

# Chlordioxidherstellung in der Schönramer Landbrauerei

**NEUES VERFAHREN** | „Qualität kennt keine Kompromisse“ – mit dieser Philosophie zählt die Private Landbrauerei Schönram, im oberbayerischen Landkreis Traunstein gelegen, bereits seit vielen Jahren zu den bekanntesten mittelständischen Privatbrauereien in Deutschland. So ist es nur konsequent, dass im Zuge der Neu- und Umbaumaßnahmen auch im Bereich der Betriebswasser-Desinfektion auf innovative Technologien gesetzt wurde.

**ZUR DESINFEKTION** von Brauch- und Trinkwasser in der Getränke- und Lebensmittelindustrie haben sich mehrere Systeme etabliert. Bei der Auswahl eines Verfahrens wird hauptsächlich darauf geachtet, ob dieses gemäß Trinkwasserverordnung verwendet werden darf, um die Aufarbeitung von Frischwasser und dessen Einsatz zu gewährleisten. Hier kann der Kunde zwischen mehreren Verfahren wählen, die alle Vor- und Nachteile haben (siehe Tabelle 1). Maßgeblich werden hierbei, neben den Investitions- und Unterhaltskosten, die folgenden Punkte berücksichtigt:

- Korrosion und damit Anlagensicherheit;
- Nebenprodukte und damit Rückstandsproblematik;

- mikrobiologische Wirksamkeit und damit Produktsicherheit;
- benötigter Aufwand (Anlagenbau, Bereitstellung, etc.);
- Sicherheit des Systems.

Chlordioxid, Summenformel  $\text{ClO}_2$ , ist eine chemische Verbindung der mit sehr starken oxidativen Eigenschaften (siehe

Formel 1) und einem breiten mikrobiologischen Wirkungsspektrum bei geringer Einsatzkonzentration. Gemäß Trinkwasserverordnung darf es neben anderen zugelassenen Methoden als Desinfektionsmittel zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, sofern es nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren erzeugt wird. Der Neustädter Reinigungs- und Desinfektionsmittelhersteller Asiral hat in den vergangenen Jahren Chlordioxid als Biozid favorisiert und in den Markt eingebracht. Dabei konnte die notwendige Erzeugung von Chlordioxid über Anlagentechnik im Hinblick auf die Vermeidung von Nebenprodukten stetig weiterentwickelt werden. Ausgehend vom klassischen Verfahren wurde nach Ersatz von Salzsäure durch andere anorganische Säuren im Asiral DS-Verfahren der Chlorid-Eintrag verringert. Mit dem neuen Aufreini-

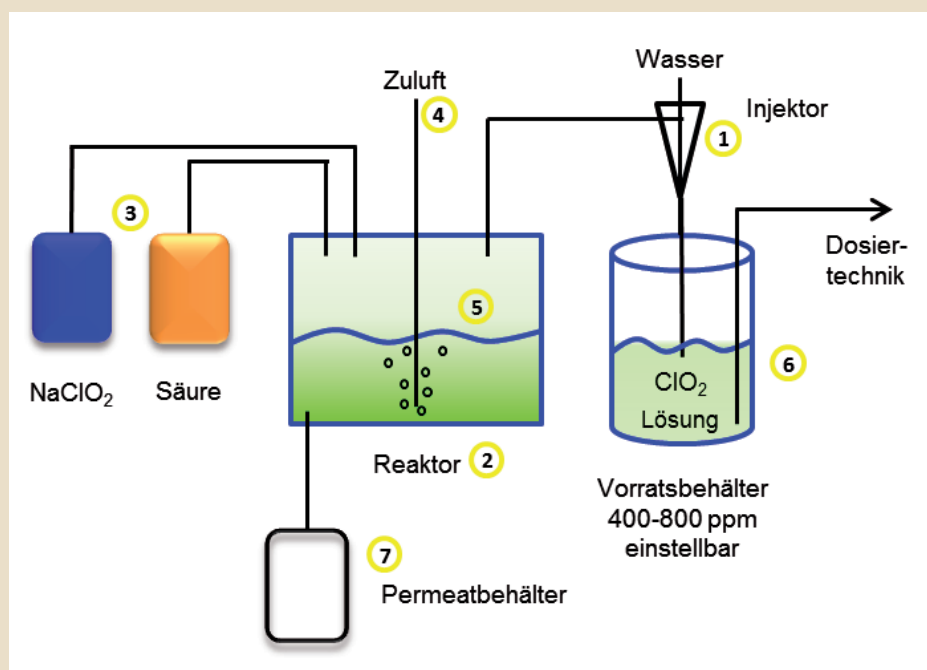
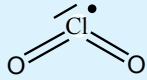


Abb.1 Chlordioxidanlage nach dem Funktionsprinzip des DS Pure-Verfahrens

**Autoren:** Claus Baden, Asiral GmbH & Co. KG, Neustadt/Weinstraße; Peter Boos, Braumeister Private Landbrauerei Schönram GmbH & Co. KG, Petting/Schönram; Dr. Georg Stapf, Asiral Industriereiniger GmbH, Neustadt/Weinstraße

gungsverfahren DS Pure kann reines Chlordioxid, erzeugt nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren, eingesetzt werden.



Formel 1

### Das Salzsäure-Chlorit-Verfahren

Im Herstellungsprozess von Chlordioxid nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren wird Natriumchlorit mit Salzsäure im Überschuss zur Reaktion gebracht, wobei neben Chlordioxid noch Natriumchlorid als Nebenprodukt entsteht (siehe Formel 2).



Formel 2

Ein Überschuss an verwendeter Säure stellt die vollständige Umsetzung sicher und verringert die Reaktionszeit. Als Nebenprodukte werden dabei weitere anorganische Verbindungen gebildet. Dabei handelt es sich in erster Linie um:

- Chlorate;
- Chlorite;
- Perchlorate;
- Chloride.

Grund hierfür ist ein schon während der Erzeugung stattfindender Redoxprozess von Chlordioxid und ein nicht zu vernachlässigender Einfluss der Reaktionsparameter auf die Bildung von Nebenprodukten. Im klassischen Verfahren werden diese mit in das jeweilige System eindosiert. Negative Eigenschaft dieser Nebenprodukte ist in erster Linie das Korrosionspotential. In Bezug auf Chlorate und Perchlorate findet zudem gerade eine Diskussion über Inhaltsstoffe in der Lebensmittelindustrie (Rückstandsproblematik) statt. Diese hat zur Folge, dass der Einsatz bisheriger Desinfektionsmittel auf den Prüfstand gestellt und anhand behördlich noch festzulegender Grenzwerte eventuell neu bewertet werden muss.

### Das DS Pure-Verfahren

Das Verfahren basiert auf der klassischen Herstellung von Chlordioxid, also auf der Reaktion von Natriumchlorit mit Salzsäure. Um die zuvor beschriebenen Einsatzbeschränkungen zu vermeiden bzw. vollständig zu beseitigen, entwickelte Asiral das DS Pure-Verfahren. Durch einen in der Erzeugungsanlage integrierten Reinigungsschritt (siehe Abb. 1) werden sämtliche unerwünschten Inhaltsstoffe einer

$\text{ClO}_2$ -Lösung entfernt. Dazu zählen neben den enthaltenen Chloriden der Säure auch Chlorat und Perchlorat. Über einen Injektor (1) wird im Reaktor (2) ein Vakuum erzeugt, das sowohl die Rohstoffe der Chlordioxidsynthese (3) ansaugt als auch Luft als Trägermedium (4) durch die Reaktionslösung zieht. Das im Reaktor gebildete Chlordioxid (5) wird direkt nach Entstehung durch den Luftstrom mitgerissen und im Antriebswasser des Injektors wieder gelöst. Dabei werden alle nichtflüchtigen Bestandteile (Reaktionsnebenprodukte wie Chlorid, Chlorit, Chlorat, Perchlorat) und die im Überschuss vorliegende Säure abgetrennt. Die reine, verdünnte Chlordioxidlösung wird in einem Vorratsbehälter (6) aufgefangen und von dort in

die verschiedenen Prozesse des Kunden dosiert. Die ausgegaste Lösung wird in einem getrennten Behälter (7) gesammelt.

Durch die Reinigung enthält die Vorratslösung nur reines, gelöstes Chlordioxidgas, so dass nur der tatsächlich biozidwirksame Bestandteil dosiert wird. Anhand chemischer Parameter wird dies besonders gut verdeutlicht, da hier die salzartigen Nebenprodukte (Chlorate, Perchlorate, Chloride, etc.) den Leitwert beeinflussen und erhöhen. Die durch das Asiral DS Pure-Verfahren erzeugte Chlordioxidlösung hat einen neutralen pH-Wert und einen Leitwert, der im Bereich des beaufschlagten Wassers liegt (siehe Tabelle 2). Die Werte des klassischen Verfahrens sind im Vergleich dazu stark erhöht, woraus der hohe Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten ersichtlich wird. Die Vorteile des DS Pure-Verfahrens auf einen Blick:

- reines Chlordioxidgas in Wasser gelöst;
- korrosionsfreie Desinfektion – frei von Säure, Natriumchlorit, Chloriden und Chloraten;
- Trinkwasser zugelassen (Salzsäure-Chlorit-Verfahren);
- unerwünschte Nebenprodukte, die nach allen anderen Verfahren direkt mit ins Trinkwasser gelangen würden, werden abgetrennt;
- Reduktion der Chemie auf den wirksamen Bestandteil;
- geringste Einsatzkonzentrationen;
- lückenloses Wirkungsspektrum;
- im Vergleich zu Chlor und Brom sehr geringe AOX-Bildung;
- keine Einsatzbeschränkung durch Korrosionsfreiheit gegen Edelstahl;



Abb. 2 Chlordioxidanlage in der Landbrauerei Schönram

- zentrale Desinfektionsanlage für alle Chlordioxidanwendungen.

### Anwendung in Schönram

Bereits im Jahre 2013 entschieden sich die verantwortlichen Braumeister in Schönram, Eric Toft und Peter Boos, für die Betriebswasser-Desinfektion mit dem Asiral DS-Verfahren – damals noch nach dem klassischen Verfahren. Im Zuge der nun geplanten Neubaumaßnahmen im Bereich der Flaschenabfüllung, war schnell klar, dass auch in diesem Bereich die Produktsicherheit durch Chlordioxid-Anwendungen gewährleistet und dabei das neue DS Pure-Verfahren eingesetzt werden sollte. Folgende Chlordioxid-Anwendungen sollten daher umgesetzt werden:

- Desinfektion der Kaltwasserzone in der FRM;
- Betriebswasser-Desinfektion im Bereich Flaschenabfüllung;
- Bandschmierung (optional);
- Füllerschwallung (optional);
- CIP-Anlage (optional).

Die im Herstellungsprozess gewonnene  $\text{ClO}_2$ -Stammlösung wird mittels Dosierpumpen direkt aus dem Vorlagebehälter in die entsprechenden Prozesse dosiert. Die Ansteuerung der Dosierpumpe für die  $\text{ClO}_2$ -Dosage in der Kaltwasserzone erfolgt über eine in der FRM integrierte  $\text{ClO}_2$ -Messung. Somit kann ein konstanter  $\text{ClO}_2$ -Gehalt von 0,5-0,8 ppm gewährleistet werden. Im Bereich der Frischwasser-Desinfektion erfolgt die Ansteuerung über einen Kontaktwas-

**GEGENÜBERSTELLUNG NACH TRINKWASSERVERORDNUNG ZUGELASSENER DESINFEKTIONSMITTEL**

Wirkstoff	Vorteile	Nachteile
Natriumhypochlorit	<ul style="list-style-type: none"> <li>– fertige Lösung (10-13%)</li> <li>– technisch einfach einsetzbar</li> <li>– gute Desinfektionswirkung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– schlechte Lagerstabilität</li> <li>– keine frische Lösung, durch Lagerung steigt Chloratgehalt stark an</li> <li>– enthält frisch hergestellt bereits bis 0,7 % Chlorat und bis 0,2 % Bromat</li> <li>– hohe Chloridgehalte und damit Korrosionsgefahr</li> <li>– Bildung von AOX durch Chlorierung</li> <li>– Wirkung pH-Wert-abhängig</li> <li>– Bildung von Chlorphenolen ist möglich</li> <li>– Arbeitssicherheit (Kontakt mit Säure setzt Chlorgas frei)</li> </ul>
Natriumhypochlorit über Elektrolyse von NaCl	<ul style="list-style-type: none"> <li>– frische Lösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– teure Anlagentechnik notwendig</li> <li>– angelegte Spannung ermöglicht keine selektive Oxidation</li> <li>– undefinierte Mischung an Radikalen, Hypochlorit und Chlorat</li> <li>– sehr hohe Chloridgehalte und damit Korrosionsgefahr</li> <li>– Bildung von AOX durch Chlorierung</li> <li>– Wirkung pH-Wert-abhängig</li> </ul>
Chlorgas	<ul style="list-style-type: none"> <li>– in großem Maßstab günstigstes Desinfektionsmittel</li> <li>– gute Wirkung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– enormer Aufwand an Anlagentechnik</li> <li>– hohe Vorgaben für Chlorgas/Chlorierungsanlagen bezüglich Arbeitssicherheit</li> <li>– Chlorierung, AOX-Bildung und Korrosionsgefahr</li> </ul>
UV-Bestrahlung	<ul style="list-style-type: none"> <li>– gute lokale Wirkung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– desinfiziert nur am Ort der Bestrahlung, das restliche System ist ungeschützt</li> </ul>
Ozon	<ul style="list-style-type: none"> <li>– gute Desinfektionswirkung</li> <li>– Wirkmechanismus Oxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– muss frisch erzeugt werden, Anlagentechnik notwendig</li> <li>– schlechte Löslichkeit in Wasser, nur wenige Milligramm möglich</li> <li>– Ozon zerfällt in Wasser, keine Depotwirkung</li> <li>– oxidiert Bromide</li> <li>– erzeugt als Oxidationsnebenprodukte Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren</li> </ul>
Chlordioxid klassisch erzeugt (Salzsäure-Chlorit-Verfahren)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– in kleinsten Mengen wirksames Biozid</li> <li>– keine Wirkungslücken</li> <li>– Wirkmechanismus Oxidation, keine Chlorierung</li> <li>– deutlich geringere Bildung von AOX</li> <li>– keine Chloraminbildung</li> <li>– Chlordioxid baut Chlorphenole ab</li> <li>– baut Biofilme besonders gut ab</li> <li>– kann bei Einhaltung der Grenzwerte auch im Trinkwasserbereich zum Nachspülen verwendet werden und verhindert Rekontamination</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– schlechte Lagerstabilität, muss frisch erzeugt werden</li> <li>– Anlagentechnik notwendig</li> <li>– enthält Säureüberschuss aus Herstellung</li> <li>– hohe Chloridgehalte und damit Korrosionsgefahr</li> <li>– Arbeitssicherheit (Kontakt Natriumchlorit mit Säure setzt Chlordioxid frei)</li> </ul>
Chlordioxid nach dem DS Pure-Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>– wie Chlordioxid nach dem klassischen Verfahren</li> <li>– nochmals deutlich geringere Bildung von AOX</li> <li>– neutrale Desinfektionslösung, da Abtrennung von Säure</li> <li>– vielseitig einsetzbar auch in hohen Konzentrationen ohne Korrosionsgefahr</li> <li>– reine Lösung, dosiert wird ausschließlich der biozid wirkende Bestandteil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– schlechte Lagerstabilität, muss frisch erzeugt werden</li> <li>– Anlagentechnik notwendig</li> <li>– Arbeitssicherheit (Kontakt Natriumchlorit mit Säure setzt Chlordioxid frei)</li> </ul>

Tab. 1

serzähler. Optional können weitere Anwendungsbereiche jederzeit hinzugefügt werden.

Mit Inbetriebnahme des DS Pure-Verfahrens konnten alle Vorgaben der Brauerei Schönram hinsichtlich minimalster Korrosion, mikrobiologischer Wirksamkeit, Anlagensicherheit, einfacher Handhabung, Rückstandsproblematik, Produktsicherheit sowie Anforderung an den neuesten Stand der Technik erfüllt werden. Dies wurde gerade durch die mikrobiologischen Ergebnisse verdeutlicht.

### ■ Für die Zukunft gewappnet

Durch den Einsatz des Asiral DS Pure-Verfahrens steht dem Kunden ein gemäß Trinkwasserverordnung zugelassenes Verfahren zur Trinkwasserdesinfektion zur Verfügung, welches die Einsatzbeschränkungen des klassischen Verfahrens in puncto Korrosionsrisiko und Nebenprodukte (Rückstandsproblematik) ausschließt. Gleichzeitig wird die Minimierung der eingesetzten Chemikalien bei voller Wirksamkeit ermöglicht; die Gefahr der Einschleppung möglicher Rückstände gesundheitsschädlicher Chemikalien wie Chlorate und Perchlorate

VERGLEICH CHEMISCHER PARAMETER		
(Werte abhängig von der Qualität des Betriebswassers)		
Leitwertvergleich	Leitwert	pH
Leitungswasser	280 $\mu$ S	ca. 7,0
DS Pure-Chlordioxidlösung	246 $\mu$ S (500 mg/l $\text{ClO}_2$ )	6,8
Klassischer Chlordioxidreaktor	16 mS (1000 mg/l $\text{ClO}_2$ )	< 1,0

Tab. 2

wird reduziert. Diese nachhaltige Desinfektion erhöht die Lebensmittelsicherheit und trägt entscheidend zum Verbraucherschutz bei.

Insbesondere bei der immer wieder auftretenden Diskussion über geeignete Desinfektionsmittel beziehungsweise über negative Einflüsse und Gefahren, die von Desinfektionsmitteln ausgehen, bietet das DS Pure-Verfahren eine Alternative. Auch der aktuellen Problematik von Chlorat- und Perchlorat-Rückständen in der Lebensmittelindustrie, bisher in der Getränkein-

dustrie noch nicht relevant, kann mit diesem Verfahren entgegengewirkt werden. Die nachweisliche Reinheit des im DS Pure-Verfahren erzeugten Chlordioxids ermöglicht dessen Einsatz in bisher – aufgrund des Korrosionsrisikos – kaum genutzten Bereichen, wie beispielsweise der CIP-Reinigung oder der Flaschenreinigungsmaschine.

Als zusätzliche Perspektive untersucht Asiral den Nutzen eines kombinierten sauren Produktes mit einer reinen  $\text{ClO}_2$ -Lösung für saure Einphasenreinigung mit Desinfektion. ■

### ■ Literatur

1. Gordon, G. et al.: „The Chemistry of Chlorine Dioxide“, in: Progress in Inorganic Chemistry, Nr. 15, 1972, S. 201-286.
2. Gates, D. J. et al.: „The Chlorine Dioxide Handbook 2“, 1998.
3. Kramer, A.; Assadian, O. et al.: „Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Antiseptik und Konservierung“, Georg Thieme Verlag, 2008, S. 732-733.
4. Wiberg, E.; Holleman, A.: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, 101. Auflage, 1995, S. 492 ff.