem Natriumperoxodisulfat die Verwechslung von Sauglanzen ausgeschlossen. Dies gilt sowohl für die manuelle Herstellung als auch für die automatische Herstellung der DK-DOX® Chlordioxidlösungen im DK KONT® Prozess (www.dk-kont.de)

Die Maximalkonzentrationen der DK-DOX® Chlordioxidlösungen liegen bei 5 g ClO_2 /l. Explosionen dieser Lösungen sind damit ausgeschlossen. Die Stabilität dieser verdünnten, pH-neutralen Lösungen ist mit einem Monat hinreichend lang, um unter Vermeidung von Desinfektionslöchern immer eine gleichbleibende Desinfektion zu gewährleisten.

Aufgrund der langsamen Reaktion des Chlorits zu Chlordioxid beim DK-DOX® Verfahren, kommt es zu keiner Spontanbildung von Chlordioxid, so dass auch der manuelle Herstellprozess des Chlordioxids ohne Gefahr durchgeführt werden kann.

Zusammenfassung

Das Natriumperoxodisulfat – Chlorit Verfahren ermöglicht es, die bewährten desinfizierenden Eigenschaften des Chlordioxids zu

nutzen ohne die erhebliche Korrosion an Anlagen und Anlagenteilen in der Lebensmittelindustrie in Kauf nehmen zu müssen.

Die Kosten pro Gramm erzeugten Chlordioxids bei dem DK-DOX® Verfahren bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die Kosten bei der Erzeugung von Chlordioxid nach dem Salzsäure – Chlorit Verfahren.

Die einfache und gefahrenminimierende Herstellung, ermöglicht es ferner, die Betriebs- und Arbeitssicherheit bei der Chlordioxidherzeugung wesentlich zu erhöhen.

Literatur

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Lochfra%C3%9Fkorrosion>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Anaerobe_Biokorrosion
- Amberger, K., Falter, W.; „Neues Chlordioxidkonzept für die Flaschenreinigungsmaschine in Brauereien“; Getränketechnik, 3 [1991]; S. 97.
- Küke, F.; „Die Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch“; Vom Wasser, 103 (4) [2005], S. 18 – 22.
- http://www.dk-dox-brau.de/fileadmin/head/110802_Desinfektionsmitteltest.pdf
- Küke, F.; „Preiswerte Chlordioxidherzeugung für den Einsatz zur Oberflächendesinfektion in CIP – Anlagen“; Brauwelt; 17 [1997] 651 – 652.

Kontakt:

Dr. Küke GmbH
Schaumburger Str. 11
30900 Wedemark
Tel.: +49 (0) 5130/3766163
E-Mail: info@kueke.de
www.dk-dox-brau.de

www.dk-dox-brau.de