

Kontinuierliche Bereitstellung einer frischen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trinkwasser - DK KONT® Anlage

Stephanie Holz¹⁾, Fritz Küke¹⁾

¹⁾Dr. Küke GmbH, Mellendorf, Deutschland

Desinfektion ist ein wichtiger Schritt in der Wasseraufbereitung. Ein Mittel, das sich dabei als effektiv gegen Bakterien und Biofilme erwiesen hat, ist Chlordioxid. ^{1,2,3} Es wird in den verschiedensten Anwendungen wie z.B. Brauereien, Kühltürmen, bei der Wassergewinnung aus Brunnen, in Trinkwasseranlagen etc. eingesetzt. Die Firma Dr. Küke GmbH hat sich auf die Herstellung von Chlordioxidprodukten spezialisiert. Das hervorstechende Merkmal ist die pH-Neutralität der Lösungen⁴, die nach dem DK-DOX®-Verfahren hergestellt wurden, so dass diese ein besonders niedriges Korrosionsverhalten aufweisen. Besonders in der Anlagentechnik schont dies den Werkstoff und teure Umbauten oder Reparaturen von Anlagen entfallen. Die DK KONT® Anlage ist dabei das Ergebnis einer Weiterentwicklung zur automatisierten vor Ort Herstellung von Chlordioxid nach dem patentierten Persulfat-Chlorit-Verfahren der Dr. Küke GmbH. Die DK KONT® Anlage kann täglich 500 g Chlordioxid für die Desinfektion zur Verfügung stellen. Diese Menge ist ausreichend um 2500 m³ Trinkwasser entsprechend der Trinkwasserverordnung mit 0,2 mg Chlordioxid / L zu beimpfen.

Korrosionsverhalten von Chlordioxid ⁵

Sowohl durch das Salzsäure-Chlorit- als auch das pH-neutrale DK-DOX®-Verfahren können Chlordioxidlösungen hergestellt werden. Beide Systeme erzeugen eine für

1 Carlson, S., Hässelbarth, U.; „Das Verhalten von Chlor und oxydierend wirkenden Chlorsubstitutionsverbindungen bei der Desinfektion von Wasser, Vom Wasser 35, 266, 1968.

2 Küke, F.; "Einsatz von Chlordioxid in Rückkühlwerken"; Brauwelt; 7 (2015).

3 Harakeh, S.; „The behavior of viruses on disinfection by chlorine dioxide and other disinfectants in effluent“, FEMS Microbiology Letters 44, 335, 1987.

4 Küke, F.; "Die Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch"; Vom Wasser; 103 (4) [2005] 18-22.

5 Küke, M.; Frickmann, T.; Küke, F.; "Chlordioxidlösungen in der Getränkeindustrie"; Brauwelt; 43 (2014).

einen gewissen Zeitraum stabile Lösung, auch wenn die pH-neutrale Chlordioxidlösung, die mittels des DK-DOX®-Verfahrens hergestellt wurde, mit bis zu 30 Tagen eine deutlich längere Stabilität aufweist, als die Chlordioxidlösungen, die nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren hergestellt wurden.⁶

Bei Wässern mit geringer Gesamthärte und Pufferkapazität bewirkt die Zugabe von sauren Chlordioxidlösungen eine Absenkung des pH-Wertes. Bei Rohwasser mit einer Gesamthärte von 4°dH konnte ein pH-Wert kleiner 4 festgestellt werden. Dieses führt zusammen mit dem vorliegenden Chlorid zu deutlichen Korrosionserscheinungen an den mit der Lösung in Kontakt kommenden Anlagenteilen. Diese Erscheinung tritt bei Einsatz der pH-neutralen Chlordioxidlösung nur noch in geringem Maße auf.

Eine kontinuierliche Bereitstellung von großen Mengen dieser pH-neutralen Chlordioxidlösung zur Anlagendesinfektion ist daher von Interesse.

Erzeugung von Chlordioxid

Das pH-neutrale Chlordioxid wird im Persulfat-Chlorit-Verfahren erzeugt. Diese Reaktion läuft langsam ab, was beim Ansetzen der Lösung zu einer Wartezeit von 24 h bei 30 °C bis zum vollständigen Umsatz führt. Dieses Ansetzen vor Ort ist sinnvoll, da Chlordioxidlösungen eine Gasphase ausbilden, die ab einer Konzentration der Lösung von 8 g / L bei 25 °C sogar explosiv ist.⁷ Daher wird mit Lösungen bis zu einer maximalen Konzentration von 5 g / L gearbeitet. Die Stabilität von Chlordioxid in Lösung ist jedoch begrenzt, weshalb möglichst frische Chlordioxidlösung in angepassten Mengen angesetzt wird und die Standzeit der Lösung damit minimiert wird.

Persulfat-Chlorit-Verfahren

Das Persulfat-Chlorit-Verfahren zeichnet sich dabei durch seine besonders sichere Handhabung aus. Es ist ein sogenanntes Zwei-Komponentensystem, da eine flüssige Komponente (Komponente 1) und eine feste Komponente (Komponente 2) zusammengeführt werden, um in situ Chlordioxid zu erzeugen. Dafür wird die feste

⁶ Bierschenk, M., Penzel, R., Küke, F., Seubert, A.; "Chlor-Speziesanalytik für die Wasserdesinfektion"; GIT Laborfachzeitschrift; 53 (2) [2009] 70-72.

Komponente 2 in Lösung gebracht und dann mit der flüssigen Komponente vermischt. Nach 24 h entsteht anschließend im geschlossenen Behälter bei 30 °C bis zu 0,5 % Chlordioxid in Lösung, dies entspricht einer Konzentration von 5 g Chlordioxid / L. Die Einzelkomponenten 1 und 2 sind sehr lagerstabil (bis zu 5 Jahre). Die fertige Chlordioxid-Lösung weist hingegen eine, meist mit 30 Tagen angegebene, geringe Lagerfähigkeit auf. Die Angaben zur Stabilität schwanken, da sie stark von den Lagerbedingungen, wie dem Gebindematerial, der Lagertemperatur und dem einstrahlenden UV-Licht^{8,9} abhängig ist. Das Zwei-Komponentensystem bietet durch den Aktivierungsschritt den Vorteil der längeren Lagerung und ist zudem anwenderfreundlich, da das Mischen der beiden Komponenten im Kanister-Maßstab händisch oder bei größeren Gebinden durch einfache Pumpsysteme gestaltet werden kann. Außerdem wird mit verdünnten Lösungen und nicht mit Säuren gearbeitet. Dieses System wird eingesetzt um Chlordioxidmengen von wenigen Gramm bis zu 5.000 g im 1.000 L Gebinde (Intermediate Bulk Container, IBC) zu erzeugen. Bei einem täglichen Verbrauch von 500 g Chlordioxid würde in 10 Tagen ein Großgebilde von 5.000 g verbraucht und müsste ersetzt werden. Durch Transportdauer und -kosten ist dieses System aufwändig zu handhaben und kostenintensiv. Daher ist die automatisierte Bereitstellung größerer Mengen von Interesse. In Großgebinden ist allerdings nur schwer und mit großem Sicherheitsaufwand mit größeren Mengen Chlordioxid zu arbeiten. Die Bereitstellung vor Ort dargestellter Chlordioxidlösung mittels einer Anlage ist zudem vom Salzsäure-Chlorit-Verfahren bekannt. Die so erzeugte Chlordioxidlösung ist mit den bekannten Nachteilen, wie hohe Korrosivität und Gefahr für den Anwender behaftet. Es galt daher die bekannte Anlagentechnik auf das für den Anwender sicherere Zwei-Komponentensystem der Dr. Küke GmbH zu adaptieren und weiterzuentwickeln, um so auch die korrosionsarme DK-DOX[®] Chlordioxidlösung in großen Mengen bereitstellen zu können.

7 Ri Ya Jin, Shuang Qi Hu, Ying Hao Zhang and Tao Bo; „Research on the explosion characteristics of chlorine dioxide gas” Chinese Chemical Letters. 2008, 19 (11), S. 1375–1378.

8 Daniel Couri, Mohamed S. Abdel-Rahman, Richard J. Bull; „Toxicological Effects of Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate”, Environmental Health Perspectives, 1982, 46, S. 13-17.

9 W. J. Masschelein: Chlorine Dioxide, Ann Arbor Science Publisher, Michigan, 1979.

Bereitstellung von Chlordioxid – DK KONT® Anlage



Um kontrolliert, sicher und bedarfsgerecht Chlordioxid zu erzeugen wurde die DK KONT®-Anlage entwickelt. Automatisiert wird Chlordioxid mit dem Zwei-Komponentensystem hergestellt, das direkt z.B. für die Trinkwasserdesinfektion eingesetzt werden kann.

Abbildung 1: Prototyp der DK KONT® Anlage zur Bereitstellung von Chlordioxidlösung hergestellt im Persulfat-Chlorit-Verfahren.

Die zwei Komponenten 1 und 2 werden dabei in der Anlage als Reservoir vorgelegt.

Die flüssige Komponente 1 wird im Kanister geliefert und mit einer Sauglanze angeschlossen (Abbildung 2). Diese Lösung ist konzentriert und wird in der Anlage auf die notwendige Konzentration verdünnt.



Abbildung 2: Anschluss des Kanisters mit der flüssigen Komponente 1 mittels einer Sauglanze.

Die feste Komponente 2 wird über Kartuschen bereitgestellt. Das benötigte Salzgemenge liegt dabei bereits konditioniert in einer Kartusche (DK KONT® CAPS) vor. Diese Kartusche wird in die Anlage eingesetzt (Abbildung 3) und erst durch Durchspülen mit Wasser mobilisiert, wenn ein neuer Ansatz Chlordioxidlösung benötigt wird. Auf diese Weise bleibt die Lagerstabilität der einzelnen Komponenten 1 und 2 erhalten.



Abbildung 3: Einsetzen der festen Komponente 2 mittels der DK KONT® CAPS in die Einspülvorrichtung der DK KONT® Anlage.

Die flüssige Komponente 1 wird, nachdem im Reaktor bereits Wasser vorgelegt wurde, bis zum Meldebestand „Chlorit-voll“ zugegeben. Anschließend wird mit Wasser die feste Komponente 2 aus der Kartusche in den Reaktor gespült. Beide Komponenten werden so nacheinander in den Reaktor gefüllt, in dem die Reaktion zu Chlordioxid innerhalb von 24 h stattfindet. Die einzelnen Füllstände werden dabei mit Hilfe von Füllstandsmessern (Abbildung 4) überwacht. Erst wenn ein Prozessschritt erfolgreich abgeschlossen ist wird der nächste Schritt gestartet. Das Erreichen der Füllstände ist dabei zusätzlich zeitlich überwacht, um ein Abbruchkriterium für die Befüllung zu definieren. Wird der Füllstand nicht im angegebenen Zeitfenster erreicht, schaltet die Anlage in den Störmodus und ermöglicht so eine Fehleranalyse.



Abbildung 4: Füllstandsmesser des Dosierbehälters zur Überwachung der Restmenge an Chlordioxidlösung im Behälter (links). Ansicht des unteren

Anlagenbereichs, gezeigt ist der Dosier- (links) und Reaktionsbehälter (rechts) zusammen mit den Pumpensystemen.

Der Herstellungsprozess wird weiterhin vollständig überwacht. So auch die Bedingungen im Reaktor. Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit werden über ein Mikro SPS Touch Panel kontrolliert und geregelt. Die Übergabe der fertigen Chlordioxidlösung an den Dosierbehälter erfolgt nur, wenn alle Meldebestände bestätigt sind. Die fertige Lösung wird nach Ablauf der Reifezeit und Leermeldung des Dosierbehälters aus dem Reaktor in den Dosierbehälter überführt. Aus dem Dosierbehälter wird direkt in den gewünschten Prozessanschluss dosiert. Die benötigte Chlordioxidmenge wird vorab in der DK KONT[®] Anlage voreingestellt, so dass bei kritischem Füllstand des Dosierbehälters (die vorhandene Menge reicht nur noch für 24 h) neuer Ansatz im Reaktor begonnen wird. Fällt also der Bestand an Chlordioxidlösung im Dosierbehälter unter den vorher festgelegten Grenzwert (Meldebestand), wird automatisch der Herstellungsprozess gestartet.

Zusammenfassung

Abbildung 5: Starten der DK KONT[®] Anlage nach Einsetzen der DK KONT[®] CAPS und Anschließen aller Medien (Wasser, Strom, Chloritlösung).

Es ist durch die DK KONT[®] Anlage möglich Chlordioxidlösung, quasi kontinuierlich, zur Verfügung zu stellen und so einen bedienerfreundlichen Betrieb zu



gewährleisten. Die Anlage benötigt nur einen Strom- und Trinkwasseranschluss. Für jeden Ansatz wird eine neue DK KONT[®] CAPS eingesetzt. Dieser Vorgang ist zeitlich frei wählbar durchzuführen und stört damit nicht den Betriebsablauf. Maximal kann so quasi auf Knopfdruck eine Menge von 20,8 g / h Chlordioxid im Persulfat-Chlorit-Verfahren erzeugt werden, das entspricht der Menge die für 104 m³ Trinkwasser / h benötigt wird. Dieses pH-neutrale Chlordioxid ist signifikant weniger korrosiv im Vergleich zu Chlordioxid hergestellt im Salzsäure-Chlorit-Verfahren. Damit ist es anlagenschonend, tötet Mikroorganismen und Keime zuverlässig ab und ist effektiv gegen Biofilme.