

HYGIENE *Report*

- Claviceps spp. – die Mutterkornpilze
- Handhygiene
- Luftentkeimung

2 2015

Das Forum für Qualitätssicherung der Lebensmittel- und Getränkeindustrie

Wissen aus erster Hand Schulung gemäß VDI 2047 Blatt 2

VDI



Die neue VDI-Richtlinie 2047-2

»Sicherstellung des hygienegerechten Betriebs von Verdunstungskühlanlagen«

ist seit Januar 2015 in Kraft. Anlass für die neue Regelung: Eine Reihe von Infektionen mit Legionellen, teilweise mit tödlichem Ausgang.

Als Infektionsherde konnten jeweils Nasskühltürme ausgemacht werden. In Tröpfchen in der Abluft gelangten Legionellen in die Umgebung.

Buchen Sie jetzt Ihre Schulung und sichern Sie sich das nötige Wissen, um die VDI 2047 in Ihrem Betrieb sicher umzusetzen!

- Schulung durch zugelassenen Schulungspartner des VDI
- Wissen aus erster Hand
- Zielgerichtet und Praxisnah
- Schulungen für Einzelpersonen und Gruppen möglich
- Termine und Anmeldung unter www.dk-dox.de

Dr. Küke GmbH
Schaumburger Str. 11 · 30900 Wedemark
Telefon +49 (0) 5130 3766163
info@kueke.de · www.dk-dox.de



DR. KÜKE
THE CHLORINE DIOXIDE COMPANY

Der Einsatz von Chlordioxid in der Behandlung von Rückkühlwerken

Spätestens seit dem Legionellose-Ausbruch in Warstein im August/September 2013 mit 165 Erkrankten und drei Todesfällen ist jedem Betrieb, der Rückkühlwerke betreibt, klar, dass er ein besonderes Augenmerk auf die gewissenhafte Desinfektion seines Kühlturmwassers richten muss, um eine Umgebungskontamination mit humanpathogenen Mikroorganismen zu verhindern.



Abb.: Legionellen, stark vergrößert.

Die Entschließung des Bundesrates zur Notwendigkeit immissionsschutzrechtlicher Regelungen der Anforderungen an Errichtung und Betrieb von Verdunstungskühlanlagen vom 14.02.2014 (Drucksache 795/13 Beschluss) fordert die Bundesregierung auf, die Beachtung der technischen Empfehlungen rechtlich verbindlich zu machen. Das hierzu maßgebliche Regelwerk VDI 2047 Blatt 2 liegt seit Januar 2015 als Weißdruck vor, die gesetzliche Umsetzung kann nunmehr in 2015 erfolgen.

In der VDI-Richtlinie 2047 Blatt 2 „Rückkühlwerke: Sicherstellung des hygienegerechten Betriebs von Verdunstungskühlanlagen“ wird auf

den Einsatz oxidierender Biozide wie Chlordioxid eingegangen, die sich in der Behandlung des Kühlturmwassers bewährt haben. Alle Biozide müssen Ihre Eignung zur Bekämpfung von Legionellen durch einen entsprechenden Test nach DIN EN 13623 nachweisen.

Der Einsatz von oxidativ wirkenden Bioziden für die Abtötung von Mikroorganismen in Rückkühlwerken wird bereits seit langer Zeit praktiziert. In der Vergangenheit wurde oft das leicht zugängliche und sehr preiswerte Chlor verwendet, das aber zusehends durch Chlordioxid substituiert wird, da dieses wesentlich effektiver im Abbau von Biofilmen und in der Abtötung von Mi-

kroorganismen in Rückkühlwerkssystemen ist.

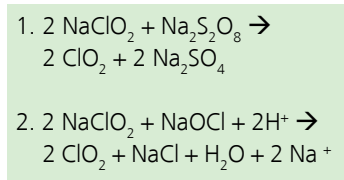
In Tabelle 1 ist ersichtlich, dass das Verhältnis der Einsatzmengen zwischen Chlor und Chlordioxid bei verschiedenen Einsatzgebieten von Rückkühlwerken zwischen 9 und 75 differiert. Eine erhebliche Einsparung von Chlor durch Substitution mit Chlordioxid und damit eine Minimierung von THM's und anderen AOX Verbindungen bei Einsatz von chlorfreien Chlordioxid [14] ist die Folge.

Durch den erheblich schnelleren Abbau von Biofilmen im Vergleich zu Chlor [2], werden die Biokorrosion und die damit verbundene

Zunahme der Rauigkeit der Werkstoffe minimiert.

Auch im Vergleich zu dem Einsatz von Chlor wird die Korrosion durch Ersatz durch Chlordioxid wesentlich minimiert (beschrieben 70 - 80 % Minderung der Korrosionsrate) [3]. Das in Lebensmittelbetrieben eingesetzte DK-DOX® Verfahren (Peroxodisulfat - Chlorit) zeichnet sich ferner unter den zur Verfügung stehenden Chlordioxidlösungen, die alle einen sauren pH Wert aufweisen, dadurch aus, dass es die geringste Metallkorrosion aufweist [4].

Bei Chlordioxid handelt es sich um ein Biozid, dass vor Ort hergestellt wird. Der am meist verwandte Eduktstoff ist hierbei das Natriumchlorit, dass durch folgende Reaktionen zu Chlordioxid oxidiert wird.



Welcher Herstellprozess zur Anwendung kommt richtet sich vor allem nach der Auswahl der Werkstoffe hinsichtlich der korrosionsrelevanten Parameter Chlorid und Sulfat.

Verfahren 1 beschreibt das bekannte [4] DK-DOX® Verfahren (geprüft nach DIN EN 13623) zur Herstellung von pH-neutralen, wenig korrosiven Chlordioxidlösungen.

Case History Summaries

| Type of plant | Circ Rate gpm | CL2 (lb/day) | ClO2 (lb/day) | Ratio (Cl ₂ /ClO ₂) |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|--|
| Ammonia plant | 14,500 | 160-300 | 5 | 32-60 |
| Ammonia plant | 80,000 | 1200 | 24 | 50 |
| Chemical plant | 20,000 | 107 | 4.6 | 23 |
| Petrochemical plant | 85,000 | 1000 | 19 | 53 |
| Refinery | 10,000 | 250 | 12 | 21 |
| Refinery | 30,000 | 500 | 13.5 | 37 |
| Refinery (once-through) | 170,000 | 4200 | 56 | 75 |
| Refinery (once trough) | 110,000 | 200 | 15 | 13 |
| Vegetable oil refinery | 12,000 | 200 | 22.5 | 9 |

Tabelle 1: Vergleich des Biozidverbrauchs bei unterschiedlichen Rückkühlwerken. [1]

Bei Verfahren 2 kommt eine Mischung aus Natriumhypochlorit (NaOCl) und Natriumchlorit (NaClO₂) zum Einsatz die den Handelsnamen DK-DOX® TEC 1000 (geprüft nach DIN EN 13623) trägt.

Zur Oxidation des Natriumchlorits zu Chlordioxid wird hierbei die unterchlorige Säure – HOCl – benötigt, die bei Eindosierung von DK-DOX® TEC 1000 in das Kühlwasser entsteht. Diese unterchlorige Säure kann im Anschluss „in situ“ mit dem dann gleichfalls im Kühlturmwater vorhandenen Natriumchlorit Chlordioxid bilden.

Während Verfahren 1(DK-DOX®) eine reine Chlordioxidlösung bereitstellt mit einem Chlordioxid Wirkstoffgehalt von 0,3 % (3 g ClO₂/l), enthält DK-DOX® TEC 1000 eine Vormischung zur in situ Herstellung von Chlordioxid nach Verfahren 2, die einen 30 - 40 mal höheren Wirkstoffgehalt vorhält. Durch die Anwesenheit von Chloridionen und freiem Chlor ist die Korrosionsrate von DK-DOX® TEC 1000 höher als die von DK-DOX®,

aber immer noch geringer als beim Einsatz von Halogenen oder Halogenabspaltern.

Vermeidung von Legionellen und anderen pathogenen Mikroorganismen im Rückkühlwerk

Legionellen vermehren sich im Kühlturmwater nicht sehr gut, da sie im Wettbewerb mit anderen Bakterien stehen und z. B. kein Antibiotikum erzeugen, das ihnen einen Wettbewerbsvorteil gegenüber anderen Bakterienspezies gibt. Legionellen wurden aber vermehrt in bakteriologischen und algenbürtigen Biofilmen gefunden. Auch z. B. in Amöben finden Legionellen eine Umgebung, die sie schützt und Möglichkeiten der Vermehrung gibt. Speziell zur Vermeidung von Legionellen und

auch anderen Mikroorganismen, muss das Einsatz Biozid folgende Bedingungen erfüllen:

1. Effektive Biofilmkontrolle und -beseitigung.
2. Effektive Algenvernichtung.
3. Effektive Abtötung von Protozoen. [4]

In [2] wird beschrieben, dass Chlordioxid das effektivste Mittel im Vergleich zu Chlor und UV-Licht darstellt, um Biofilme schnell aufzulösen. Eine Elution von Legionellen wird gleichfalls sicher verhindert.

Die wesentlich bessere Wirksamkeit von Chlordioxid gegenüber Chlor bei biozidresistenteren Legionellen, die nicht im Labor kultiviert wurden, wird in [5] beschrieben. Chlor durchdringt einen Biofilm nur sehr langsam, da es durch die Oxidation von Oberflächenfragmenten

selbst reduziert wird [6,7,8]. In Kühlturmwater, das einen hohen Nährstoffgehalt aufweist, kann dann der Biofilm schneller wachsen, als das er durch Chlor oder Brom abgebaut wird [9]. Auch Ozon, als sehr starkes Oxidationsmittel, wird vornehmlich an der Oberfläche des Biofilms verbraucht. Ein Eindringen in den Biofilm wird dadurch sehr erschwert [10].

Amöben weisen eine hohe Resistenz gegenüber Chlor und Chloraminen auf, nicht jedoch gegen Ozon und Chlordioxid.

Die Chlordioxidkonzentration richtet sich nach der Qualität des Zusatzwassers und der des Kreislaufwassers. Je geringer die Belastung des Wassers mit chlordioxidzehlenden Substanzen ist, desto geringer kann die zu dosierende Chlordioxidmenge pro Zeiteinheit werden. In [12] wird eine Dosierung von Chlordioxid/Chlor gefordert, die einen Überschuss von 0,5 - 1 mg/l im Rücklaufwater sicherstellt. Dies kann durch kontinuierliche Dosierung erfolgen. Die Dosierung von 1 Liter DK-DOX® auf 3000 - 6000 Liter Kühlwater stellt diese Dosierung sicher. Die Nachdosierung von DK-DOX® wird durch eine messwertabhängige Dosierung z.B. mit einer robusten, automatisierten DPD Messung sichergestellt.

Bei diskontinuierlicher Stoßdosierung soll der benannte Wertebereich innerhalb von 24 Stunden 4 Stunden aufrechterhalten werden. Dies geschieht durch die Dosierung von 10 - 25 ml DK-DOX® TEC 1000 je Kubikmeter Kühlwater. Bei sehr großen Rückkühlsystemen wird die Dosierung der Umwälzleistung angepasst. Ziel ist es immer, sowohl die planktonischen als auch die sessilen Mikroorganismen und damit den Biofilm abzubauen, um das Habitat der Legionellen zu zerstören.

| Ct. Estimates for Cryptosporidium parvum Oocyst | | | | |
|---|-------|------------------|----------|----------------|
| Ct value | Ozone | Chlorine Dioxide | Chlorine | Monochloramine |
| | 5-10 | 78 | 7200 | 7200 |

Tabelle 2: Ct Werte für verschiedene Biozide bei Desinfektion von Cryptosporidium parvum Oocyst [11].

Seit dem 01.01.2015 liegt der Weißdruck der VDI Richtlinie 2047-2 vor. Das im Januar 2014 erstellte Eckpunktepapier für eine Rechtsverordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verdunstungskühlanlagen, Nassabscheider und Naturzugkühltürme) des Bundesministeriums für Umwelt [15], nimmt an 13 Stellen direkt Bezug auf die VDI 2047-2. Unter Punkt 3.2 des Eckpunktepapiers wird die Sachkunde des Kühlturbetreibers verlangt:

„3.2 Anforderung an die Sachkunde von Betreibern: Der Betreiber oder sonstige Inhaber hat sicher zu stellen, dass der Betrieb nur von ausreichend qualifiziertem, geschultem Personal, insbesondere entsprechend nach VDI 2047 Bl.2 oder gleichwertig Standards, durchgeführt wird.“

Diese Sachkunde wird durch eine Schulung bei einem VDI Schulungspartner erworben und kann gegenüber der Behörde durch ein nach einer entsprechenden Schulung erworbenes Zertifikat nachgewiesen werden.

Die Dr. Küke GmbH ist Schulungspartner des VDI. Unter www.dk-dox.de Punkt Service Schulung VDI 2047 finden Sie die Schulungstermine und die zu vermittelnden Schulungsinhalte.

Zusammenfassung

Zur Verminderung der THM/AOX Belastung, zum effektiven Abbau von Biofilmen und planktonischer Bakterien, sowie zur Zerstörung von Algen kann DK-DOX® Chlordioxid oder das Produkt DK-DOX® TEC 1000 zur in situ Herstellung von Chlordioxid verwendet werden.

Es zeichnet sich durch seine pH-Wert unabhängige Wirkung aus und baut Biofilme in Rückkühlwerken wesentlich schneller ab als bei Einsatz von Ozon oder Halogenen. Dadurch erfolgt gleichzeitig eine Minimierung der Biokorrosion im Rückkühlwerk. THM Bildung fin-

Literatur

- [1] Sussmann, S.; Ward, W.J.; „Microbiological Control with Chlorine Dioxide Helps Save Energy“; Materials Performance; 16 (7) [1977] S. 27.
- [2] Gebel, J., Otte, A., Exner, M.; „Wirksamkeit von Chlor, Chlordioxid und UVC gegenüber Biofilmen im Silikonschlauchmodell“; Umweltmed. Forsch. Prax. 9 (4) [2004] S. 219.
- [3] Marckini, S.; „Chlorine Dioxide Reduces Corrosion Rates“; Water Technology, December 1997, S. 57-63.
- [4] Küke, M.; Frickmann, T.; Küke, F.: „Chlordioxidlösungen in der Getränkeindustrie“, BRAUWELT, Nr. 43, 2014, S. 1268-1271.
- [5] Miller, J., Simpson, G.; „Chemical Control of Legionella“; Association of water technologies Annual Meeting, Palm Springs, CA, 26. – 30.10.1999.
- [6] Berg, J., Hoff, J., Roberts, P., Matin, A.; „Growth of Legionella pneumophila in Continuous Culture and its Sensitivity to Inactivation by Chlorine Dioxide“; Legionella; Herausgeber Thornsberry, C. u.a.; American Society of Microbiology, Washington DC, 1984.
- [7] Chen, X., Stewart, P.; „Chlorine Penetration into Artificial Biofilm is Limited by a Reaction – Diffusion Interaction.“; Environmental Science & Technology, 30(6)[1996] S. 2078.
- [8] de Beer, D., Srinivasan, D., Stewart, P.; „Direct Measurement of Chlorine Penetration into Biofilms during Disinfection.“; Applied and Environmental Microbiology, 60 (12) [1994] S.4339.
- [9] Xu, X., Stewart, P., Chen, X.; „Transport Limitation of Chlorine Disinfection of Pseudomonas Aeruginosa Entrapped in Alginate Beds“; Biotechnology and Bioengineering, 49 [1996] S.93.
- [10] Trulear, M., Wiatr, C.; „Recent Advances in Halogen Based Biocontrol“, Technical Paper No.19, Corrosion 88, 21. – 25.03.1988 St. Louis, MO.
- [11] Costerton, J., Camper, A., Stewart, P., Zeller, N., Dirckx, M.; „The Problem: Not just Bacteria – Bacterial Biofilms“; The Analyst, Summer, 18 [1999].
- [12] Korich, D., Mead, J., Madore, M., Sinclair, N., Sterling, C.; „Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Chlorine and Monochloramine on Cryptosporidium parvum Oocyst Viability“; Applied and Environmental Microbiology, 56 [1990] S. 1423.
- [13] „Legionnaires’ disease; The control of legionella bacteria in water systems“; Approved Code of Practice and Guidance; Health and Safety Commission and Executive, 3rd edition 2000, S. 28.
- [14] Technische Regel – Arbeitsblatt DVGW W296; „Trihalogenmethanbildung – Vermindern, Vermeiden und Ermittlung des Bildungspotenzials“
- [15] http://www.ihk-koblenz.de/blob/koihk24/innovation/downloads/1479308/1dac9081693dfba4bc66baa0f2ef1a4b/BMUB_Eckpunktepapier_Legionellen_Stand_16_01_14-data.pdf
- [16] <http://www.dk-dox.de>

det bei dem Einsatz von Chlordioxid fast nicht statt [14]. Die Korrosivität von Chlordioxid ist im Verhältnis zu freien Halogenen wesentlich geringer. Im Verhältnis zu Chlor werden je nach Wasserbeschaffenheit lediglich 1/9 bis 1/75 des zuvor verbrauchten Chlors an Chlordioxid benötigt. Das Erreichen eines Überschusses von 0,5 - 1 mg/l Chlordioxid in einer Zeitspanne und Dosierung, die der Qualität des Zusatzwassers und des Kreislaufwassers entspricht, führt zu einer starken Reduzierung

von Legionellen und anderen Mikroorganismen. Die Chlordioxidkonzentration ist kontinuierlich bzw. bei diskontinuierlicher Stoßdosierung durch DPD Analytik oder den Einsatz von Teststäbchen zu überwachen. In nährstoffarmen Wässern kann Chlordioxid in geringeren in nährstoffreichen Wässern in höheren Konzentrationen eingesetzt werden. Die Dosierung ist so vorzunehmen, dass der Biofilm schneller abgebaut wird als das er nachwachsen kann.

Die Dr. Küke GmbH bietet als Schulungspartner des VDI die notwendige Schulung zum Erwerb des Zertifikats nach VDI 2047-2 an. [16]

Dr. Küke GmbH
Schaumburger Straße 11
D-30900 Wedemark
www.kueke.de