

BRAUWELT

WOCHENZEITSCHRIFT FÜR DAS GETRÄNKEWESEN

7/15 | 12. Februar | 155. JAHRGANG | NÜRNBERG | www.brauwelt.de

SONDERDRUCK



Einsatz von Chlordioxid in Rückkühlwerken



**THE
CHLORINE DIOXIDE
COMPANY**

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

Einsatz von Chlordioxid in Rückkühlwerken

UNSICHTBARE GEFAHR | 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.

DER ENTSCHLUSS DES BUNDES-RATES zur Notwendigkeit immissionsrechtlicher Regelungen der Anforderungen an Errichtung und Betrieb von Verdunstungskühlanlagen vom 14. Januar 2014 (Drucksache 795/13 Beschluss) fordert die Bundesregierung auf, die Beachtung der technischen Empfehlungen rechtlich verbindlich zu machen. Das hierzu maßgebliche Regelwerk VDI (Verein Deutscher Ingenieure e.V.) 2047 Blatt 2 liegt seit Januar 2015 als Weißdruck vor, die gesetzliche Umsetzung kann nunmehr 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 verwandt, das aber zusehends durch Chlordioxid substituiert wird, da dieses wesentlich effektiver im Abbau von Biofilmen und in der Abtötung von Mikroorganismen in Rückkühlwerksystemen ist.

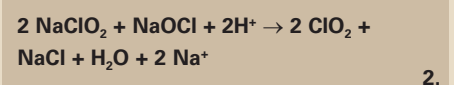
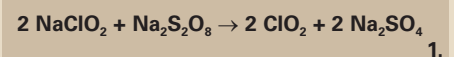
Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass das Verhältnis der Einsatzmengen zwischen Chlor und Chlordioxid bei verschiedenen Einsatzgebieten von Rückkühlwerken zwischen 9 und 75 differiert. Eine erhebliche Einsparung von Chlor durch Substitution mit Chlordioxid und damit eine Minimierung von Trihalogenmethanen (THM) und anderen adsorbierbaren organisch-gebundenen Halogenen (AOX) 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]. Hier sei besonders das in Lebensmittelbetrieben eingesetzte Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren erwähnt, das unter den zur Verfügung stehenden Chlordioxidlösungen, die alle einen sauren pH-Wert aufweisen, die geringste Metallkorrosion zeigt [4].

Bei Chlordioxid handelt es sich um ein Biozid, das vor Ort hergestellt wird. Der am meist verwandte Eduktstoff ist hierbei das

Natriumchlorit, das 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 schon in BRAUWELT Nr. 43, 2014, Seite 1268-1271 [4] vorgestellte Verfahren (geprüft nach DIN EN 13623) zur Herstellung von pH-neutralen, wenig korrosiven Chlordioxidlösungen.

Bei Verfahren 2 kommt eine Mischung aus Natriumhypochlorit (NaOCl) und Natriumchlorit (NaClO₂) zum Einsatz (geprüft nach DIN EN 13623).

Zur Oxidation des Natriumchlorits zu Chlordioxid wird hierbei die unterchlorige Säure (HOCl) benötigt, die bei Eindosierung der nach Verfahren 2 hergestellten Lösung in das Kühlwasser entsteht. Diese unterchlorige Säure kann im Anschluss „in situ“ mit dem dann gleichfalls im Kühlturmwasser vorhandenen Natriumchlorit Chlordioxid bilden.

Während Verfahren 1 eine reine Chlordioxidlösung mit einem Chlordioxid Wirkstoffgehalt von 0,3 Prozent (3 g ClO₂/l) bereitstellt, enthält die Lösung aus Verfahren 2 eine Vormischung zur in situ Herstellung von Chlordioxid, die einen 30 bis 40-mal höheren Wirkstoffgehalt vorhält. Durch die Anwesenheit von Chlorid-Ionen und freiem Chlor ist die Korrosionsrate von Verfahren 2 höher als die von Verfahren 1, aber immer noch geringer als beim Einsatz von Halogenen oder Halogenabspaltern.

■ Mikrobiologische Sicherheit

Legionellen vermehren sich im Kühlturmwasser nicht sehr gut, da sie im Wettbewerb

mit anderen Bakterien stehen und z. B. kein Antibiotikum erzeugen, das ihnen einen Wettbewerbsvorteil gegenüber anderen Bakterienspezies geben würde. 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 eingesetzte Biozid folgende Bedingungen erfüllen:

1. Effektive Biofilmmkontrolle 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. Ein Herauslösen 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 Kühlturmwasser, das einen hohen Nährstoffgehalt aufweist, kann dann der Biofilm schneller wachsen, als 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 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 chlordioxidzehrenden Substanzen ist, desto geringer kann die zu dosierende Chlordioxidmenge pro Zeiteinheit ausfallen. In [12] wird eine Dosierung von Chlordioxid/Chlor gefordert, die einen Überschuss von 0,5-1 mg/l im Rücklaufwasser sicherstellt. Dies kann durch kontinuierliche Dosierung erfolgen. Die Dosierung von einem Liter Chlordioxidlösung (entsprechend Verfahren 1 hergestellt) auf 3000-6000 Liter Kühlwasser stellt diese Dosierung sicher. Die Nachdosierung von Chlordioxid kann durch eine messwertabhängige Dosierung z. B. mit einer robusten, automatisierten

VERGLEICH DES BIOZIDVERBRAUCHS BEI UNTERSCHIEDLICHEN RÜCKKÜHLWERKEN [1]

Type of plant	Circ Rate gpm	Cl ₂ (lb/day)	ClO ₂ (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
Power plant (once-through)	110,000	200	15	13
Vegetable oil refinery	12,000	200	22.5	9

Tab. 1

CT-WERTE FÜR VERSCHIEDENE BIOZIDE BEI DESINFEKTION VON CRYPTOSPORIDIUM PARVUM OOCYST [11]

Ct value	Ozone	Chlorine Dioxide	Chlorine	Monochloramine
	5 - 10	78	7200	7200

Tab. 2

DPD-Messung sichergestellt werden. Bei diskontinuierlicher Stoßdosierung soll der benannte Wertebereich innerhalb von 24 Stunden für vier Stunden aufrechterhalten werden. Dies geschieht durch die Dosierung von 10-25 ml nach Verfahren 2 hergestellter Chlordioxidlösung je Kubikmeter Kühlwasser. 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.

Zusammenfassung

Zur Verminderung der THM/AOX-Belastung, zum effektiven Abbau von Biofilmen und planktonischer Bakterien sowie zur Zerstörung von Algen kann Verfahren 1 oder das Verfahren 2 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 Rück-

kühlwerk. THM-Bildung findet 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 er nachwachsen kann. ■

Literatur

1. Sussmann, S.; Ward, W. J.; „Microbiological Control with Chlorine Dioxide Helps Save Energy“, Materials Perfor-

- mance, 16 (7), NACE International, Houston/US, 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), Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH, Heidelberg, 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), ACS Publications, Washington DC, 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), ASM Press, Washington DC, 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, Wiley, Hoboken/US, 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, RSC, 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, ASM Press, Washington DC, 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 – AB DVGW W296; „Trihalogenmethanbildung – Vermindern, Vermeiden und Ermittlung des Bildungspotenzials“, DVGW e.V., Bonn.