

Preiswerte Chlordioxidherzeugung für den Einsatz zur Oberflächendesinfektion in CIP-Anlagen

F. Küke, Hannover

Ein erheblicher Anteil des Wasserbedarfs bei allen Abfüllern von Mehrweggebinden hat die Flaschenreinigung. Hier kommt dem Recycling des aus der Waschmaschine ablaufenden Wassers erhebliche Bedeutung zu. Neben der Standarddesinfektion mit z.B. unterchloriger Säure, Peressigsäure, Wasserstoffperoxid gibt es auch Bestrebungen, zusehends Chlordioxid in den Bereich der stationären Reinigungsanlagen (CIP-Anlagen) einzuführen (1). Wäßrige Lösungen von Chlordioxid finden wegen ihrer hohen Oxidationskraft häufig Verwendung in der Wasseraufbereitungstechnik. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich dabei von der Desinfektion von Trink- und Badewässern bis zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern. Gegenüber den klassischen oxidierenden Desinfektionsmitteln Chlor und Hypochlorit zeichnet sich Chlordioxid in der Anwendung durch eine hervorragende Ökobilanz aus.

So werden beim Einsatz von Chlordioxid nur geringe Mengen von AOX („Adsorbierbare organische Halogenverbindungen“; Summenparameter für alle an Aktivkohle adsorbierbaren Chlor-, Brom- und Iodverbindungen unterschiedlichsten Gefährdungspotentials) und nahezu keine Trihalogenmethane (THM, Haloforme) gebildet. Auch eine Reaktion mit Ammoniak/Ammonium Stickstoffverbindungen, die zu den ungenügend desinfizierenden Chloraminen führt, unterbleibt mit Chlordioxid. Die Aktivität eines chemischen Desinfektionsmittels hängt von dem Kontakt zwischen dem Desinfektionsmittel und der Oberfläche des Mikroorganismusses ab. Gefolgt wird dieser Kontakt durch Reaktionen mit

Wäßrige Lösungen von Chlordioxid finden wegen ihrer konstant guten, keimabtötenden Wirkung, weite Verbreitung in der Getränkeindustrie. Im folgenden Beitrag werden die verschiedenen Herstellungsverfahren beschrieben und deren Wirtschaftlichkeit diskutiert.

der Oberfläche oder, nach Durchdringung der Zellmembran, mit den Zellinhaltsstoffen. Diese Reaktionen sind häufig oxidativer Natur, so daß ein hohes Redoxpotential in der Regel auf eine gute desinfizierende Wirkung schließen läßt. Im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid und Peressigsäure zeichnet sich Chlordioxid durch ein, in weiten Bereichen pH-unabhängiges, hohes Redoxpotential aus, das maßgeblich für die keimtötende Wirkung ist (2).

Anionen sind in der Regel schlechte Desinfektionsmittel, da sie eine Annäherung an die negativ geladene Zellmembran nicht zulassen.

■ Desinfektionswirkung von Chlordioxid

Die desinfizierende Wirkung von Chlordioxid ist hinlänglich bekannt. Der Einsatz dieses starken Oxidationsmittels wurde jedoch bisher zugunsten der Anwendung des Chlors nicht durchgeführt, da dieses preiswerter ist und nicht mittels einer mehr oder minder komplizierten Anlagentechnik hergestellt werden muß. Durch die Nebenreaktionsprodukte des Chlors in der Wasserdesinfektion, wie die Trihalogenmethane und

die Chloramine, damit verbunden durch eine höhere AOX-Belastung des Abwassers, wurde zusehends nach Alternativoxidationsmittel gesucht. Die Peressigsäure, die im Bereich der Flaschendesinfektion eingesetzt wird, muß, aufgrund ihres geringen Redoxpotentials, in weitaus höheren Konzentrationen zur Anwendung kommen als dies bei Chlordioxid der Fall ist. Die desinfizierende Wirkung ist bei Einsatz gleicher Mengen an Chlordioxid und Peressigsäure deutlich schlechter zu bewerten. Eine vergleichende Betrachtung des Chlordioxids soll daher in Folge mit dem zu substituierenden Produkt, der unterchlorigen Säure, durchgeführt werden.

Desinfektion im Vergleich zu Chlor

Die bessere Wirkung von Chlordioxid gegen Mikroorganismen im Vergleich zu Chlor wurde in vielen Versuchsreihen belegt (3, 4). Dies ist zurückzuführen auf die im Verhältnis zu unterchloriger Säure wesentlich bessere Lipidlöslichkeit des Chlordioxids, das somit in die Zellmembrane eindringen kann und sie oxidativ zerstört, nach Durchtritt durch die Zellmembrane ferner die Proteinsynthese im Mikroorganismus unterbricht (5).

Andererseits ist die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials, welches nach den Untersuchungen von Carlson und Häslebarth (2) als maßgeblich für die Desinfektion angesehen wird, bei der Desinfektion mit Chlor zu berücksichtigen. Im pH-Bereich zwischen 7 und 8 geht das Standardpotential der unterchlorigen Säure von 1,495 Volt in das Standardpotential des Hypochloritanions von 0,885 Volt über. Das Standardredoxpotential des Chlordioxids ist hingegen weitestgehend im pH-Bereich zwischen 6 und 9 pH unabhängig und beträgt 0,95 Volt.

■ Herstellung von Chlordioxid

Die Erzeugung von Chlordioxid, zur Anwendung als Desinfektionsmittel, erfolgt ausschließlich aus Natriumchlorit.

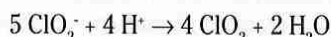
Dieser Ausgangsstoff ist seit 1940 in kommerziellem Maßstab verfügbar (6). Der Einsatz von Chlordioxid als Desinfektionsmit-

tel in der Trinkwasseraufbereitung wird erstmalig 1944 beschrieben (7). Da Chlordioxid aufgrund seines chemisch-physikalischen Verhaltens nicht als Fertigprodukt über den Handel bezogen werden kann, muß es an der Anwendungsstelle hergestellt werden und wird dann als wäßrige Lösung eingesetzt (8).

Hierfür haben sich bisher zwei Verfahren etabliert. Es sind dies das Chlorit-Säure-Verfahren und das Chlorit-Chlor-Verfahren.

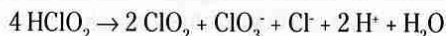
Das Chlorit-/Salzsäure-Verfahren

Beim Chlorit-/Salzsäure-Verfahren können bei stöchiometrischem Umsatz gemäß



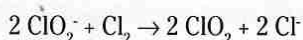
maximal 80% des eingesetzten Chlorits als Chlordioxid gewonnen werden. In der Praxis werden jedoch bei circa 300% Salzsäureüberschuß lediglich Ausbeuten von circa 68% – 70% bezogen auf das eingesetzte Chlorit erreicht (9).

Die resultierenden wäßrigen chlordinhaltigen Lösungen haben aufgrund des hohen Salzsäureüberschusses einen pH-Wert von < 0,5 und beinhalten in der Regel 3 – 4% Chlorat, einem lediglich bei 1000% Salzsäureüberschuß zu vermeidenden giftigen Nebenreaktionsprodukt der oben beschriebenen Disproportionierungsreaktion gemäß



Das Chlor-/Chlorit-Verfahren

Beim Chlor-/Chlorit-Verfahren können bei stöchiometrischem Umsatz 100% des eingesetzten Chlorits zu Chlordioxid umgesetzt werden.



In der Praxis wird mit einem circa 30%igen Chlorüberschuß gefahren, um die Alkalität der eingesetzten Chloritlösung und eventuell vorhandener Carbonathärte zu binden. Die resultierende wäßrige Chlordioxidlösung enthält circa 97% Chlordioxid bezogen auf das eingesetzte Chlorit und einen verbleibenden Chlorüberschuß von circa 10% bei einem pH-Wert von circa 3 (9).

Die chlorhaltige Chlordioxidlösung führt aufgrund ihres Chloranteils bei ihrer Verwendung wiederum zur Erzeugung von AOX-Verbindungen, die unerwünscht sind, wenn auch nicht in dem Umfang, wie dies der Fall wäre bei alleiniger Chlorung ohne Chlordioxidzusatz (10). Durch den überstöchiometrischen Chloreinsatz wird auch die Erzeugung von Chlorat aus Chlorit begünstigt.

Wirtschaftliche Aspekte beider Verfahren

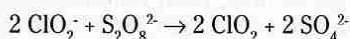
Beiden Verfahren gemeinsam ist, daß sie eine Anlagen- und Steuerungstechnik benötigen, die entsprechende Investitionskosten von mehr als 10 000 DM sowie entsprechende permanente Wartungs-, Instandhaltungs- und Betriebskosten erforderlich machen. Im Falle des Chlorit-/Salzsäureverfahrens ist noch der höhere Chloriteinsatz bei lediglich 68% Ausbeute an Chlordioxid bezogen auf Chlorit zu berücksichtigen.

Beide Verfahren arbeiten entweder mit konzentrierten Chlordioxidlösungen, die aufgrund ihres chemisch-physikalischen Verhaltens bei Luftkontakt zur Explosion neigen, oder mit entsprechenden Chlorungsanlagen. Die Kosten für das hierfür erhöhte Sicherheitsequipment (UVV-Chlorung) müssen gleichfalls berücksichtigt werden.

Im folgenden wird daher ein Verfahren beschrieben, das unter Verzicht auf jede Anlagentechnik, durch einfaches Vermischen von zwei lagerstabilen Komponenten, in einer „One Pot“-Reaktion eine wäßrige Chlordioxidlösung erzeugt. Diese kann dann sofort in CIP-Anlagen Verwendung finden.

Das Chlorit-/Persulfat-Verfahren

Beim Chlorit-/Persulfat-Verfahren können gemäß



100% des eingesetzten Chlorits zu Chlordioxid umgesetzt werden. Da es sich bei der Reaktion um einen radikalischen Mechanismus handelt, im Gegensatz zu den ionischen Bildungsmechanismen über die Cl_2O_2 -Zwischenstufe beim Chlor-/Chlorit-Verfahren, wird bei dieser Reaktionsweise kein Chlorat gebildet.

Um eine wäßrige Chlordioxidlösung auf diesem Wege zu erzeugen, wurde nunmehr ein Zweikomponentenprodukt entwickelt, das zum einen aus einer wäßrigen Chloritlösung besteht, die einen pH-Stabilisator zur Festlegung des optimalen, neutralen pH-Reaktionsbereiches enthält, zum anderen aus einem Feststoffgemisch, welches die für obige Gleichung erforderliche Menge Persulfationen beinhaltet und zusätzlich einen anorganischen Aktivator enthält, der die Alkalität der eingesetzten Chloritlösung bindet. Die Herstellung der Chlordioxidlösung erfolgt nun derart, daß man in das Gebinde mit der Flüssigkomponente lediglich die zuvor in Wasser aufgelöste Feststoffkomponente gibt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei Raumtempera-

tur steht dann eine circa 3 – 4 g/l chlordinhaltige Lösung bei einem pH-Wert von circa 7 zur Verfügung.

Das handelsübliche Gebinde mit der Flüssigkomponente, welches gleichzeitig der Reaktionsbehälter war, wird nunmehr lediglich an die Dosierpumpe angeschlossen, und die erzeugte wäßrige Chlordioxidlösung wird in die CIP-Anlage eingespeist.

Kostensituation

Die bereits von R. Strauch und K. v. Khreninger (1) erwähnten Vorteile des Einsatzes von Chlordioxid in CIP-Anlagen, lassen sich durch Einsatz des vorgestellten Zweikomponentensystems sehr kosteneffektiv nutzen, da alle Anlageninvestitionen für die Erzeugung von Chlordioxid wegfallen und die Einsparpotentiale bei Nachspülwässern und durch Kostenreduzierung über den verminderten Chemikalieneinsatz sofort zum Tragen kommen. Aufgrund des Wegfalls jedweder Anlagentechnik ist auch ein Ausfall der Erzeugung des Desinfektionsmittels ausgeschlossen, so daß jederzeit ein sicherer Betrieb der CIP-Anlage garantiert ist.

Literatur

1. Strauch, R., Khreninger, K.v.: Kontrollierte Oberflächendesinfektion mit Chlordioxid, Brauwelt 30, 1416, 1996;
2. Carlson, S., Hässelbarth, U.: Das Verhalten von Chlor und oxydierend wirkenden Chlorsubstitutionsverbindungen bei der Desinfektion von Wasser, Vom Wasser 35, 266, 1968;
3. Berg, J. D., Hoff, P. V. Roberts, J. C., Matin, A.: Disinfection Resistance of Legionella Pneumophila and Escherichia coli Grown in Continuous and Batch Culture, Water Chlorination 6, 603, 1987;
4. Harakeh, S.: The behavior of viruses on disinfection by chlorine dioxide and other disinfectants in effluent, FEMS Microbiology Letters 44, 335, 1987;
5. Dawson, M. W., Brown, T. J.: The effect of chlorine and chlorine dioxide on pathogenic free-living amoebae (PFLA) in simulated natural conditions: the presence of bacteria and organic matter, New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 21, 121, 1987;
6. Industrial and Engineering Chemistry 32, 7, 899, 1940;
7. Journal of Environmental Health 41, 1, 26, 1987;
8. Dosieranlagen für Chlordioxid, DVGW Merkblatt W 624;
9. Kaschke, W., Schulte, P.: Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid (ClO_2); Wasser + Boden 4, 231, 1990;
10. Miltner, R. J.: The Effect of Chlorine dioxide on Trihalomethanes in Drinking Water, M. S. Thesis, University of Cincinnati, August 1976. ■